



**Új, vízoldható Ru(II)-foszfin komplexek előállítása és
katalitikus alkalmazása**

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Horváth Henrietta

**Synthesis and catalytic properties of new water-soluble
Ru(II)-phosphine complexes**

PhD thesis

Henrietta Horváth

Debreceni Egyetem
Természettudományi Kar
Debrecen, 2006

Bevezetés

A fémorganikus kémiában gyakran alkalmaznak nedvességre érzékeny reagenseket, így a szigorúan vízmentes közeg szükségessége a fémorganikus folyamatokban sokáig megdönthetetlen tételnek tűnt. Az általánosan használt klórozott szénhidrogének, aromás oldószerek azonban illékonyaságuk és toxikusságuk révén szennyezik a környezetet, ezért ezeknek környezetbarát oldószerre való kicserélése egyre sürgetőbb.

Az oldószerek elhagyása lenne a legüdvözítőbb, de ez az út gyakran nem járható. Mind többen használnak viszont un. „zöld” oldószereket, melyek közül kiemelkedő jelentőségűek a víz, a szuperkritikus CO_2 (scCO_2) és az ionos folyadékok.

A víz környezetbarát, olcsó, egészségre ártalmatlan, nem gyúlékony és nagy mennyiségben jelen van. Számos, biológiai szempontból is jelentős szubsztrátum (pl. szénhidrátok) reakciói pedig szinte kizárólag ebben a közegben játszódnak le.

Napjainkban gyakran használják a vizet az un. kétfázisú reakciókban, mert egyáltalán nem vagy csak kis mértékben elegyedik a legtöbb szerves oldószerrel. Ez utóbbiban oldott szubsztrátum és a vizes fázisban jelenlevő katalizátor reakciója intenzív keverés révén valósul meg. Ennek megállítása után a vizes fázisban oldott katalizátor könnyen elválasztható a terméket tartalmazó szerves fázistól, és újabb reakcióban ismételten felhasználható.

A szerves oldószerekben hatékony katalizátorok szinte mindegyikének előállították a vízzoldható analógját (gyakran többfélét is a különbözőképpen módosított foszfinok alkalmazásával). Ezek közül a Ru-komplexek általában úgy készülnek, hogy RuCl_3 -t a megfelelő vízzoldható foszfínnal reagáltatják.

Munkám egyik célja az volt, hogy egyéb Ru-források alkalmazhatóságát vizsgáljam. Azokra a kérdésekre kerestem a választ, hogy a könnyen előállítható, aromás vegyületet (arén) tartalmazó Ru-dimer $[\{\text{RuCl}_2(\text{arén})\}_2]$ ill. ciklooktadiénnel (cod) képzett polimer $[\{\text{RuCl}(\text{cod})\}_n]$ ismert foszfinokkal való reakcióiban képződnek-e vízzoldható vegyületek? Ha igen, akkor milyen katalitikus tulajdonságokat mutatnak vízzoldható szubsztrátum (pl. bikarbonát, allilalkohol) vizes közegű hidrogénezésben avagy vizes-szerves kétfázisú kevert reakciókban? Disszertációm további célkitűzése az volt, hogy felderítsem milyen különbségek adódnak a szerves ill. vizes közegben oldott katalizátorok viselkedésében, és ezek hogyan befolyásolják a katalitikus folyamatok lefolyását, szelektivitását.

Doktori munkám három nagyobb egységre oszlik. Az első rész a vízdoldható foszfint tartalmazó félszendvics Ru-komplexek előállítását és katalitikus reakciókban -elsősorban a HCO_3^- vizes közegű hidrogénezésében- való alkalmazását foglalja magába.

Értekezésem további két fejezete főként a $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$ ill. a $[\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)]^+$ által katalizált vizes-szerves kétfázisú hidroszililezési reakciókról szól. Vizsgáltam ezeknek a komplexeknek a hidrolízisét is, és tanulmányoztam mind a kloro-, mind a független módszerrel is előállított akvakomplexeknek a katalitikus hatását a fenilacetilén hidrogénezésében és hidroszililezésében.

