



1949

**Az 1,3,5-triaza-7-foszfatriciklo[3.3.1.1^{3.7}]dekán
mechanokémiai átalakításai és Ag(I)-, valamint Ru(II)-
ionokkal képzett komplexei**

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

szerző: Szolnoki Csenge Tamara
témavezető: Dr. Udvardy Antal

DEBRECENI EGYETEM
Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács
Kémiai Tudományok Doktori Iskola
Debrecen, 2024

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács Kémiai Tudományok Doktori Iskola Reakciókinetika és katalízis (K/I) programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi/műszaki doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Nyilatkozom arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Debrecen, 20.

*.....
a jelölt aláírása*

*Tanúsítom, hogy **Szolnoki Csenge Tamara** doktorjelölt 2020- 2024 között a fent megnevezett Doktori Iskola Reakciókinetika és katalízis (K/I) programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Nyilatkozom továbbá arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.*

Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 20..

*.....
a témavezető aláírása*

**Az 1,3,5-triaza-7-foszfatriciklo[3.3.1.1^{3.7}]dekán mechanokémiai
átalakításai és Ag(I)-, valamint Ru(II)-ionokkal képzett komplexei**

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében
a **Kémia** tudományágban

Írta: Szolnoki Csenge Tamara, okleveles vegyész

Készült a Debreceni Egyetem Kémiai Tudományok doktori iskola
(Reakciókinetika és katalízis programja) keretében

Témavezető: Dr. Udvardy Antal

Az értekezés bírálói:

Dr.
Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.
tagok: Dr.
Dr.
Dr.
Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 2025.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	1
2. Célkitűzések	3
3. Irodalmi áttekintés	4
3.1. Alternatív energiaközlési módszerek a szerves kémiai szintézisekben: mechanokémiai rendszerek jellemzői	4
3.1.1. Mechanokémiai szintézisek	6
3.2. Szulfonált trifenilfoszfin és <i>P</i> -szubsztituált származékai	10
3.3. A PTA tulajdonságai és módosításai	13
3.3.1. A PTA előállítása és jellemzése	13
3.3.2. A PTA <i>N</i> -és <i>P</i> -atomjainak átalakításai	14
3.3.2.1. A $P(CH_2NH_3)_3^{3+}$ és a $O=P(CH_2NH_3)_3^{3+}$ előállítása	17
3.3.3. PTA tartalmú P(V)- spirofoszforán típusú vegyületek előállítása	18
3.3.4. A PTA átmenetifém-komplexei	19
3.3.4.1. A PTA és származékainak Ru(II)-komplexei	19
3.3.4.1.1. PTA és származékainak Ru(II)-félszendvics komplexei	21
3.3.5. A koordinációs polimerek (CP) fogalma	23
3.3.6. A PTA ezüst(I)-komplexei	25
4. Kísérleti körülmények.....	28
4.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek	28
4.2. A PTA <i>N</i> -alkilezett származékainak előállítása bolygóműves golyósmalomban	28
4.3. A P-(2-karboxietil)-PTA (9) előállítása	30
4.4. A P-(2-karboxietil)-PTA (9) <i>N</i> - metilezése mechanokémiai körülmények között	32
4.5. A P-(2-karboxietil)-PTA (9) <i>N</i> -benzilezett származékainak előállítása mechanokémiai körülmények között	34
4.6. A PTA reakciói olefin-dikarbonsavakkal	36
4.7. Telítetlen dikarbonsavakkal képzett foszfabetainok <i>N</i> -metilezése mechanokémiai körülmények között	38
4.8. A PTA reakciója acetilén-dikarbonsavval	39
4.9. Ru(II)-komplexeik előállítása bolygóműves golyósmalomban	41
4.9.1. A $[(\eta^6-C_{10}H_{14})RuCl_2(PTA-Bn)]Cl$ (14) előállítása bolygóműves golyósmalomban különböző reakcióutakon keresztül	41

4.9.2. A $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuBr}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_3)_3]\text{Br}_3$ előállítása (15) mechanokémiai aktiválással	42
4.9.3. A $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuBr}_2\{\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_3\}\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]\text{Br}_2$ (16) elkülönítése.....	42
4.10. PTA alapú Ag-tartalmú koordinációs polimerek előállítása	43
4.10.1. A PTA ezüst tartalmú koordinációs polimerei	43
4.10.2. PTA acetilén-dikarbonsavval képzett adduktumának (13) $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ -mal alkotott koordinációs polimere (CP13)	45
4.10.3. A P-(2-karboxietil)-PTA (9) reakciója ezüst-hexafluoro-foszfáttal, ezüst-toziláttal, ezüst-trifláttal és ezüst-nitráttal	45
4.10.4. Az itakonsav PTA-val alkotott adduktumának (11a) koordinációs polimere (CP11).....	48
4.11. Vizsgálati módszerek	49
4.11.1. Multinukleáris NMR mérések	49
4.11.2. Mechanokémiai előállítások	49
4.11.3. Infravörös mérések	49
4.11.4. Tömegspektrometriai mérések.....	50
4.11.5. Elemanalízis mérések	50
4.11.6. Egykristály röntgendiffrakciós mérések	50
5. Eredmények és értékelésük	51
5.1. A PTA N-alkilezése mechanokémiai körülmények között.....	51
5.2. A P-(2-karboxietil)-PTA (9) előállítása	54
5.3. A PTA és az acetilén-dikarbonsav reakciója.....	56
5.4. PTA reakciója olefinkarbonsavakkal vízben és oldószermentes közegben.....	59
5.5. A P-(2-karboxietil)-PTA (9) N-alkilezése.....	67
5.6. Telítetlen dikarbonsavak PTA-val képzett adduktumainak N-metilezése (11a, 12a) „házi készítésű” golyósmalomban	70
5.7. PTA származékokkal képzett félszendvics Ru- komplexek.....	73
5.7.1. A $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{PTA-Bn})]\text{Cl}$ (14) előállítása mechanokémiai aktiválással ...	73
5.7.2. Trisz-(aminometil)-foszfint tartalmazó új félszendvics Ru(II)-komplexek	74

5.8. A PTA és származékainak Ag(I)-sókkal képezett koordinációs polimerei	78
5.8.1. A PTA koordinációs polimerei	78
5.8.2. A P-(2-karboxietil)-PTA (9) ezüst(I)-tartalmú polimerei	85
6. Összefoglalás	95
7. Summary	99
8. Köszönetnyilvánítás.....	103
9. Irodalomjegyzék	104

A dolgozatban szereplő rövidítések

acetilén-dikarbonsav: but-2-indisav

akrilsav: prop-2-énsav

akrilsav-metilészter: metil-akrilát, metil-prop-2-enoát

C₁₀H₁₄: *p*-cimol, 1-izopropil-4-metilbenzol

C^{CO}N: 2-benzoilpiridin

ciklám: 1,4,8,11-tetraazaciklotetradekán

ciklén: 1,4,7,10-tetraazaciklodedekán

DFT: diszkrét Fourier transzformáció

citrakonsav: (2*Z*)-2-metilbut-2-éndisav

CP: koordinációs polimerek

Cp: ciklopentadién

DABCO: 1,4-diaza-biciklo[2,2,2]oktán

DAPTA: 3,7-diacetil-1,3,7-triaza-5-foszfabriciklo[3.3.1]nonán

dmsó: dimetil-szulfoxid

ESI-MS: elektronspray ionizációs tömegspektrometria

glutakonsav: pent-2-éndisav

itakonsav: 2-propén-1,2-dikarbonsav

LAG (liquid assisted grinding): oldószer segített őrlés

maleinsav: (Z)-2-buténdisav; fumársav: (E)-2-buténdisav

mezakonsav: (2*E*)-2-metilbut-2-éndisav

MOF: Metal Organic Framework, azaz fémorganikus térhálós vegyület

*m*TPPMS-Li: meta-monoszulfonált-trifenilfoszfin lítium- sója, lítium-difenil-foszfinobenzil-*m*-szulfonát

*m*TPPMS-Na: meta-monoszulfonált-trifenilfoszfin nátrium sója

m-TPPDS-Na₂: meta-diszulfonált- trifenilfoszfin dinátrium sója

*m*TPPTS-Na₃: triszulfonált-trifenilfoszfin trinátrium sója

NMR: mágneses magrezonancia spektroszkópia

P-(2-karboxietil)-PTA: 7-(2-karboxietil)-1,3,5-triaza-7-(foszfoniatriciklo)[3.3.1.1^{3,7}]-dekán

PPh₃: trifenilfoszfin

ppm: parts per million, a kémiai eltolódás mértéke

PTA: 1,3,5-triaza-7-foszfatriciklo[3.3.1.1^{3,7}]dekán

rpm: egy percre eső fordulatok száma (rad min⁻¹)

THF: tetrahidrofurán

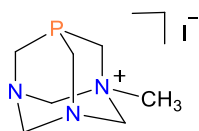
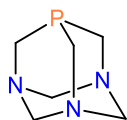
THPC: tetrakis(hidroximetil)foszfónium-klorid

tht: tetrahidrotiofén

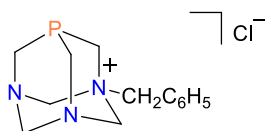
tos: *p*-toluolszulfonát

SCXRD: egykristály röntgenkristallográfia

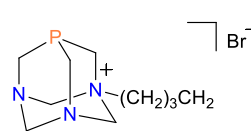
A dolgozatban szereplő vegyületek



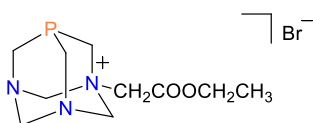
1



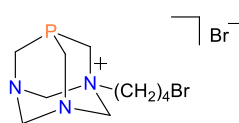
2



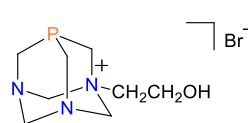
3



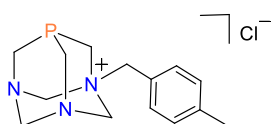
4



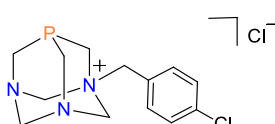
5



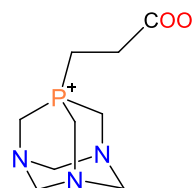
6



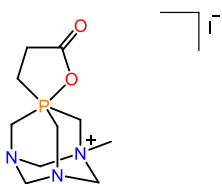
7



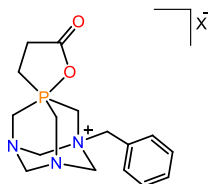
8



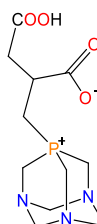
9



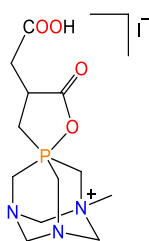
10a



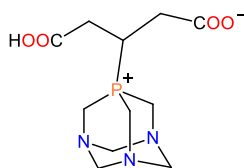
**10 b) X=Br;
c)X= Cl;
d)X= BPh₄**



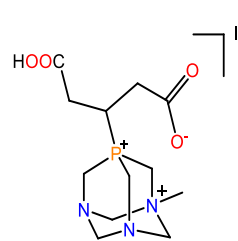
11a



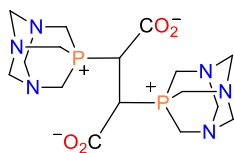
11b



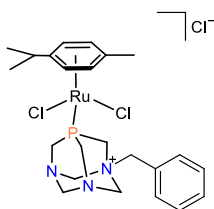
12a



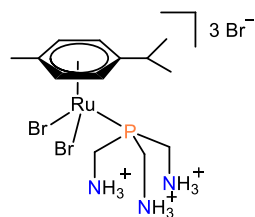
12b



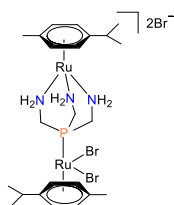
13



14



15



16

1. Bevezetés

Környezetünk felelősségteljes védelmében szükségünk van olyan eljárások kidolgozására, melyek során lehetőségünk nyílik az ipar számára fontos alapanyagok előállítására az úgynevezett "zöld kémia" alapelveinek érvényesülése mellett. A P. Anastas és J. Warner által megfogalmazott 12 alapelvből az 5. pont így szól: „Segédanyagok (oldószer, elválasztást segítő reagensek, stb.) használatát minimalizálni kell, s amennyiben szükséges ilyeneket alkalmazni, akkor azok zöldek legyenek”.^[1] Mint tudjuk, az ipari folyamatok nagy része olyan szerves oldószerben játszódik le, melyek mérgezőek, gyúlékonyak és drágák. Mi is lehetne annál zöldebb, mintha egyáltalán nem is használunk oldószert a reakciók kivitelezéséhez?