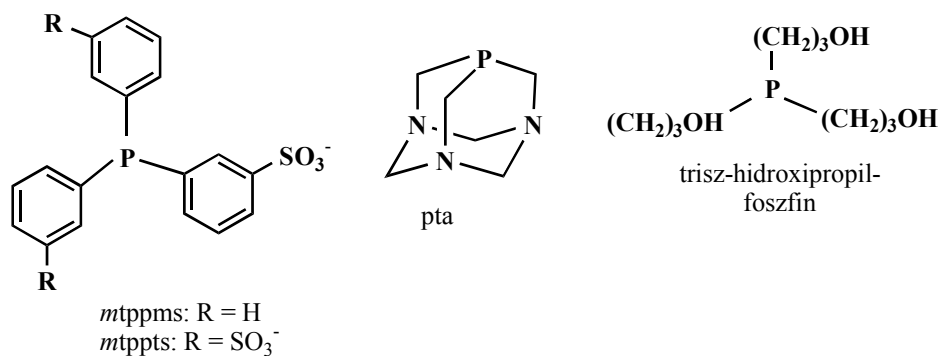
Alkalmazott vizsgálati módszerek

A vízdoldható foszfínokat (pta, mtpms, mtppts-*l. ábra*) és a Ru(II)-foszfin komplexeket inert atmoszférában állítottam elő.

Szerkezetüket ^1H -, ^{13}C - és ^{31}P -NMR- (BRUKER DRX 360, BRUKER Avance 300 MHz) illetve tömegspektrumok (BRUKER BioTOF II ESI-TOF és VG Autospec tömegspektrométer) segítségével igazoltam. Az elemanalízis (C, H, N) adatokat egy Perkin-Elmer CHNS/O analízátorral a Zarogzai Egyetem Szervetlen Kémiai Tanszékén határozták meg. A $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})(\text{mtppts})]\text{Cl}$ komplex kialakulását Hitachi U2000 típusú készülékkel felvett UV-látható spektrumok alapján követtem. A $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L})]$ (L = pta, mtpms-gua) egykristályok szerkezetét Enraf Nonius MACH3 diffraktométerrel, míg a $[\{\text{RuCl}_2(\text{cod})\}_n]$ prekursorból előállított egykristályokét Bruker SMART APEX CCD diffraktométerrel mért adatok alapján azonosítottam.

A hidrogénezési reakciókhoz atmoszférikus nyomáson Schlenk-edényt, nagyobb nyomáson pedig nyomásálló üveg (2-10 bar) illetve acél reaktort (10-100 bar) használtam. A félszendvics Ru-hidridek képződését valamint a HCO_3^- redukcióját nagy nyomást bíró zafír NMR csövekben vizsgáltam.

A fahéjaldehid hidrogénezését illetve a fenilacetilén hidroszililezését HEWLETT-PACKARD 5890 Series II típusú gázkromatográfal követtem. Míg a bikarbonát redukciójának mértékét a ^{13}C NMR-, addig az allil alkoholok hidrogénezését ^1H NMR spektrumok segítségével állapítottam meg.



1.ábra: Az alkalmazott vízdoldható foszfinok

Rövidítések magyarázata

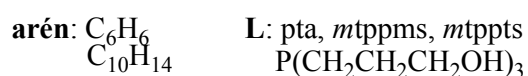
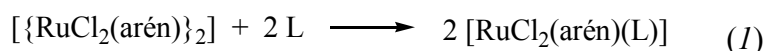
cod:	1,5 ciklooktadién
C₁₀H₁₄:	<i>p</i> -cimol, 4-izopropil-toluol
<i>mtpms</i>:	difenil-(3-szulfofenil)-foszfín Na sója
<i>mtpms-gua</i>:	difenil- (3-szulfofenil)-foszfín guanidínium sója
<i>mtppts</i>:	trisz(3-szulfofenil)-foszfín Na sója
pta:	1,3,5-triaza-7-foszfadamantán
PⁱPr₃:	triizopropil-foszfín
PPh₃:	trifenil-foszfín
TOF:	(Turnover Frequency): óránkénti katalitikus ciklusszám (átalakult szubsztrátum)/(katalizátor x idő) ⁻¹ , mol/mol·h
HPz:	pirazol
MeO-celloszolv:	2-metoxi-etoxi-etanol = dietilénlikol-metil-éter
THF:	tetrahydro-furán
ESI:	elektron spray ionizáció

Új tudományos eredmények

I. Szilárd formában előállítottam 16 új Ru(II)-foszfin komplexet, melyből ötnek a molekulaszerkezetét is meghatároztam röntgendiffrakciós módszerrel.

a./ A vízdoldható foszfit tartalmazó félszendvics Ru-komplexek előállítása

A $[\text{RuCl}_2(\text{arén})(\text{L})]$ típusú vegyületek mindegyikét oly módon állítottam elő, hogy a megfelelő Ru-dimer és foszfin metanolos oldatát 6-24 óráig inert atmoszférában forraltam:

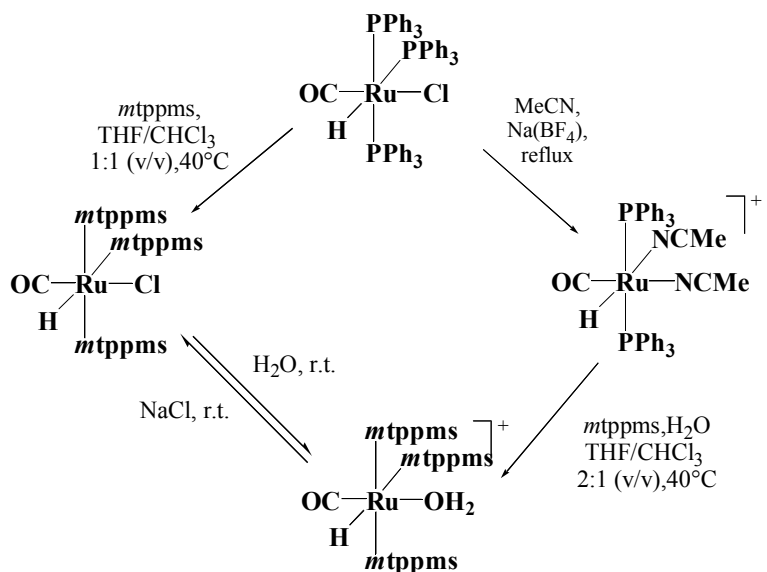


A $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})(\text{mtppts})]\text{Cl}$ -t a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]$ és ekvivalensnyi mtppts metanolos oldatának 5 órán keresztüli forralásával nyertem.

Meghatároztam a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{pta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ és a $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{mtpms-gua})]$ szerkezetét röntgendiffrakciós módszerrel, és azokat nagymértékben hasonlóknak találtam az ismert $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{pta})]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ szerkezetéhez.

b./ A $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$ és a $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtpms})_3](\text{BF}_4)$ komplex előállítása

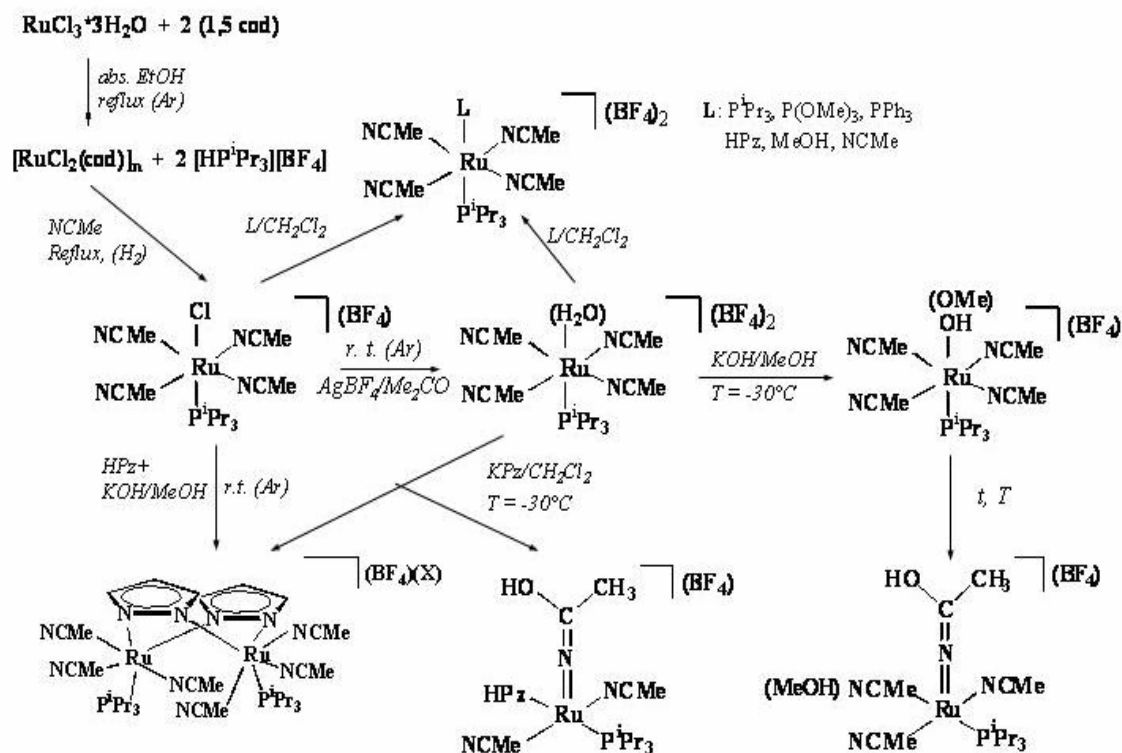
A $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$ -t $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ és mtpms közötti ligandumcsere reakcióban, THF/ CHCl_3 1:1 arányú elegyében állítottam elő. A komplex vízben való oldásakor akvakomplex képződik, melyet a 2. ábrán feltüntetett módon, függetlenül is előállítottam szilárd formában.