Bár Arisztotelész ókori filozófus (i.e. 384–322) szerint „Oldószer nélkül nem játszódik le reakció”, ma már elterjedtek a szilárd fázisú reakciók.

Az ún. szilárd fázisú reakciókkal előállíthatunk fémötvözeteket, szerves anyagokat, vagy akár fémorganikus vegyületeket is, melyeket katalizátorként alkalmazhatunk számos iparilag fontos folyamatban.^[2a]

Manapság a golyósmalmok alkalmazhatóságának egyre szélesebb körű tanulmányozása során, már nem csak a szerves kémiai szintézisek, hanem a golyósmalmokban végrehajtott katalitikus reakciók is előtérbe kerülnek. A golyósmalmokban lehetőségünk nyílik olyan termékek előállítására, melyek hagyományos módszerek használata esetén nem képződnek, így új lehetőséget adva új vegyületcsaládok kialakítására.

A modern laboratóriumi golyósmalmok lehetőséget adnak a tervezett szintézis örlési folyamatának pontos szabályozására, ami elengedhetetlen a megfelelő termék előállításához, a reakció ismételtetéséhez. A golyósmalmok használatával csökkenthetjük a szerves kémiai reakciók által kifejtett környezeti terhelést.

Doktori értékezésem középpontjában egy triciklusos vízoldható foszfin, az urotropin foszfort tartalmazó analógónja, az 1,3,5-triaza-7-foszfatriciklo[3.3.1.1^{3,7}]dekán (PTA) oldószermentes átalakításai állnak.

Napjainkban nagy igény mutatkozik új antimikrobiális hatású szerek kifejlesztésére, mivel számos mikroorganizmus ellenálló lett a piacon elérhető antibiotikumokkal szemben. A patogén baktériumok antibiotikumokkal szembeni rezisztenciája egyre jelentősebb problémává vált a közegészségügyben és az orvostudományban is, ezért szükséges a rezisztens baktériumokfajok elleni hatékony szerek keresése. A kutatók új, jobb farmakokinetikai tulajdonságokkal rendelkező hatóanyagokat próbálnak előállítani és tesztelni a klinikumban. Ilyen potenciálisan bioaktív anyagok lehetnek a PTA ezüst(I)- ionokat tartalmazó származékai. Ezek az úgynevezett bioMOF-ok (MOF: Metal Organic Framework) lehetséges antimikrobiális és antifungális szerek, több képviselőjéről ismert, hogy visszaszorítja a rákos sejtvonalak szaporodását is.^[3,4]

2. Célkitűzések

A doktori munkám célja egyrészt, hogy kevésbé környezetterhelő módon, a „zöld kémia” alapelveivel összhangban, alternatív energiaközléssel (mechanokémiai aktiválással) állítsam elő az 1,3,5-triaza-7-foszfatriciklo[3.3.1.1^{3.7}]dekán (PTA):

- a) *N*-alkil származékait alkil-halogenidekkel,
- b) *P*-alkilezett származékait aktivált telítetlen karbonsavakkal,
- c) félszendvics Ru(II)-komplexeit.

Ily módon szintetizálva olyan ismert PTA alapú vegyületeket, melyeket korábban oldószerben állítottak elő, illetve jellemezzem az új PTA tartalmú vegyületeket, ezzel felhívva a figyelmet a viszonylag könnyen hozzáférhető golyósmalmok használatára laboratóriumi körülmények között.

Dolgozatom további célja, hogy oldat, valamint szilárd fázisban jellemezzem a mechanokémiai úton előállított ligandumoknak vagy magának a PTA-nak és különböző aniont tartalmazó ezüstsók kölcsönhatásában képződő Ag(I)-tartalmú, potenciálisan bioaktív hatású koordinációs polimereit.

3. Irodalmi áttekintés

3.1. Alternatív energiaközlési módszerek a szerves kémiai szintézisekben: mechanokémiai rendszerek jellemzői

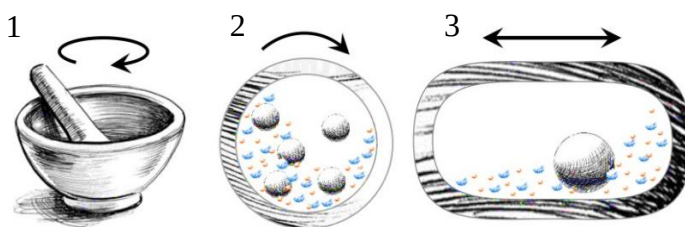
A fémkomplexeket gyakran használják katalitikus tulajdonságaik miatt, például keresztkapcsolási reakciókban, olefin metatézisben, vagy akár oxidációs és redukációs reakciókban katalizátorként.^[5] A különféle fémkomplexek biológiai tulajdonságokkal is rendelkezhetnek, mint például gombaellenes, antibakteriális, maláriaellenes vagy rákellenes hatások. Egyes fémkomplexeket lumineszcens tulajdonságaik miatt használják feladat-specifikus anyagokként is. Az irodalomban számos eljárás ismert a fémkomplexek előállítására, azonban számos esetben alacsony vagy közepes hozammal állíthatók elő, hosszú reakcióidő alkalmazása mellett környezetszennyező oldószereket is alkalmaznak.^[5] Szükségessé vált alternatív stratégiák kifejlesztése a gyakran alkalmazott katalitikusan aktív fémkomplexek hatékonyabb szintézisére.

Nagy előrelépést tettek a kutatók elektrokémiai, fotokémiai, mechanokémia és ultrahangos eljárások alkalmazása során. Általában elmondható, hogy növelték a hozamot, miközben csökkentették a reakcióidőt és a környezeti terhelést. A felsoroltak közül számos eljárás rendkívül szelektív, melléktermék nélkül, vagy csekély mennyiségű melléktermék képződéssel vezet a kívánt termékhez. Disszertációm témájához szorosan hozzátartozik a mechanokémia, így a továbbiakban azt részletezem.

A mechanokémiai reakció olyan kémiai reakció, amelyet mechanikai energia idéz elő, pl. a szilárd reaktánsok őrlése során.^[2b,c] Ennek a hatékony módszernek számos felhasználása létezik a mérnöki tudományoktól a nanotudományig. A kivitelezésére gyakran alkalmaznak különböző típusú golyósmalmokat. Ezek nem csak a részecskeméret csökkentésére, hanem

kémiai aktiválásra is használhatók különböző szerves, szervetlen és fémorganikus vegyületek előállításában.^[6] A kutatók tiszta és energiahatékony módszereket fejlesztettek ki, ahol az őrlés, nyírás, vagy húzás által kiváltott mechanikai energiát kémiai átalakulások előidézésére tudták használni.

A mechanokémiai eljárások legegyszerűbb eszköze a mozsár (1. ábra:1) és a mozsártörő. Ezeknek hátránya viszont, hogy alacsony a reprodukálhatósága, illetve a méretnövelés korlátozottan lehetséges ilyen módon, valamint a kézzel történő őrlés csak rövid reakcióidőt igénylő átalakítások esetén alkalmazható és erősen függ az őrlést végző személy fizikai erőnlététől. Ezt a technikát felváltotta az automatizált golyósmalmok használata, ahol már nem csak az őrlési idő, hanem az őrlési frekvencia is szabályozható, biztosítva a nagyobb mértékű reprodukálhatóságot.^[7]



1. ábra. 1: mozsár; 2: bolygóműves golyósmalom; 3: rázómalom
működésének sematikus rajza

Ezek a paraméterek felül változtatható még az őrlőedény, illetve őrlőgolyók minősége és mérete, attól függően, hogy az adott reakcióközeg mit kíván, pl.: inert legyen a közeg, ne legyenek leforgácsolódó fémmaradványok, melyek esetleg mellékreakciók lejátszódását aktiválnák, vagy nagyobb energia szükséges a reakció lejátszódásához. Ezek felül számos megfontolás alapján választhatjuk meg az őrlőgolyókat. Választhatunk rozsdamentes acél, volfrám-karbid, achát, teflon, cirkónium-oxid, stb. kiegészítőket. A legfontosabb őrlési paraméterek (őrlési idő, őrlőedény anyaga és mérete, őrlőgolyók száma és mérete, rotáció sebessége, őrlőközeg (LAG: liquid assisted grinding))

változtatásával és optimalizálásával reprodukálhatóan tudjuk a szintéziseket irányítani és végrehajtani golyósmalmokban.

Laboratóriumi körülmények között a leginkább használt eszközök a bolygóműves golyósmalmok és a rázósmalmok, melyek működésének sematikus rajza az 1. ábrán látható.

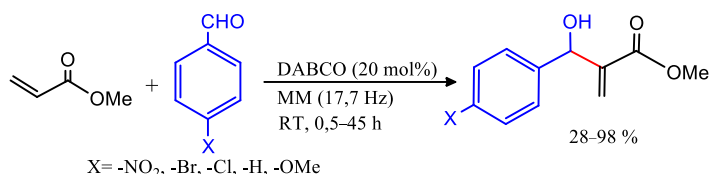
A bolygóműves golyósmalmokban (PBM) (1. ábra: 2) az őrlőedények egy tárcsán helyezkednek el, ami forog, a befogatott edények, pedig ezzel ellentétesen forognak a saját tengelyük körül, elősegítve a rendkívül hatékony keveredést. A bolygóműves golyósmalmokban akár 1 μm alatti végfinomságot is elérhetünk. A rázósmalmokban, vagy vibrációs golyósmalmokban (MM) (1. ábra: 3) az edények vízszintesen mozognak, eközben a golyók hozzáütődnek az edény falához, melyek a mechanikai energia átadásával a kémia reakciót indukálják. A vibrációs malmok esetében a végfinomság kb. 5 μm .

Ezen módszerek előnyei, hogy nem igényelnek bonyolult laboratóriumi eszközöket és a reakcióidő töredékére csökkenthető a hagyományos, oldószerben lejátszódó eljárásokhoz képest. Általában nem szükséges oldószer alkalmazása, azonban a folyadék jelenlétében végzett őrléssel (LAG: liquid assisted grinding) segíthető a reakciók lejátszódása.^[8] Ennek lényege, hogy 2–4 csepp (0,1–0,2 ml) szerves oldószert adunk a kiindulási anyagokhoz, hogy egy „paszta” képződjön, majd ezzel őrljük tovább a reaktánsokat.^[8]

3.1.1. Mechanokémiai szintézisek

Az előző alfejezetben már bemutattam, hogy környezetvédelmi szempontból számos előnnyel rendelkeznek a mechanokémiai aktiválással történő átalakítások. A szintetikus folyamatok ugrásszerű fejlődéséhez vezethet, ha ötvözzük ezt a módszert a katalitikus reakciókkal.^[9] Ezt jól mutatja, hogy az utóbbi időben számos kutatócsoport kezdett foglalkozni vele világszerte.