2.ábra: A $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppps})_3]$ és a $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtppps})_3](\text{BF}_4)$ komplexek előállítása

c./ A $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ és származékainak előállítása

A komplexek előállítási módjait valamint az alkalmazott körülményeket 3. ábrán foglaltam össze.

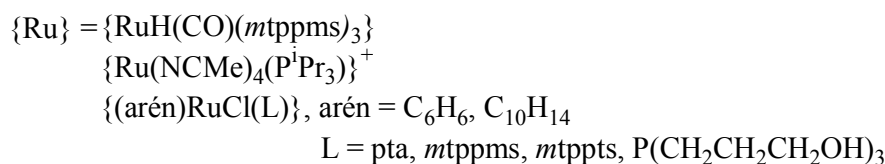
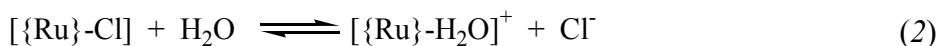


3.ábra: A $[\{\text{RuCl}_2(\text{cod})\}_n]$ prekursorból kiinduló szintézisek

A $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$, a $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ és a $[\text{Ru}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2](\text{BF}_4) \cdot (\text{CHCl}_3)$ vegyületek molekulaszervezetét röntgendiffrakciós adatok alapján szilárd fázisban is meghatároztam.

II. A komplexek egyensúlyi reakciói vizes oldatokban

a./ ^{31}P -NMR mérések alapján bizonyítottam, hogy az előállított kloro-komplexek vízben hidrolizálnak:



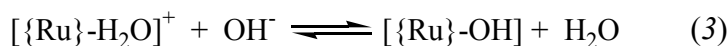
b./ A $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppms})_3]$ és a $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ komplexek esetén meghatároztam az akválódási folyamatok egyensúlyi állandóit.

A $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppms})_3]$ vizes oldatának NMR-spektruma az (2) egyensúly jobbra tolódása révén főként a $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtppms})_3]^+$ jelenlétét mutatja. Különböző Cl^- koncentrációk mellett felvett spektrumokból a $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR jelek integrálásával meghatároztam a $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppms})_3]$ és a $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtppms})_3]^+$ komplexek relatív mennyiségét, és kiszámoltam a disszociációs egyensúlyi állandót: $K = 9,8 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1}$.

A $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ és $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ komplexek különböző Cl^- koncentrációkhoz tartozó relatív mennyiségét hasonló módszerrel határoztam meg. A $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ vizes oldatát Na-klorid oldattal titáltam és az egyes részletek hozzáadása után felvett $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumok alapján számoltam a disszociációs egyensúlyi állandót, mely $0,5 \text{ M}^{-1}$ -nek adódott.

Méréseim azt is igazolták, hogy a $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppms})_3]$ metanolízise nem, de a $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ -é lejátszódik.

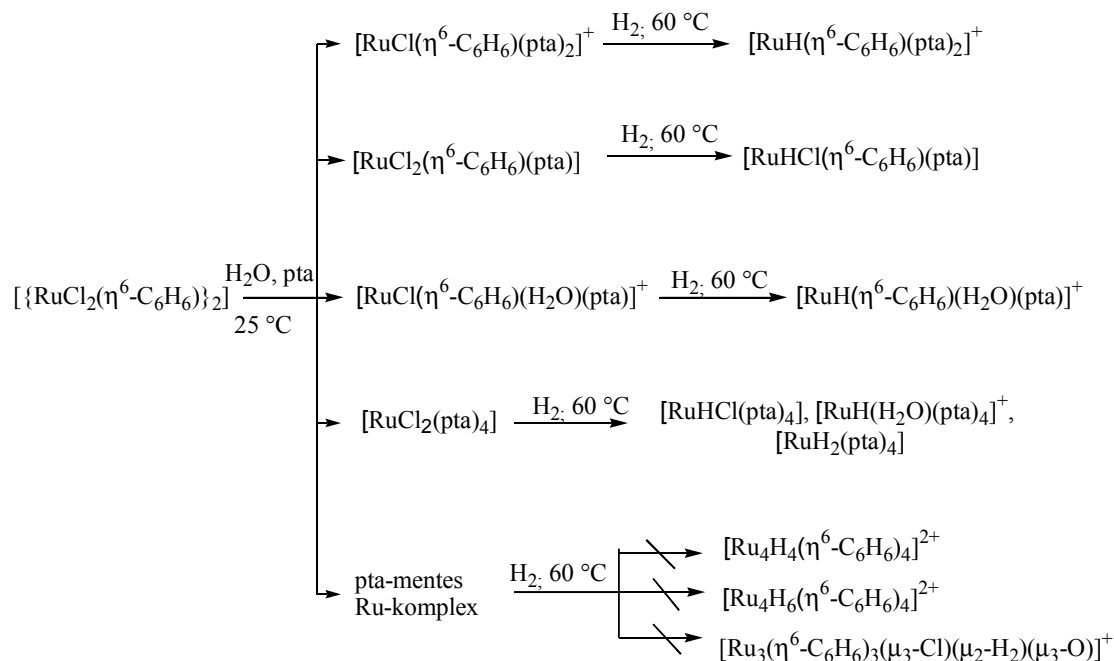
c./ Rámutattam, hogy a képződő akvakomplexek $([\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtppms})_3])^+$, $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)]^{2+}$ az oldat pH-jától függően hidroxó-komplexeiké alakulnak, és meghatároztam az ezekre az egyensúlyokra vonatkozó állandókat.



A pH > 9 oldatok $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumában a foszfor jelek kémiai eltolódás értéke fokozatosan változik. A kémiai eltolódások pH függvényében történő ábrázolásával a pH-potenciometrikus titráláshoz hasonló görbéket kaptam; a titrálási adatokból a PSEQUAD program segítségével meghatároztam a (3) egyensúlyra vonatkozó pK_a értékeket: $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})(\text{mtpms})_3](\text{BF}_4)$, esetén $pK_a = 11,97$, míg $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ esetén $pK_a = 11,36$.

III. Vizsgáltam az $[\{\text{RuCl}_2(\text{arén})\}_2]$ -t és vízzeloldható foszfint ($L = \text{pta}, \text{mtpms}, \text{mtppts}$) egyaránt tartalmazó oldatok valamint a H_2 kölcsönhatását, és $p = 10\text{-}100$ bar nyomáson többféle hidrido komplexet azonosítottam. Ezek közül néhánynak a képződését a komplexek nátrium formiáttal lejátszódó reakcióiban is észleltem.

Az $[\text{L}]/[\text{Ru}]$ aránytól, a hőmérséklettől, a hidrogén nyomásától és a reakcióidőtől függően különféle hidridek képződnek, melyek közül a vizsgált rendszerek mindegyikében a $[\text{RuH}(\text{arén})\text{L}_2]^+$ volt az uralkodó forma. Az 4. ábra mutatja a $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}_2]$ és pta reakciójában képződő komplexeket és azok kölcsönhatását hidrogénnel.



4. ábra: $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}_2]$ és pta vizes oldatában keletkező komplexek és reakcióik H_2 -nel ($p = 100$ bar)

IV. Az új, vízdoldható Ru(II)-foszfin komplexeket katalizátorként használtam hidrogénezési és hidroszililezési reakciókban

a./ Az ún. „in situ” módon kialakított $[RuCl_2(arén)(L)]$ ($L = pta, mtppts$) illetve a preparált $[RuCl_2(\eta^6-C_{10}H_{14})(pta)]$ komplexeket sikerrel alkalmaztam a HCO_3^- vizes közegű redukciójában katalizátorként.