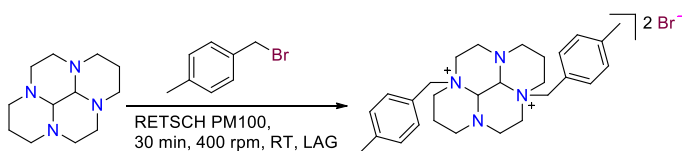
Kezdetben sikerrel hajtottak végre szén-szén kapcsolási (pl.: Suzuki, Heck, és Sonogashira-kapcsolás) és kondenzációs reakciókat golyósmalomban.^[10] Az egyik legnagyobb előnye ezeknek a rendszereknek a hagyományos eljárásokhoz képest nagy mértékben csökkenthető reakcióidő. Erre kiváló példa a Morita-Baylis-Hillman típusú reakció (2. ábra), melyet hagyományosan napokig, akár hetekig tartó kevertetéssel hajtanak végre.^[11]



2. ábra. Morita-Baylis-Hillman típusú reakció golyósmalomban

Mack és munkatársai olefineket és elektrofil aldehideket reagáltattak többfunkciós termékek előállításának reményében, ahol tercier aminokat alkalmaztak katalizátorként a reakció kivitelezése során, melyek közül az 1,4-diaza-biciklo[2,2,2]oktán (DABCO) bizonyult a leghatékonyabbnak. Ezt a katalizátort alkalmazva a 4-nitro-benzaldehid reakciója metil-akriláttal 3–4 napot igényel (hozam: 70–87%) oldószeres közegben (THF, CH₂Cl₂)^[71], ezzel szemben vibrációs golyósmalomban kivitelezve a reakciót, akár 98%-os hozam is elérhető, mindössze 30 perc alatt a metil-akrilát és para-szubsztituált aldehidek reakciójában.^[11]

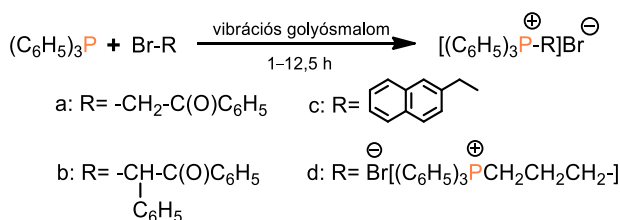
Archibald és munkatársai 2016-ban egy hatékony mechanokémiai módszert fejlesztettek ki tetraaza makrociklusok *N*-alkilezésére. A kutatók ciklám és ciklén származékokat reagáltattak különböző alkil-halogenidekkel bolygóműves golyósmalomban (3. ábra).^[12]



3. ábra. A ciklám származék szelektív *N*-alkilezése

A megfelelő kvaterner ammóniumsók sztöchiometrikus mennyiségű alkilezőszer használata esetén 30 perc alatt képződtek. A klasszikus oldószerben végrehajtott reakció esetén nagy feleslegben alkalmazott alkil-bromidra van szükség, és annak reakciókészségétől függően a reakcióidő több nap, vagy hét is lehet.^[12]

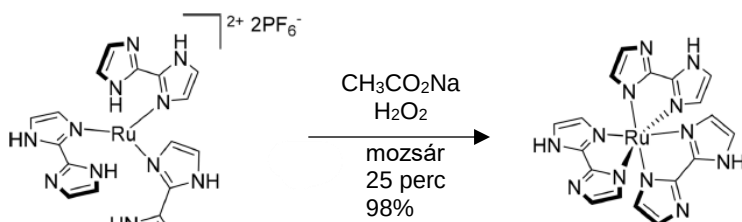
Elsőként Balema és munkatársai alkilezték a trifenilfoszfint oldószermentes körülmények között szilárd ω -brómacetofenon származékokkal. A kiindulási anyagokat ekvivalens mennyiségben mérték be a rozsdamentes őrlőedénybe, melybe egy acélgolyót helyeztek és hélium atmoszférában egy órán át vibrációs golyósmalomban őrlték a keveréket (4. ábra).^[13]



4. ábra. A PPh₃ alkilezése oldószermentes körülmények között

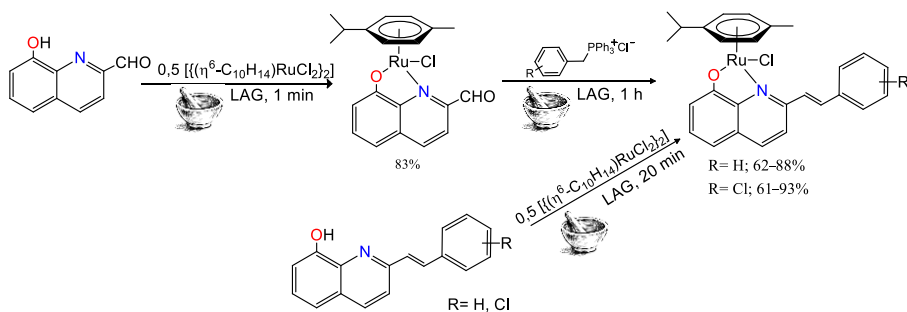
A megfelelő foszfóniumsók az **a** (2-brómacetofenon); **c** (2-bróm-2'-acetonafton) és a foszfin reakciójában már egy óra alatt képződnek. A **d** vegyület és a PPh₃ kölcsönhatásában képzett propán-1,3-diil-bisz(trifenilfoszfónium)-dibromid előállításához 12,5 órás őrlésre volt szükség, a reakció csak wolfrám-karbid őrlőedényben és golyókkal ment végbe. Hagyományos eljárással a **b** (2-bróm-2-fenilacetofenon) vegyület és a PPh₃ reakciójában mind az O- (Prekow), mind a C-foszforilált (Arbuzov) termék képződik. Mechanokémiai módszerrel a reakció szelektív volt, és csak a termodinamikailag kedvező Arbuzov-típusú terméket sikerült izolálni. Az így előállított ismert foszfóniumsókat szilárd és folyadék fázisú ³¹P NMR spektroszkópiával, olvadáspont és porröntgen mérésekkel azonosították.

Csupán néhány példát találunk az irodalomban arra, hogy Ru-komplexekeket állítottak elő mechanokémiai aktiválással. Az első ilyen komplexet Ye és munkatársai publikálták 2011-ben (5.ábra). A $[\text{Ru}(\text{Hbiim})_3]$ -t (H_2biim : 2,2-biimidazol) a kiindulási anyagok mozsárban történő LAG őrlésével, 25 perc alatt, 98% hozammal sikerült előállítaniuk, ahol segédanyagként pár csepp 30%-os H_2O_2 -t alkalmaztak a reakciósebesség növelésének érdekében.^[14]



5. ábra. A $[\text{Ru}(\text{Hbiim})_3]$ előállítása

Később, egy másik kutatócsoport félszendvics Ru-komplex előállításáról számolt be, ahol többlépéses reakción keresztül sikerült előállítaniuk a 2-szubsztituált-8-hidrokinolát ligandumot tartalmazó célvegyületet (6. ábra).^[15]



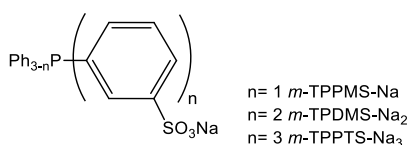
6. ábra. Ru-félszendvics komplex előállítása golyósmalomban

3.2. Szulfonált trifenilfoszfin és *P*-szubsztituált származékai

A trifenilfoszfint (PPh_3) széles körben alkalmazzák a szerves kémiában átmenetifém-komplex katalizátorok ligandumaként.

Széles körben elterjedt a triaril-foszfin ligandumok használata, könnyű előállíthatóságuk és stabilitásuk miatt, különösen a fémkatalizált keresztkapcsolási reakciókban és az olefin metatézisben.^[16] A vizes fázisú homogén katalízisben célszerű olyan katalizátorokat alkalmazni, melyek vízzoldhatóak. Ehhez a vízben nem oldódó foszfin ligandumokat vízzoldhatóvá kell tennünk. A katalizátorok vízzoldhatóságát a hidrophil jellegük határozza meg. Legtöbbször a ligandumokat tesszük vízzoldhatóvá, úgy, hogy poláris csoportokat építünk be a molekulába (pl.: $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{CO}_2\text{Na}$, $-\text{OH}$, $-\text{PMe}_3^+$, $-\text{NMe}_3^+$, $-\text{PO}(\text{ONa})_2$).^[17]

A leggyakoribb vízzoldható anionos foszfinok (7. ábra) a $m\text{TPPMS-Na}$,^[18] $m\text{TPPDS-Na}_2$ és $m\text{TPPTS-Na}_3$,^[20] melyek széles pH-tartományban alkalmazhatók.

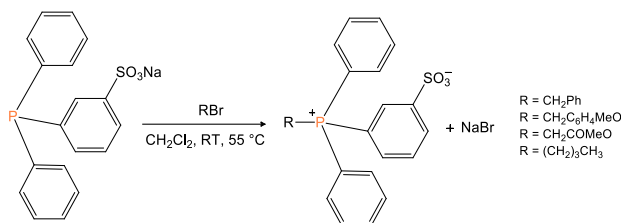


7. ábra. Szulfonált trifenilfoszfinok

Leggyakrabban aril-foszfinok elektrofil szubsztitúciójával állítják elő $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ alkalmazásával, majd NaOH -dal történő sóképzéssel.^[18, 19(a-b), 20]

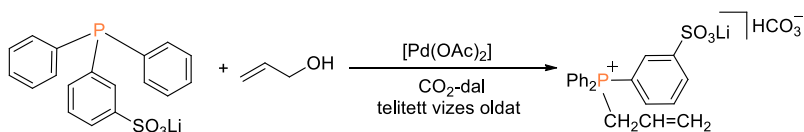
A *P*-akilezett trifenilfoszfinokat előszeretettel alkalmazzák Wittig-reagensek előállítására. Az előző fejezetben szó volt a PPh_3 és alkil-halogenidek mechanokémiai reakcióiról, e helyen pedig az oldatokban lejátszódó változatokat mutatom be. Általában szigorúan vízmentesített oldószerekben, erélyes körülmények között reagáltatják a PPh_3 -t alkil-halogenidekkel.^[21]

Chan és munkatársai a vízzeloldható változatot, a *m*TPPMS Na-sóját kevertették egy éjszakán át CH₂Cl₂-ban, 55 °C-on különböző alkil-halogenidekkel, pl.: benzil-bromiddal, *p*-metoxibenzil-bromiddal, metil-bróm-acetáttal, illetve 1-bróm-butánnal (8. ábra). A nyerstermék kicsapódott az oldatból dietil-éter hozzáadásakor, majd szűrést és szárítást követően fehér szilárd anyagot kaptak végeredményül. A reakcióban az ikerionos foszfóniumsók mellett ekvivalens mennyiségű NaBr is képződik. Későbbi kísérleteikben kimutatták, hogy a só jelenléte nincs hatással az általuk tanulmányozott Wittig-reakciókra.^[22]



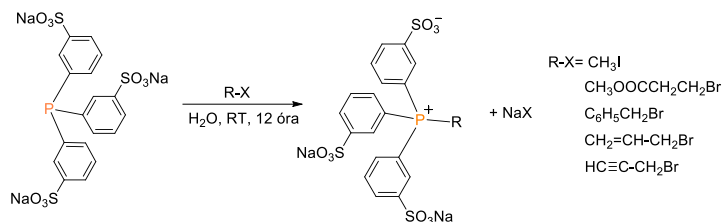
8. ábra. Az *m*TPPMS-Na reakciója alkil-halogenidekkel

Toshihiko és munkatársai szén-dioxiddal telített Pd-acetát vizes oldatához *m*TPPMS-Li-t és allil-alkoholt adott, az elegyet 20 órán át 60 °C-on kevertették, majd az oldatot bepárolták, a fehér szilárd anyagot dietil-éterrel mosták, majd szárították, így a 9. ábrán látható célvegyületet kapták.^[23]