Kimutattam, hogy D_2O -ban a $[RuCl_2(\eta^6-C_{10}H_{14})(pta)]$ által katalizált reakcióban nemcsak $HCOO^-$,



hanem deuterált formiát, $DCOO^-$ is képződik.

A reakciók előrehaladását ^{13}C NMR spektrumok alapján követve, meghatároztam az óránkénti katalitikus ciklusszámokat (TOF). A $[RuCl_2(\eta^6-C_6H_6)_2] + 4 pta$ „in situ” kialakított katalizátorral, $p(H_2) = 100$ bar nyomáson, a hőmérséklettől illetve a $[L]/[Ru]$ aránytól függően $TOF = 22-409 h^{-1}$ közötti értékeket nyertem.

b./ Fahéjaldehid hidrogénezése

A fahéjaldehid $[RuCl_2(\eta^6-C_{10}H_{14})(pta)]$ által katalizált hidrogénezését vizes-szerves kétfázisú kevert rendszerben különböző H_2 nyomáson és hőmérsékleten, $HCOONa$ jelen- és távollétében vizsgáltam. Megállapítottam, hogy hidrogénezés csak $p > 10$ bar nyomáson játszódik le, és a fahéjalkohol a főtermék.

Hidrid kialakítására alkalmas, kis mennyiségű formiát ($[HCOONa]/[Ru] = 2$) jelenlétében a hidrogénezés mértéke jelentősen megnő, és párhuzamosan $C=C$ kötés redukciója kerül előtérbe.

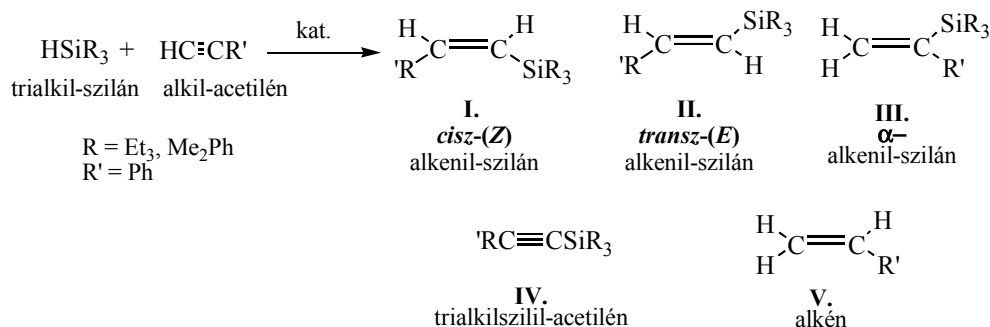
c./ Igazoltam, hogy a független módszerrel előállított akvakomplexek és klorokomplexek hidrogénezési és hidroszililezési reakciókban mutatott katalitikus tulajdonságai különböznek mind szerves, mind vizes-szerves kétfázisú rendszerekben.

A $[RuHCl(CO)(mtpms)_3]$ és a $[RuH(H_2O)(CO)(mtpms)_3]^+$ komplexek katalitikus aktivitását a fahéjaldehid és fenilacetilén hidrogénezési illetve a fenilacetilén hidroszililezési reakciójában tanulmányoztam.

Metanolban, atmoszférikus H_2 nyomáson mindkét komplex a fenilacetilén sztirollá történő hidrogénezését katalizálja. A $[RuHCl(CO)(mtpms)_3]$ -katalizálta folyamat lényegesen gyorsabb, mint ami a $[RuH(H_2O)(CO)(mtpms)_3]^+$ jelenlétében tapasztalható ($t_{1/2} = \sim 50$ perc ill. ~ 400 perc $T = 60^\circ C$ -on).

A fahéjaldehid metanolban végzett hidrogénezésekor mindkét katalizátor főként a telítetlen alkohol képződését segíti elő: a kationos komplexszel végzett reakcióban a szelektivitás csaknem teljes, igaz a konverzió kismértékben elmarad a $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtpms})_3]$ -tal mérttől.

A fenilacetilén hidroszililezési reakcióiban az öt lehetséges termékből (5. ábra) főként β -sztiril-szilán (*Z*- és *E*-izomer egyaránt) és sztirol keletkezett mind egy-, mind kétfázisú rendszerekben.