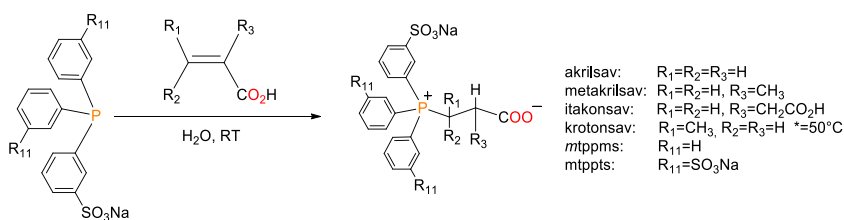
9. ábra. A *m*TPPMS-Li-t tartalmazó foszfóniumsó előállítása

Larpent és Patin megállapították, hogy a háromszorosan szulfonált trifenilfoszfint (*m*TPPTS-Na₃) készségesen reagál vízben különböző alkil-halogenidekkel, pl.: metil-jodiddal, metil-brómacetáttal, benzil-bromiddal, allil-bromiddal, propargil-bromiddal és akrilnitrillel (10. ábra). A reakciók szobahőmérsékleten egy éjszaka alatt végbemennek.^[24]



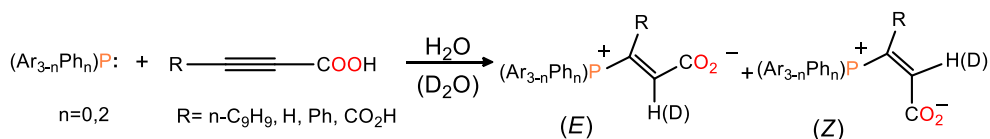
10. ábra. A *m*TPPTS- Na_3 reakciója alkil-halogenidekkel

Ugyanez a kutatócsoport kimutatta, hogy a *m*TPPTS- Na_3 és a *m*TPPMS- Na vizes közegben pillanatszerűen reagálnak aktivált olefinkarbonsavakkal szobahőmérsékleten (11. ábra).^[24]



11. ábra. A szulfonált foszfinok reakciója aktivált olefinkarbonsavakkal

A kutatók különböző α -acetilén-karbonsavakat, többek közt az acetilén-dikarbonsavat is reagáltatták szobahőmérsékleten, vizes közegben szulfonált foszfinokkal. Vízoldható, könnyen izolálható ikerionos vinil-foszfóniumsókat kaptak végeredményül (12. ábra).^[25]



12. ábra. Ikerionos vinil-foszfóniumsók előállítása

Megállapították, hogy minden esetben a termékek *E*- és *Z*-izomerének keveréke képződik, utóbbi nagyobb mennyiségben megtalálható az elegyben.^[25]

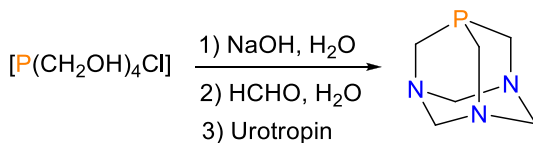
3.3. A PTA tulajdonságai és módosításai

3.3.1. A PTA előállítása és jellemzése

A vizes oldatok közegként való alkalmazása fémorganikus és szervetlen komplexek által katalizált reakciókban igen elterjedt, így a drága szerves oldószerek használatát minimalizálhatjuk. Mivel a trifenilfoszfint és származékait leggyakrabban a fémorganikus kémiában és katalízisben használják, az arilcsoportok szulfonálása, amelyek ionos vízóldható foszfinkomplexeket eredményeznek, széles körben elterjedtek. A katalízisben széles körben alkalmazott tercier foszfinokat valamilyen poláros csoport (leggyakrabban $-\text{SO}_3^-$) beépítésével teszik vízóldhatóvá. Ezzel szemben a PTA-t semleges P-donor ligandumként használják, amely a tercier amin nitrogénjeihez való H-kötés miatt vízben oldódik. Előnye, hogy levegőn rendkívül stabil és térigénye kicsi. Ezen kívül jellemzően erősebben kötődik a fémcentrumokhoz, mint a fenilszulfonált foszfin ligandumok.^[26]

Az 1,3,5-triaza-7-foszfatriciklo[3.3.1.1^{3,7}]dekánt (PTA) először egy amerikai kutatócsoport állította elő 1974-ben D. J. Daigle vezetésével, miközben új égésgátló polimerek előállítása után kutattak.^[27]

Előállításakor NaOH-oldattal semlegesítjük a tetrakis(hidroximetil)-foszfónium-klorid (THPC) oldatot, majd az így kapott trisz-hidroximetil-foszfin formaldehiddel és urotropinnal reagáltatjuk jeges vízben (13. ábra).



13. ábra. A PTA előállítása

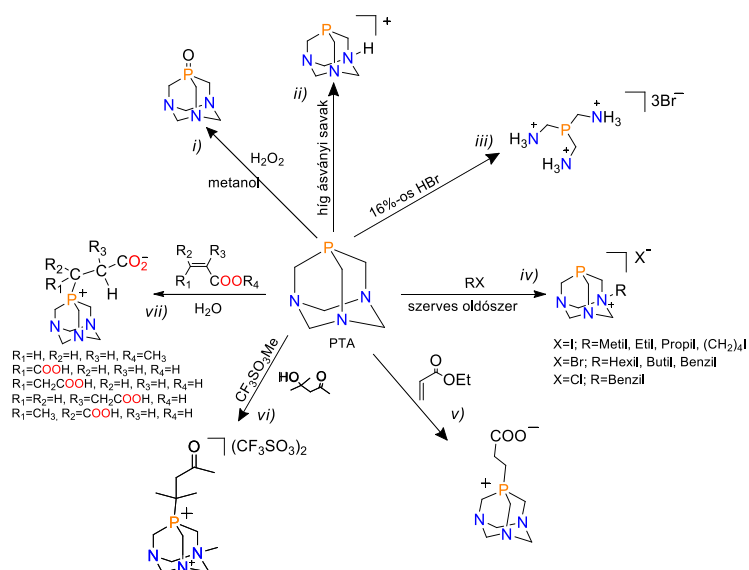
Forró etanolból, vagy acetontól történő átkristályosítása után a PTA jó hozammal, általában analitikai tisztaságban nyerhető.^[26] Széleskörű alkalmazásához kiváló fizikai- kémiai tulajdonságai is hozzájárulnak, ugyanis

a vegyület 260 °C hőmérsékletig termikusan stabil. A szulfonált foszfinokkal ellentétben kevésbé oxigénérzékeny, így inert atmoszféra nélkül is előállítható és eltartható, továbbá kiválóan oldódik vízben (235 g/l), kloroformban, acetonban, diklórmetánban és dmso-ban is. Jól oldódik metanolban és etanolban, de nagyobb szénatomszámú alkoholokban (már 2-propanolban, ill. n-butanolban) kisebb az oldékonysága. Apoláros oldószerekben (pl.: toluolban, benzolban, hexánban) egyáltalán nem oldódik.^[26]

A szulfonált foszfinokkal ellentétben, csak erélyes körülmények között oxidálható, pl. forró hidrogén-peroxiddal (14. ábra: i).^[26]

3.3.2. A PTA N-és P-atomjainak átalakításai

A PTA ligandum egyik nitrogén atomja kvaternerizálható. Híg ásványi savakkal protonálható (14. ábra: ii),^[28] tömény HBr-oldatban pedig mindhárom nitrogén atomja protonálható (14. ábra: iii).^[29] A PTA egyik nitrogén atomja könnyen alkilezhető, ha a foszfin acetonos oldatát alkil-halogenidekkel forraljuk; N-alkil ammóniumsók válnak ki az oldatból (14. ábra: iv).^[3,29]

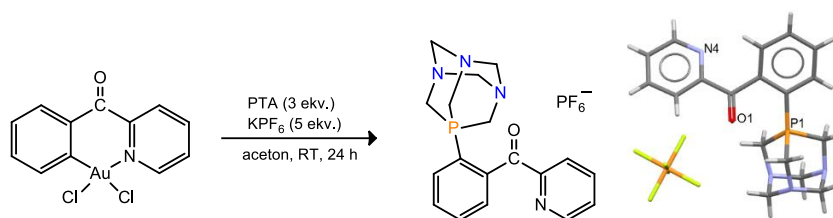


14. ábra. A PTA néhány átalakítása

A legtöbb esetben szükséges a nyers termék átkristályosítással történő tisztítása.

He és munkatársai vizsgálataik során kimutatták, hogy a PTA hatékony organokatalizátor mind az alifás, mind az aromás aldehidek Baylis-Hillman típusú reakciójában aktivált alkénnel, beleértve az etil-akrilátot és metilvinil-ketont is. A reakció termékeként egy ikerionos szerkezetű foszfóniumsót azonosítottak (14. ábra: v). Az adduktumot sikerült elkülöníteniük, melynek molekulaszerkezetét egykristály röntgendiffrakciós módszerrel határozták meg.^[30]

Bonsignore és munkatársai Au(III)-komplexet ($[\text{Au}(\text{C}^{\text{O}}\text{N})\text{Cl}_2]$ ($\text{C}^{\text{O}}\text{N}$: 2-benzoilpiridin) reagáltattak acetonban a PTA-val (15. ábra).^[31]



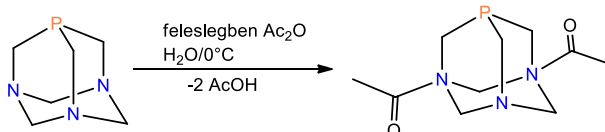
15. ábra. $[\text{Au}(\text{C}^{\text{O}}\text{N})\text{Cl}_2]$ és PTA reakciója és képződött foszfóniumsó szilárd-fázisú szerkezete

Ha egy ekvivalens PTA-t alkalmaztak, nagyon alacsony hozamot sikerült elérniük (~10%), azonban a PTA feleslegben (2 és 3 ekvivalens) történő alkalmazásával 49% és 88% hozammal sikerült a foszfóniumsót előállítaniuk 24 óra alatt, enyhe körülmények között, szobahőmérsékleten. A képződő foszfóniumsónak meghatározták a szilárd-fázisú szerkezetét is, amely további bizonyíték a C-P kötés kialakulására a redukív eliminációs reakcióban. A foszfóniumsó képződésének mechanizmusára $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektroszkópiás, nagy felbontású tömegspektrometriás (HR-ESI-MS) mérésekkel tettek javaslatot, amelyet DFT (sűrűségfunkcionál-elmélet) számításokkal is kiegészítettek.^[31]

A PTA-t szerves oldószerekben nem csak metil-jodiddal, hanem metil-trifláttal ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$) is alkilezték. Azt találták, hogyha a foszfint vizes acetonban forraljuk metil-triflát jelenlétében, akkor a foszfor atomja kvaternelizálódik, ezzel egyidejűleg egy nitrogén atomja is alkileződik (14. ábra: vi). A vegyület molekulaszervezetét egykristály röntgendiffrakcióval is igazolták.^[32]

A Debreceni Egyetem Fizikai Kémiai Tanszékének munkatársai malein- és fumársavval vizes közegben reagáltatták a PTA-t. A korábbi megfigyelésekkel ellentétben kimutatták, hogy a PTA telítetlen dikarbonsavakkal foszfóniumsókat képez vizes oldatokban.^[33] Ugyanaz a termék képződött, ha a maleinsavat, vagy annak izomerét, a fumársavat alkalmazták, de utóbbi reakció sokkal lassabban megy végbe (14. ábra: vii). Tovább csökkent az átalakulás sebessége, ha ugyanezen dikarbonsavak 2-metil származékait használták a kutatók reaktánsként. A citrakonsav és PTA reakciójában 70 °C-on két nap alatt mindössze 40%, a *transz*-izomerből (mezakonsav) pedig kilenc hónap alatt is csak 8,5% konverziót sikerült elérniük (14. ábra: vii).

A 3,7-diacetil-1,3,7-triaza-5-foszfabiciklo[3.3.1]nonán (DAPTA) a PTA di-*N*-acetilezett származéka. Először Siele állított elő 1977-ben,^[34] azonban sokáig feledésbe merült. Sokkal később, 2004-ben Darensbourg és munkatársai több átmenetifém-komplexet is előállítottak a foszfinnal.^[35] Az elmúlt két évtizedben a levegőn stabil, kiváló vízoldékonyságú, kis méretű aminoszfín számos kutatás középpontjába került.



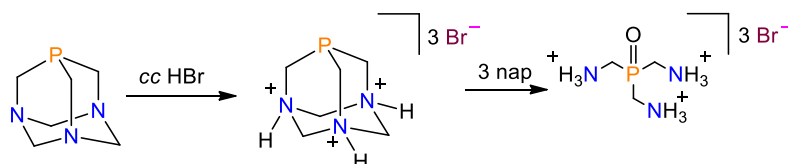
16. ábra. A DAPTA előállítása

Könnyen előállítható a PTA vizes közegben, 0 °C-on elvégzett, feleslegben alkalmazott ecetsav-anhidriddel történő acetilezésével (16. ábra).^[34,35]

3.3.2.1. A $P(CH_2NH_3)_3^{3+}$ és a $O=P(CH_2NH_3)_3^{3+}$ előállítása

Ismert, hogy a PTA egyik nitrogén atomja híg savakkal protonálható, a foszfin további nitrogén atomjai csak tömény (58%-os) hidrogén-bromid oldatban protonálhatóak.^[29] Kathó és munkatársai szintelen, tömbös kristályok formájában különítették el a $(PTA-H_3)Br_3$ -t. A tömény savas reakcióelegyből három nap elteltével, a $\{O=P(CH_2NH_3)_3\}Br_3$ só, fehér kristályok formájában vált ki (17. ábra).^[29] A vegyület klorid sóját Kotek és munkatársai is kristályosították, megállapították, hogy az ellenionok minősége nem befolyásolja a kristályosodási tulajdonságait.^[36]

Daigle és Frank a PTA adamantán vázát 16%-os HBr-oldatban is felbontották és a $P(CH_2NH_3)Br_3$ sót különítették el (17. ábra).^[37]



17. ábra. A PTA reakciója különböző töménységű HBr-oldatokkal

Legjobb tudomásom szerint a $P(CH_2NH_3)_3^{3+}$ -t nem alkalmazták komplexképzésre, csak a vegyület oxidját. Egy 2018-ban megjelent közleményben vizsgálták a $\{O=P(CH_2NH_3)_3\}Cl_3$ koordinációs viselkedését Co(III), Ni(II) és Cu(II)-ionok jelenlétében. A kutatók különböző fém:ligandum aránynál oldategyensúlyi vizsgálatokat is végeztek, valamint szilárd formában előállították a $[Co(O=P(CH_2NH_2)_3)_2]Cl_3$, $[LiCl(H_2O)]_2[Cu(O=P(CH_2NH_2)_3)_2]$ és a $[LiCl(H_2O)]_2[Cu(O=P(CH_2NH_2)_3)_2]$ vegyületeket.^[36]

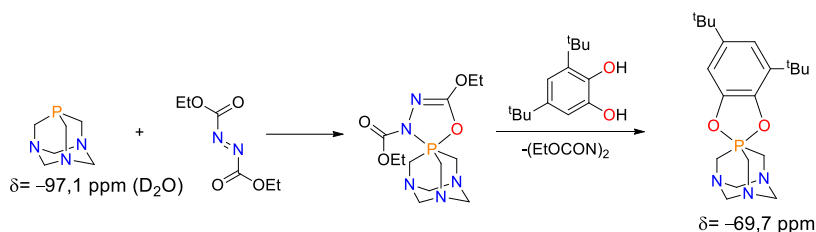


18. ábra. A $[\text{LiCl}(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Cu}(\text{O}=\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_3)_2]$ és a $[\text{Co}(\text{O}=\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_3)_2]^{3+}$ szerkezetei

A 18. ábrán láthatjuk, hogy a fémionokhoz két ligandum koordinálódik a nitrogén atomjaikon keresztül.

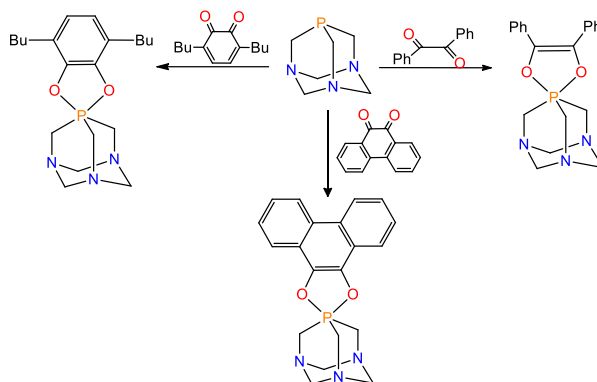
3.3.3. PTA tartalmú P(V)- spirofoszforán típusú vegyületek előállítása

A szakirodalomból ismert, hogy a PTA és a dietil-azodikarboxilát kölcsönhatásában a megfelelő foszforoxoamidot képz, amely különböző 1,2-diolokkal történő további reakcióval P(V)-spirofoszforán típusú vegyületet eredményez (19. ábra).^[38]



19. ábra. A P(V)-spirofoszforán típusú vegyület előállítása

Hasonló dioxospirofoszforán típusú származékokat állíthatunk elő különböző ortokinonokkal, például 3,5-diterc-butil-ortobenzokinonnal és 9,10-fenantrénkinonnal. Az 1,2-difeniletán-1,2-dion és más diketonok szintén hasonló P(V)-vegyületeket adnak a PTA foszforatomjának a keton oxigénatomjára intézett nukleofil támadása révén (20. ábra).^[38]



20. ábra. Dioxospirofoszforán típusú PTA származékok előállítása

A P(V)-spirofoszforán vegyületek képződését ^{31}P NMR vizsgálattal igazolták, azt találták, hogy kémiai eltolódásuk jellemzően -60 és -80 ppm között található. Az így előállított vegyületek közül egyiknek sem határozták meg a molekulaszervezetét egykristály röntgendiffrakciós módszerrel.^[38]

3.3.4. A PTA átmenetifém-komplexei

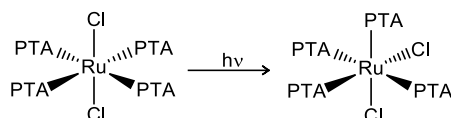
3.3.4.1. A PTA és származékainak Ru(II)-komplexei

Az elmúlt évtizedekben számos tanulmány jelent meg a PTA ruténium komplexeiről. Ezek a komplexek katalitikus és potenciális gyógyászati tulajdonságaik miatt kulcsfontosságú szerepet töltenek be a koordinációs kémia fejlődésében.^[3]

A PTA első Ru(II)-ionokkal képzett komplexét 1997-ben állították elő, amikor hat ekvivalens PTA-val 96%-os etanolban forralták a hidratált RuCl_3 -ot. Az így elkülönített *transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{PTA})_4]$ komplexet aromás-aldehidek hidrogénezésére használták 5 M-os nátrium-formiát-oldatban, 80°C -on (21. ábra).^[39]

Romerosa és csoportja ligandumcserével – a $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ -t és három PTA-t etanolban forralva, a fény kizárása mellett – állította elő a *transz*- $[\text{RuCl}_2(\text{PTA})_4]$ -t és bizonyították, hogy a komplex vizes és kloroformos

oldatban fény hatására ($\lambda = 416 \text{ nm}$, 25°C) a *cisz*-[RuCl₂(PTA)₄] módosulattá alakul (21. ábra). A kutatók megállapították, hogy az átalakulás vízben irreverzibilis, azonban kloroformban a *cisz*-izomer $\lambda = 367 \text{ nm}$ hullámhosszúságú fénnel (25°C) a *transz*-[RuCl₂(PTA)₄]-vá alakítható.^[40]

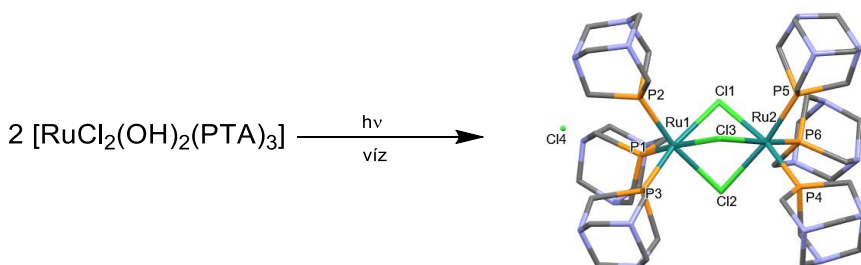


21. ábra. A *transz*-[RuCl₂(PTA)₄] komplex átalakulása

Frost és munkatársai sikerrel alkalmazták a [RuCl₂(PTA)₄]-t katalizátorként vizes közegben, reflux hőmérsékleten a nitrilek vízáddíciós reakciójában (konverzió: >99%).^[41]

Laurenczy és csoportja kimutatta, hogy a *transz*-[RuCl₂(PTA)₄] komplex dmso-ban aktívan katalizálja a szén-dioxid direkt dehidrogénezését. Azonban nem alkalmazták a *transz*-[RuCl₂(PTA)₄]-t sem a hangyasav, sem a nátrium-formiát dehidrogénezésében.^[42]

A Fizikai Kémiai Tanszék munkatársai megfigyelték, hogy a [RuCl₂(OH)₂(PTA)₃] komplex fényérzékeny, és vizes oldatának megvilágítása esetén a kétmagvú [(PTA)₃Ru(μ-Cl)₃Ru(PTA)₃]Cl komplex képződik. A [(PTA)₃Ru(μ-Cl)₃Ru(PTA)₃]Cl úgy is előállítható, hogy a [RuCl₂(OH)₂(PTA)₃] vizes oldatát melegítették (22. ábra).^[43]

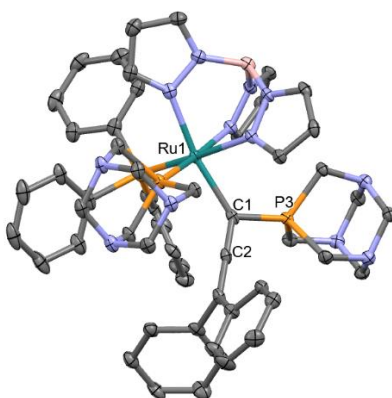


22. ábra. A [(PTA)₃Ru(μ-Cl)₃Ru(PTA)₃]Cl előállítása

A kétmagvú Ru-PTA₃ katalitikus aktivitása elmarad a [RuCl₂(OH)₂(PTA)₃]

vegyületétől az aromás aldehidek hidrogénátvitel reakciójában, azonban hatékonyabbnak bizonyult a nitrilek vízaddíciós reakciójában.^[43]

Peruzzini és munkatársai igazolták, hogy foszfóniumsó a Ru(II)-komplexben kötött telítetlen vegyületekkel is képződhet. A $[\text{TpRuCl}(\text{PTA})(\text{PPh}_3)]$ (Tp: hidrotrisz{1-pirazolil}borát) és 1,1-difenil-2-propin-1-ol reakciójában képződő allenilidén komplex C_α pozícióján történő nukleofil addíció eredményezi a $[\text{TpRuCl}\{\text{C}(\text{PTA})=\text{C}=\text{CPh}_2\}(\text{PTA})]$ komplexet (23. ábra), mely ritka példája a szerkezetileg rokon Ru(II)-allenilidéneknek.^[44]