5. ábra: Alkinek hidroszililezésének lehetséges termékei

MeO-celloszolvbán a klorokomplex (ebben az oldószerben nem szolvatizál) a *Z*-sztiril-szilán képződését segíti elő, míg az akvakomplex elsősorban a fenilacetilén hidrogénezését katalizálja a klorokomplexénél lényegesen kisebb aktivitással.

A víz-1,2-diklór-etán kétfázisú rendszerben vizsgálva ugyanezt a reakciót megállapítottam, hogy:

- a hidroszilán minősége és mennyisége is hatást gyakorol a katalízisre: a HSiMe_2Ph -nal gyorsabb a reakció, mint HSiEt_3 -nal. A szilán feleslege elsősorban a reakció sebességére és nem a szelektivitásra van hatással.
- a levegő jelenléte nem befolyásolja lényegesen sem a konverziót, sem a szelektivitást.
- a vizes fázis helyett $\text{pH} = 7,5$ puffert alkalmazva csökken a konverzió, de nő a szelektivitás a *Z*-sztiril-szilán javára.
- a halogenidek (Cl^- , Br^- , I^-) közül a klorid jelenlétében érhető el a legnagyobb konverzió. Koncentrációjának növelésével változik a szelektivitás is: a sztirol és *E*-sztiril-szilán rovására nő a *Z*-izomer mennyisége.

A $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)$ és $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ komplexek katalitikus aktivitását ugyancsak a fenilacetilén hidroszililezési reakcióiban hasonlítottam össze. Következtetéseim:

- 1,2-diklór-etánban az alkalmazott körülmények között a $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ az aktívabb katalizátor.
- 1,2-diklór-etán helyett acetonban vagy THF-ban végezve a reakciót a konverzió jelentősen csökken. Bár mindhárom oldószerben a *Z*-alkenil-szilán a főtermék, ennek mennyisége 1,2-diklór-etán > aceton > THF sorrendben csökken, ezzel párhuzamosan nő a sztirol részaránya, és THF-ben megközelíti a 30%-t.
- Vizes-szerves kétfázisú rendszerben a reaktánsok aránya is jelentős hatást gyakorol a szelektivitásra. A fenilacetilén és a HSiEt_3 koncentrációjának közelítésével a sztirol részaránya növekszik. Talán ennél is jellemzőbb, hogy ezzel párhuzamosan a *E*-sztirol-szilán képződése háttérbe szorul, és a *Z*-izomer kerül túlsúlyba. A konverzió növelhető, a sztirol képződése pedig visszaszorítható a hőmérséklet emelésével illetve a HSiEt_3 helyett HSiMe_2Ph alkalmazásával.

Az allil-alkoholok $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCMe})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$ által katalizált vizes közegű hidrogénezésével kapcsolatban az oldat pH-jának szerepére mutattam rá. Atmoszférikus nyomáson a vizsgált vegyületek (allil-alkohol, geraniol és 1-oktén-3-ol) alig hidrogéneződnek, az 1-oktén-3-ol reakciója azonban jelentősen gyorsul, ha víz helyett pH = 7,5 foszfát pufferben oldottam a katalizátort. Főként izomerizáció játszódik le: kb. hat és félszer annyi 3-oktanon keletkezik, mint 3-oktanol.

Az értekezésem eredményei rávilágítottak arra, hogy a kloro-komplexek által katalizált vizes közegű hidrogénezési és hidroszililezési folyamatokban nemcsak a H^+ , de a halogenidek koncentrációja és minősége is jelentős hatást gyakorol a reakciók konverziójára és szelektivitására.

Publikációs lista/List of Publications

A témához kapcsolódó közlemények/Papers related to the dissertation:

- [1] **H. Horváth, G. Laurenczy, Á. Kathó, J. Organomet. Chem. 689 (2004) 1036-1045**

Water-soluble (η^6 -arene)ruthenium(II)-phosphine complexes and their catalytic activity in the hydrogenation of bicarbonate in aqueous solution

- [2] **G. Papp, H. Horváth, Á. Kathó, F. Joó, Helvetica Chimica Acta, 88 (2005) 566-573**