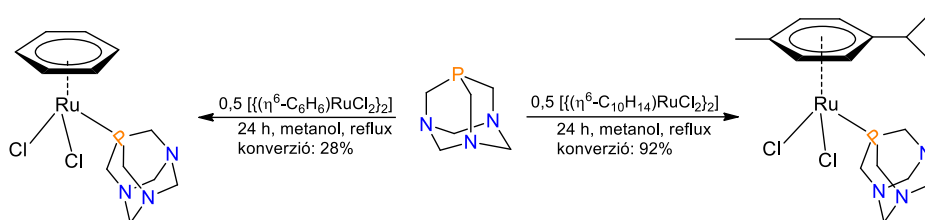
23. ábra. A $[\text{TpRuCl}\{\text{C}(\text{PTA})=\text{C}=\text{CPh}_2\}(\text{PTA})]^+$ szerkezete

3.3.4.1.1. PTA és származékainak Ru(II)-félszendvics komplexei

A félszendvics Ru(II)-komplexeket legtöbbször szerves oldószerben állítják elő a megfelelő Ru(II)-prekursor és ligandum felhasználásával.^[3,4,45-50]

Dyson és munkatársai állították elő a $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{PTA})]$ -t a foszfin és a $\{(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2\}_2$ metanolos oldatának 24 órás forralásával, ahol 92%-os kitermelést értek el (24. ábra).^[45] A vegyületről igazolták, hogy kötődik hiszton fehérjékhez, és az új, daganat közeli erek kialakulását gátolják.^[46] A $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2(\text{PTA})]$ -t a Fizikai Kémiai Tanszék kutatói

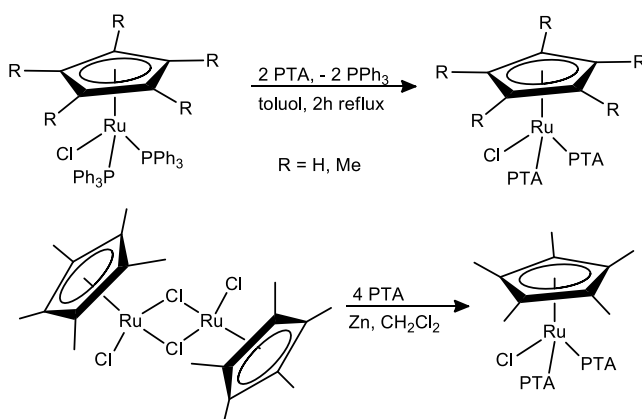
állították elő, azonban csak 28% kitermelést tudtak elérni hasonló reakcióban (24. ábra).^[47]



24. ábra. A Ru(II)-félszendvics komplexek előállítása

Gimeno és munkatársai az egy napos forralás idejét jelentősen lecsökkentették, szobahőmérsékletű kloroformban 3 óra alatt állították elő a Ru(II)-félszendvics komplexeket (24. ábra).^[48]

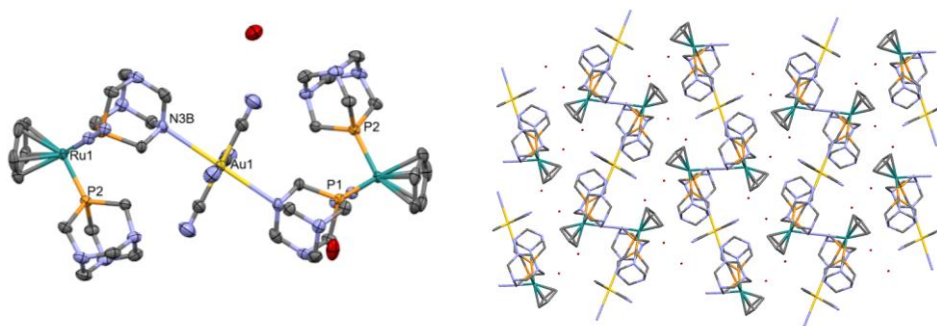
Peruzzini és munkatársai két PTA egységet tartalmazó, $[(C_5R_5)RuCl(PTA)_2]$ ($R = H, Me$) összetételű, vízzoldható komplexeket szintetizáltak (25. ábra), amelyek alkalmazhatók regioszelektív $C=C$ katalitikus hidrogénezésre, és potenciális kiindulási anyagok lehetnek stabil vízzoldható fémorganikus hidridek számára, valamint a $[(C_5Me_5)RuCl(PTA)_2]$ szignifikáns aktivitást mutatott a specifikus tumorsejt-proliferáció inhibitoraként.^[49]



25. ábra. A $[(C_5R_5)RuCl(PTA)_2]$ komplex előállítása

Az előállított komplexek szerkezetét később Frost és Mebi igazolták egykristály röntgendiffrakciós módszerrel.^[50]

Romerosa kutatócsoportja az Au-tartalmú vízoldható, kétfémes koordinációs polimert, a $[\{\text{Cp}(\text{PTA})_2\text{Ru}(\mu\text{-CN})\text{RuCp}(\text{PTA})_2\}\{\text{Au}(\text{CN})_4\}]_{\infty}^{-}$ ^[51] (26. ábra) is előállította a $[\text{RuCp}(\text{PTA})_2-\mu\text{-CN}-1\kappa\text{C}:2\kappa^2\text{N}-\text{RuCp}(\text{PTA})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ -ból ^[55] kiindulva.



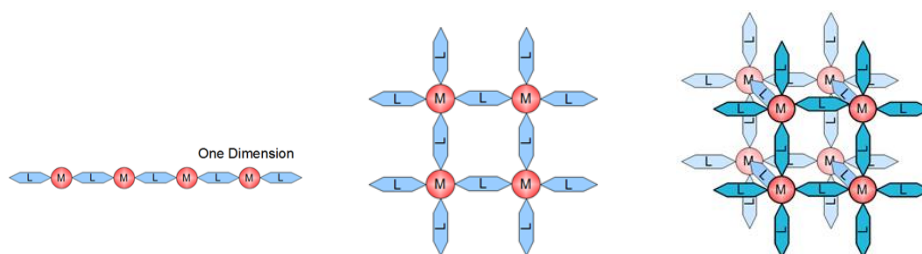
26. ábra. A $[\{\text{Cp}(\text{PTA})_2\text{Ru}(\mu\text{-CN})\text{RuCp}(\text{PTA})_2\}\{\text{Au}(\text{CN})_4\}]_{\infty}$ koordinációs polimer láncrészlete és csomagolási diagramja

A Ru–Au láncok elektrosztatikus kölcsönhatások és a $[(\text{PTA})_2\text{CpRu}(\mu\text{CN})\text{RuCp}(\text{PTA})_2]^+$ és az $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ egységek közötti hidrogénkötések révén háromdimenziós molekula hálózatokat alkotnak. ^[51]

3.3.5. A koordinációs polimerek (CP) fogalma

A koordinációs polimerek (CP) olyan „végtelen” kiterjedésű, ismétlődő részekből álló szervesetlen vagy fémorganikus szerkezetek, melyek általában több és többféle donoratómmal (pl.: foszfor-, kén-, nitrogén-, oxigénatómmal) rendelkeznek, amiket a felhasznált ligandumok kötnek össze a fémionokkal (általában átmeneti-fémion), többnyire koordinációs kötéssel. Ligandumaik igen változatos szerkezetűek lehetnek, általában ezek határozzák meg a polimer kialakított szerkezetét. Ilyen koordinációs polimert mutat pl. az előző fejezet 26. ábrája is.

A koordinációs polimerek (CP) osztályozása első sorban a kialakult láncok dimenzionalitása alapján történik, így lehetnek egy-, két-, vagy háromdimenziósak attól függően, hogy a tér melyik irányába terjednek ki. Az egydimenziós szerkezetek a tér x-tengelye mentén egyenes vonalban; a kétdimenziós láncok már a sík két irányában (x és y tengely), míg a háromdimenziós szerkezetek pedig a tér mindhárom irányában (x, y és z tengely) is kiterjednek, ezzel létrehozva az érdekes strukturális szerkezeteket (27. ábra).^[72]



27. ábra. Az egy-, két- és háromdimenziós koordinációs polimerek

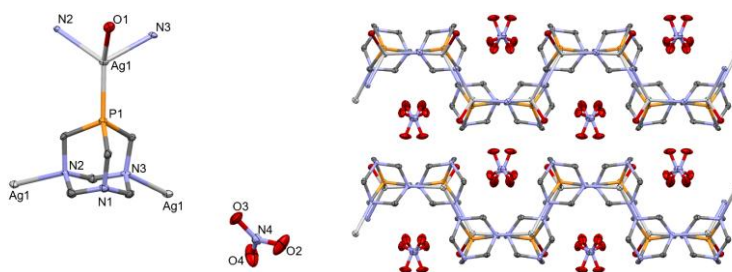
Megkülönböztetünk még MOF (Metal Organic Framework) típusú szerkezeteket, melyek különböző méretű üregekkel rendelkeznek, amelyekben általában vendégmolekulák foglalnak helyet. A csatornákat kitöltő vendégmolekulák általában a kristályosítás során alkalmazott oldószerből származnak, melyek nem vesznek részt kötés kialakításában az őket körülvevő ráccsal.

Az irodalomban találunk példát arra, ahol a PTA-t és származékait választották a kutatók ligandumnak ilyen önszerveződő polimerek kialakításához ezüst-, arany-, és réz-ionokkal.^[3b,4]

3.3.6. A PTA ezüst(I)-komplexei

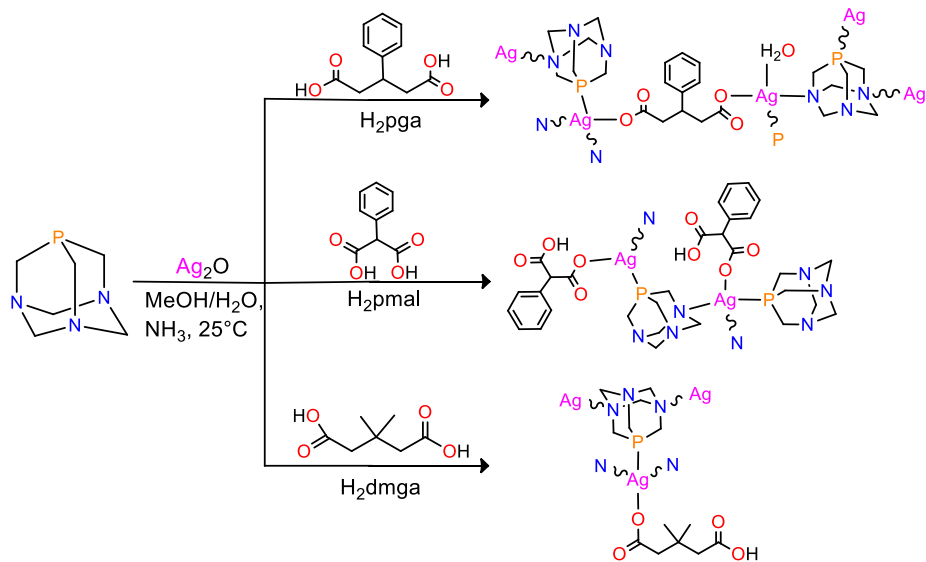
Az elmúlt években a hagyományos antimikrobiális szerekkel szemben többszörösen rezisztens baktérium- és gombatörzsek világszerte közegészségügyi problémává váltak, ez indokolja az erősebb, fémtartalmú, antimikrobiális hatású szerek kifejlesztését. Tekintettel az ezüstionok antimikrobiális hatására, a különféle Ag(I)-alapú fém-organikus vázak (bioMOF-ok) vagy koordinációs polimerek (CP-k) előállítása különösen alkalmasak lehetnek ilyen „testre szabott” anyagok előállítására, pl.: antimikrobiális szerek és anyagok élelmiszer-csomagoláshoz, sebkötözőkhöz, vízkezeléshez.^[52]

Laguna és munkatársai állították elő a PTA első ezüst polimerét. A foszfint vízben reagáltatták ekvivalens mennyiségű AgNO₃-tal és a kétdimenziós [(Ag(κOH₂)(μ₃-PTA-κ³P:N:N)]_n(NO₃)_n-t sikerült izolálniuk. Ez az első *P,N,N'*-koordinációval rendelkező PTA komplex, melynek alapegysége egy *P*-koordinált PTA molekulából és nitrogén donor atomjain egy-egy Ag(I)- ionból áll, mely fémionokhoz H₂O molekula is koordinál (28. ábra).^[53]



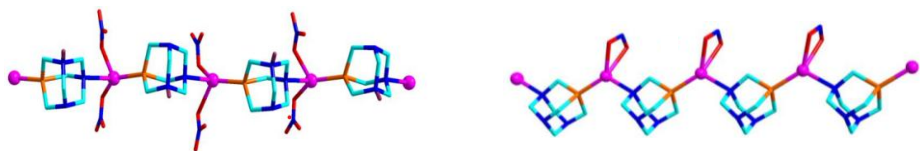
28. ábra. [(Ag(κOH₂)(μ₃-PTA-κ³P:N:N)]_n(NO₃)_naszimmetrikus egysége és hosszútávú elrendeződése

Kirillov és munkatársai a 29. ábrán látható polimereket szintetizálták a kiindulási anyagok szobahőmérsékleten történő kétórás kevertetésével.^[52]



29. ábra. Ag- tartalmú koordinációs polimerek előállítása

Egy másik tanulmányukban leírták, hogy a PTA ligandum képes foszfor-, illetve nitrogénatomján keresztül is kapcsolódni az Ag(I)-ionhoz, így *P*, *N*- koordinációs módot kialakítani. A képződött egydimenziós koordinációs polimerek, a $[\text{Ag}(\mu\text{-PTAH})(\text{NO}_3)_2]_n$, és a $[\text{Ag}(\mu\text{-PTAH})(\text{NO}_2)]_n$ a 30. ábrán láthatóak.^[54]



30. ábra. Az egy dimenziós $[\text{Ag}(\mu\text{-PTAH})(\text{NO}_3)_2]_n$ és a $[\text{Ag}(\mu\text{-PTAH})(\text{NO}_2)]_n$ molekulaszervezetei

Az előállított polimereket széleskörűen jellemezték, szerkezetüket egykristály röntgendiffrakcióval határozták meg. Ezen túlmenően biológiai aktivitásukat is vizsgálták, ahol azt találták, hogy figyelemre méltó aktivitást mutatnak egyes baktérium- és élesztőgomba törzsekkel szemben. *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherchia coli* és *Candida albicans* fajokkal szemben vizsgálták az Ag-PTA alapú koordinációs polimerek növekedésgátló hatását.

Kontroll kísérletekben ezüst-nitrát és acetát sókat alkalmaztak, ahol azt találták, hogy az Ag-PTA alapú vegyületek 2–4-szer kisebb koncentrációban történő alkalmazása is elég, hogy kifejtsék antimikrobiális hatásukat.^[52, 54]

4. Kísérleti körülmények

4.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek

Munkám során használt kiindulási anyagokat, a PTA-t,^[27] a (PTA-Me)I-t,^[26] P-(2-karboxietil)-PTA-t,^[30] $[\{(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2\}_2]\text{-t}$,^[56a] $[\{\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_{14})\text{Br}_2\}_2]\text{-t}$,^[56b] $\{\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_3)_3\}\text{Br}_3\text{-ot}$ ^[37] irodalmi receptek alapján állítottam elő.

Az acetilén-dikarbonsavat, maleinsavat, citrakonsavat, itakonsavat, glutakonsavat, akrilsavat, metil-akrilátot, benzil-kloridot, benzil-bromidot, 4-klór-benzil-kloridot, 2-brómetanolt, 4-metil-benzil-kloridot és a nátrium-tertrafenil-borátot a Sigma-Aldrich Kft.-től, a metil-jodidot, az 1,4-dibrómbutánt, és a brómeccsav-etilésztert a Merck Kft.-től vásároltuk és a vegyületeket további tisztítás nélkül használtam fel kísérleteimhez.

Az Alfa Aesar-től származó AgPF_6 -tal, valamint a Sigma-Aldrich Kft.-től származó AgBF_4 , AgPF_6 , AgNO_3 , AgCF_3SO_3 -tal és Ag-toziláttal állítottam elő az ezüst(I)-tartalmú polimereket, ezek a tisztasága >99%. Az NMR-oldószereket (CD_3OD , D_2O , CDCl_3 , $d_6\text{-dmsO}$) a Sigma-Aldrich Kft.-től vásároltuk.

4.2. A PTA N-alkilezett származékainak előállítás a bolygóműves golyósmalomban

Egy 12 ml-es RETSCH típusú rozsdamentes acél őrlőedénybe 100 mg (0,64 mmol) PTA-t mértem be, és 6 db ($\varnothing = 5$ mm) rozsdamentes csapágygolyót helyeztem el benne. Ezután 100 μl (1,60 mmol) metil-jodidot, 190 μl (1,65 mmol) benzil-kloridot; 180 μl (1,67 mmol) 1-brómbutánt, 180 μl (1,62 mmol) brómeccsav-etilésztert, 230 μl (1,92 mmol) 1,4-dibrómbutánt, 114 μl (1,61 mmol) 2-brómetanolt, vagy 220 μl (1,70 mmol) 4-metil-benzil-kloridot, 230 μl (1,70 mmol) 4-klór-benzil-kloridot mértem hozzá. Négy óra őrlés (rpm 550-600) után az egyes edényekben levő fehér színű nyersterméket kis mennyiségű

metanollal kioldottam az edény faláról és a golyókról, majd vattán szűrtem. Az oldószert csökkentett nyomáson eltávolítottam, majd a terméket egy G4-es üvegszűrőre vittem át, melyet 2×10 ml dietil-éterrel mostam és szárítottam.

A metil-jodid nagy sűrűségű, illékony folyadék, mely gőzének belélegzése hányingert, szédülést, köhögést és hányást okozhat. Károsíthatja a tüdőt, májat, vesét és az idegrendszert. Bőrrel hosszabb ideig érintkezve égési sérülést, nagy mennyiségben belélegezve tüdővizenyőt okoz. A vele történő munkát nagyon körültekintően, a megfelelő védőfelszerelés használata mellett, jól szellőző vegyi fülke alatt végezzük.

Metil-jodid és PTA adduktuma (1):

Kitermelés: 181 mg (0,60 mmol, 95%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): –85,6 (s) ppm.

Benzil-klorid és PTA adduktuma (2):

Kitermelés: 172 mg (0,60 mmol, 95%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): –82,3 (s) ppm.

1-brómbután és PTA adduktuma (3):

Kitermelés: 185 mg (0,63 mmol, 98%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): –82,4(s) ppm.

Elemanalízis: a $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{PBr}$ ($M=294,17$ g/mol) vegyületre számított (%):

C: 40,83, H: 7,20, N: 14,28, mért (%): C: 40,50, H: 7,08, N: 14,41.

Brómecetsav-etilészter és PTA adduktuma (4):

Kitermelés: 188 mg (0,58 mmol, 91%).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, D_2O , 25 °C): 13,3 (COCH_2CH_3), 45,8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 20$, NCH_2P), 54,3 (d, $^1J_{\text{PC}} = 33$, PCH_2N^+), 60,4 (COCH_2CH_3), 63,7 ($\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}$), 69,5 (NCH_2N), 80,3 ($\text{N}^+\text{CH}_2\text{N}$), 164,6 ($-\text{CO}-$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): –82,8 ppm, MeOD-ben: –80,3 ppm.

Elemanalízis a $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{PBr}$ ($M = 324,15$ g/mol) vegyületre: számított (%):

C: 37,05, H: 5,91, N: 12,96, mért (%): C: 36,69, H: 6,08, N: 12,94.

1,4-dibrómbután és PTA adduktuma (5):

Kitermelés: 223 mg (0,62 mmol, 97%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): –83,7(s) ppm.

2-brómetanol és PTA adduktuma (6):

Kitermelés: 164 mg (0,58 mmol, 91%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): –83,1(s) ppm.

4-metil-benzil-klorid és PTA adduktuma (7):

Kitermelés: 177 mg (0,59 mmol, 93%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): –83,0(s) ppm.

4-klór-benzil-klorid és PTA adduktuma (8):

Kitermelés: 183 mg (0,57 mmol, 90%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): –83,0(s) ppm.

4.3. A *P*-(2-karboxietil)-PTA (9) előállítása

a) metil-akrilát és PTA reakciójával víz-aceton elegyben

Jól szellőző fülke alatt, egy 100 ml-es Schlenk-edényben 500 mg (3,18 mmol) PTA-t oldottam fel 5 ml oxigénmentesített vízben, majd 310 μl (3,4 mmol, $\rho = 0,95$ g/ml) metil-akrilátot pipettáztam hozzá. Ehhez a reakcióelegyhez pár csepp acetont csepegtettem, hogy homogén oldatot kapjak, majd 7 órán át 70 °C-on kevertettem. Az oldószert csökkentett nyomáson eltávolítottam, a törtfehér színű visszamaradt szilárd anyagot 5 ml metanolban feloldottam és Hyflo Super Cel rétegen átszűrtem. Az oldatot bepároltam, a fehér színű maradékot 3 $\times$ 10 ml acetonnal, majd 2 $\times$ 10 ml dietil-éterrel mostam. Kitermelés: 649 mg (2,83 mmol, 89%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): –37,6 (s) ppm.

A metil-akrilát belélegezve mérgező hatású, bőrrel érintkezve ártalmas, súlyos bőrirritációt okoz, irritálja a nyálkahártyákat, valamint fokozottan tűzveszélyes szintelen folyadék, ezért a vele történő munkát nagyon körültekintően, a megfelelő védőfelszerelés használata mellett, jól szellőző vegyi fülke alatt végezzük.

b) akrilsav és PTA reakciójában golyósmalomban

Egy 12 ml-es RETSCH típusú rozsdamentes acél őrlőedénybe 157 mg (1 mmol) PTA-t és 69 μl (1 mmol) akrilsavat adtam 5 db rozsdamentes acél őrlőgolyóval ($\varnothing = 5\text{ mm}$) együtt. Az elegyet 550 fordulat/perc sebességgel őrlöttem 2 órán át (2 perc őrlés és 1 perc hűtés ciklusokban). A terméket a lehető legkisebb mennyiségű vízzel (~3 ml) kimostam a reakcióedényből és csökkentett nyomáson bepároltam. A visszamaradt fehér színű szilárd anyagot 5 ml acetonnal, majd 5 ml dietil-éterrel mostam.

Kitermelés 201 mg (0,88 mmol, 88%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): –37,6 (s) ppm.

Az előállított vegyület már ismert az irodalomból^[30], ^{31}P NMR spektroszkópiával igazoltam, hogy az ismert vegyületet (**9**) állítottam elő.

Az akrilsav maró hatású szintelen folyadék, irritálja a bőrt, szemmel érintkezve károsíthatja a szaruhártyát, és irreverzibilis sérülést okozhat. Gőzeinek belégzése irritálja a légutakat, álmoságot, fejfájást, nagyobb mennyiségben tüdőödémát okoz. A vele történő munkát nagyon körültekintően, a megfelelő védőfelszerelés használata mellett, jól szellőző vegyi fülke alatt végezzük.

4.4. A P-(2-karboxietil)-PTA (9) N-metilezése mechanokémiai körülmények között

a) a P-(2-karboxietil)-PTA (9) és MeI reakciójában

Egy 12 ml-es RETSCH típusú rozsdamentes acél őrlőedénybe 229 mg (1 mmol) P-(2-karboxietil)-PTA-t (9) mértem be, majd hozzá pipettáztam 70 μ l (1,10 mmol) metil-jodidot és 6 darab rozsdamentes acél csapágygolyót (G100; $\varnothing$ = 5 mm) helyeztem el benne. Két óra őrlés (550 rpm) után a fehér színű nyersterméket metanollal leoldottam az edény faláról és a golyókról, majd vattán szűrtem. Az oldószert csökkentett nyomáson eltávolítottam, majd egy G4-es üvegszűrőre vittem át a terméket, melyet 2 $\times$ 10 ml dietil-éterrel mostam, majd levegő átszívattal szárítottam.