Aqueous Organometallic Chemistry. Synthesis and Solution Equilibria of Trisodium Carbonylchlorotris[3-(diphenylphosphino- κP)benzenesulfonato]-hydridoruthenate(3-)
([RuH(Cl)(CO){*m*-(Ph₂P)-C₆H₄-SO₃Na}₃]) and Trisodium Aquacarbonyltris[3-(diphenylphosphino- κP)benzenesulfonato]-hydridoruthenate(2-) Tetrafluoroborate(1-)
([RuH(CO)(H₂O)-{*m*-(Ph₂P)-C₆H₄-SO₃Na}₃][BF₄])

Előkészületben/In preparation:

- [1] **H. Horváth, G. Papp, F. Joó, Á. Kathó**

Comparison of catalytic properties of the easily interconvertible, water-soluble
[RuHCl(CO)(*mtp*pms)₃] and [RuH(CO)(H₂O)(*mtp*pms)₃]⁺

- [2] **H. Horváth, Á. Kathó, F. Joó, E. Sola, M. Martin**

Reactions of [RuCl(NCMe)₄(P^{*i*}Pr₃)](BF₄) in aqueous and organic media: synthetic, equilibrium and catalytic studies

Előadások/Lectures:

- [1] **Papp G., Horváth H., Kathó Á., Joó F.**

XXXIX. Komplexkémiái Kollokvium, 2004. május 26-28, Agárd-Gárdony

A [RuHCl(CO)(*mtp*pms)₃] komplex oldategyensúlyi viselkedése és katalitikus tulajdonságai

- [2] **Horváth H., Papp G., Joó F., Kathó Á.**

XXXIX. Komplexkémiái Kollokvium, 2004. május 26-28, Agárd-Gárdony

A [RuHCl(CO)(*mtp*pms)₃] és a [RuH(CO)(H₂O)(*mtp*pms)₃]⁺ komplexek katalitikus tulajdonságainak összehasonlítása

- [3] **Kathó Á., Horváth H., Laurenczy G.**

XXXIX. Komplexkémiái Kollokvium, 2004. május 26-28, Agárd-Gárdony

Vízoldható foszfint tartalmazó félszendvics Ru-komplexek

- [4] **P. Csabai, M. Fekete, G. Papp, H. Horváth, Á. Kathó F. Joó**

Synthesis and catalytic properties of new water-soluble organometallic Ru(II)-complexes

Abstr. Working Group Meeting D30 Tarragona (2004) p. 10

Poszterek/Posters:

[1] ***Á. Kathó, H. Horváth, G. Laurenczy***

13th International Symposium on Homogeneous Catalysis, September 3-7, 2002, Tarragona, Spain

Catalytic application of half-sandwich ruthenium complexes in aqueous solution

[2] ***H. Horváth, Á. Kathó, G. Laurenczy***

3rd Swiss COST Chemistry Symposium, October 17-18, 2002, Basel, Switzerland

Hydrogenation with Ruthenium(arene)phosphine Catalysts in Water

Chimia, **56**, (2002), 413

[3] ***Á. Kathó, H. Horváth, G. Laurenczy and F. Joó***

28th International Conference on Solution Chemistry, August 23-28, 2003, Debrecen, Hungary

Phosphine-substituted water-soluble (arene)Ru(II)-complexes

[4] ***G. Papp, H. Horváth, Á. Kathó, F. Joó***

14th International Symposium on Homogeneous Catalysis, July 5-9, 2004, Munich

Solution equilibria and catalytic properties of $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppms})_3]$

[5] ***H. Horváth, G. Papp, F. Joó, Á. Kathó***

14th International Symposium on Homogeneous Catalysis, July 5-9, 2004, Munich

Comparison of catalytic properties of the easily interconvertible, water-soluble $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppms})_3]$ and $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppms})_3]^+$

[6] ***H. Horváth, G. Papp, F. Joó, Á. Kathó***

7th Summer School on Green Chemistry, September 5-11, 2004, Venezia, Italy

Comparison of catalytic properties of the easily interconvertible, water-soluble $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppms})_3]$ and $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})(\text{mtppms})_3]^+$

[7] ***H. Horváth, G. Papp, Á. Kathó, F. Joó***

Metamorphosis of the $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{mtppms})_3]$ catalyst during the hydrosilylation of alkynes in aqueous-organic biphasic systems

Conf. on Knowledge-based Materials and Technologies for Sustainable Chemistry, Tallinn (2005)

Book of Abstracts, O44, p. 56