Kitermelés: 326 mg (0,88 mmol, 88%).

^1H NMR (360 MHz, D_2O , 25 $^\circ\text{C}$): 2,75–2,44 (m, 4H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{-COO}$), 2,92 (d, J = 3 Hz, 3H, NCH_3), 4,11 (d, J = 5,0 Hz, 2H, PCH_2NC), 4,72–4,48 (m, 6H, NCH_2N , PCH_2N), 4,98 (bs, 4H, NCH_2NC) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, D_2O , 25 $^\circ\text{C}$): 25,48 (d, J_{PC} = 65,4 Hz $\text{P}^+\text{CH-CH}_2$), 27,36 (bs, $\text{P}^+\text{CH-CH}_2$), 48,63 (s, $\text{N}^+\text{-CH}_3$), 53,02 (bd, J_{PC} = 68,1 Hz, NCH_2P), 61,43 (m, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{P}$), 68,66 (bd, NCH_2N), 80,42 (s, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{N}$), 178,66 (bd, POC=O) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 $^\circ\text{C}$): –64,04 (s) ppm.

Elemanalízis: A $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{PI}\times\text{H}_2\text{O}$ (M = 389,14 g/mol) vegyületre kísérletileg meghatározott értékek (%): C: 30,50, H: 5,05, N: 10,14, számított értékek (%): C: 30,86, H: 5,43, N: 10,79.

A vízben, pozitív ionmódban felvett ESI-MS: $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{P} = [\text{M}+\text{H}]^+$ mért: 244,109 m/z , számított: $[\text{M}+\text{H}]^+$ 244,122 m/z .

b) akrilsav és (PTA-Me)I reakciójában

A 12 ml-es RETSCH típusú rozsdamentes acél őrlőedénybe 299 mg (1 mmol) (PTA-Me)I-t, 72 mg (1 mmol) akrilsavat mértem be, és 6 db rozsdamentes csapágygolyót (G100, Ø = 5 mm) helyeztem el benne. Négy óra őrlés (550 rpm) után a törtfehér színű nyersterméket metanollal kioldottam az edény faláról és a golyókról, majd vattán szűrtem. Az oldószert csökkentett nyomáson eltávolítottam, miközben az anyag színe elhalványodott, majd egy G4-es üvegszűrőre vittem át a terméket, melyet 2×10 ml dietil-éterrel mostam, majd megszárítottam.

Kitermelés: 300 mg (0,81 mmol, 81%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, D₂O, 25 °C): –64,09 (s) ppm.

c) akrilsav, PTA és MeI „one jar” reakciójában

A 12 ml-es RETSCH típusú rozsdamentes acél őrlőedénybe 157 mg (1 mmol) PTA-t, 70 µl metil-jodidot és 72 mg (1 mmol) akrilsavat mértem be, és 6 db rozsdamentes csapágygolyót (Ø = 5 mm) helyeztem el benne. Nyolc óra őrlés (550 rpm) után a világossárga színű, ragacsos nyersterméket metanollal kioldottam (nagy kitermelés érdekében) az edény faláról és az őrlőtestekről, majd vattán szűrtem. Az oldószert csökkentett nyomáson eltávolítottam, miközben az anyag színe halványodott, majd egy G4-es üvegszűrőre vittem át a terméket, melyet 2x10 ml dietil-éterrel mostam addig, amíg el nem színtelenedett, majd megszárítottam.

Kitermelés: 281 mg (0,76 mmol, 76%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, D₂O, 25 °C): –64,01(s) ppm.

4.5. A P-(2-karboxietil)-PTA (9) *N*-benzilezett származékainak előállítása mechanokémiai körülmények között

Egy 12 ml-es RETSCH típusú rozsdamentes acél őrlőedénybe 229-229 mg (1 mmol) P-(2-karboxietil)-PTA-t (9-t) mértem be, és jól szellőző vegyi fülke alatt az egyikbe 500 μ l (4,21 mmol) benzil-bromidot, a másikba 900 μ l (7,82 mmol) benzil-kloridot pipettáztam. Ezt követően 6 darab acél csapágygolyót ($\varnothing = 5$ mm) helyeztem el benne, majd gondosan lezártam az őrlőedényt. Két órán át 550 fordulat/perc frekvenciával őrltem. A képződött fehér színű termékeket acetonnal szűrőre mostam, majd porítottam, és további 2×10 ml acetonnal mostam. Ezt követően levegő átszívással szárítottam, az anyagokat fagyasztoóban tároltam.

Egykristály-röntgendiffrakciós vizsgálat céljából a bromid-ionokat tetrafenil-borát ionra cseréltem annak reményében, hogy a nagyméretű anionnal könnyebben kristályosodó vegyületet képez. Ennek kivitelezéséhez 100 mg (0,25 mmol) terméket és 1,5 ekvivalens Na-tetrafenil-borátot (128 mg, 0,38 mmol) mértem be egy-egy főzőpohárba, majd a legkevesebb mennyiségű vízben oldottam a szilárd anyagokat. A két oldat összeöntése során, – azonnal fehér anyagkiválást tapasztaltam – majd még 5 percig kevertettem a tejszerű oldatot. A kivált szilárd anyagot G4-es üvegszűrőn kiszűrtem és hideg vízzel mostam. A vegyület metanolból azonnal kristályosodott.

P-(2-karboxietil)-PTA és benzil-bromid reakciójában képződő termék (10b)

Kitermelés: 317,6 mg (0,80 mmol, 80%).

^1H NMR (360 MHz, D_2O , 25 °C): 2,72–2,33 (m, 4H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{-COO}$), 3,94 (bs, 2H, PCH_2NC), 4,34 (bs, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4,67–4,44 (m, 6H, NCH_2N , PCH_2N), 4,96 (dd, $J = 70$ Hz, 13 Hz, 4H, NCH_2NC), 7,85–7,18 (m, 5H, C_6H_5 -) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, D_2O , 25 °C): 25,7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 64$ Hz, $\text{P}^+\text{CH-CH}_2$), 27,4 (bd, $^2J_{\text{PC}} = 6$ Hz, $\text{P}^+\text{CH-CH}_2$), 53,2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 65$ Hz, NCH_2P), 57,4 (bd, $^1J_{\text{PC}} =$

64 Hz N^+CH_2P), 65,5 (s, N^+-CH_2-), 69,1 (d, $^1J_{PC} = 16$ Hz, NCH_2N), 79,1 (bs, N^+CH_2N), 124,4 (s, Ph), 129,6 (s, Ph), 131,2 (s, Ph), 132,9 (s, Ph), 178,7 (bd, $POC=O$) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): –62,05 (s) ppm.

Elemanalízis a $C_{16}H_{23}BrN_3O_2P \times H_2O$ vegyületre: mért értékek (%): C: 45,88, H: 6,93, N: 9,98, számított értékek (%): C: 45,94, H: 6,02, N: 10,05.

A vízben, pozitív ionmódban felvett ESI-MS: ($C_{16}H_{23}N_3O_2P^+$) = $[M-Br]^+$ mért: 320,1524 m/z , számított: $[M-Br]^+$ 320,1528 m/z .

P-(2-karboxietil)-PTA és benzil-klorid reakciójában képződő termék (10c)

Kitermelés: 298,9 mg (0,84 mmol, 84%).

^1H NMR (360 MHz, D_2O , 25 °C): 2,82–2,38 (m, 4H, PCH_2CH_2-COO), 3,95 (bs, 2H, PCH_2NC), 4,34 (bs, 2H, $NCH_2C_6H_5$), 4,73–4,48 (m, 6H, NCH_2N , PCH_2N), 5,00 (dd, $J = 80$ Hz, 13Hz, 4H, NCH_2NC), 7,96–7,34 (m, 5H, C_6H_5-) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (90 MHz, CD_3OD , 25 °C): 27,0 (d, $^2J_{PC} = 6$ Hz, P^+CH-CH_2), 27,2 (d, $^1J_{PC} = 75$ Hz, P^+CH-CH_2), 57,4 (d, $^1J_{PC} = 80$ Hz, NCH_2P), 60,2 (bs, N^+CH_2P), 64,8 (s, N^+-CH_2-), 69,2 (d, $^1J_{PC} = 16$ Hz, NCH_2N), 79,2 (bs, N^+CH_2N), 125,3 (s, Ph), 129,4 (s, Ph), 130,8 (s, Ph), 132,8 (s, Ph), 178,7 (bd, $POC=O$) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): –61,95 (s) ppm.

Elemanalízis a $C_{16}H_{23}ClN_3O_2P \times 3 H_2O$ vegyületre: mért értékek (%): C: 46,08, H: 7,99, N: 10,11, számított értékek (%): C: 46,89; H: 7,13; N: 10,25.

A vízben, pozitív ionmódban felvett ESI-MS: ($C_{16}H_{23}N_3O_2P^+$) = $[M-Cl]^+$ mért: 320,1523 m/z , számított $[M-Cl]^+$: 320,1528 m/z .

4.6. A PTA reakciói olefin-dikarbonsavakkal

a) Itakonsav reakciója PTA-val vízben

Egy-egy 100 ml-es Schlenk-edényben 157 mg PTA-t (1 mmol) és 130 mg (1 mmol) itakonsavat (2-metilén-but-1,4-dikarbonsav) oldottam fel 2,5 ml oxigénmentesített vízben. A reakcióelegyet 3 órán keresztül kevertetem 70 °C-on. Az anyalúgot csökkentett nyomáson eltávolítottam, a törtfehér színű anyagot először 10 ml kloroformmal, majd 3×10 ml acetonnal és 2×10 ml dietil-éterrel mostam, majd levegőátszívattal szárítottam.

A foszfóniumsó tömény vizes oldatára 2-propanolt rétegeztem, majd 3 hét elteltével szintelen, egykristály-röntgendiffrakcióra (SCXRD) alkalmas kristályok jelentek meg.

3-karboxi-2-(1,3,5-triaza-7-foszfóniatriciklo-[3.3.1.1^{3,7}]dek-7-il-metil)-propanoát (11a)

Kitermelés: 206 mg (0,72 mmol, 72%).

¹H NMR (400 MHz, D₂O, 25 °C): 2,17–2,82 (m, 4H, P⁺CH₂-; CH-CH₂-COOH), 2,85–3,03 (m, 1H, P⁺CH₂-CH), 4,28–4,64 (m, 12H, P⁺CH₂N, NCH₂N) ppm.

¹³C{¹H} NMR (90 MHz, D₂O, 25 °C): 24,00 (d, ¹J_{PC} = 39 Hz, P⁺CH₂-), 36,95 (d, ³J_{PC} = 5 Hz, P⁺CH₂CH), 37,12 (d, ²J_{PC} = 14 Hz, CH₂-COO⁻), 49,14 (d, ¹J_{CP} = 39 Hz, P⁺CH₂N), 70,66 (d, ³J_{PC} = 9 Hz, NCH₂N), 176,19 (s, COOH), 178,65 (s, COO⁻) ppm.

³¹P{¹H} NMR (145 MHz, D₂O, 25 °C): -41,6 (s) ppm.

Elemanalízis: A C₁₁H₁₈N₃O₄P×2 H₂O vegyületre számított értékek (%): C: 40,87, H: 6,86; N: 12,99. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C: 40,94, H: 6,79, N: 12,85.

ESI-MS(+), vízben: (C₁₁H₁₉N₃O₄P) = [M+H]⁺ számított: 288,1108 m/z, mért: 288,1108 m/z és (C₂₂H₃₇N₆O₈P₂) = [2M+H]⁺ számított: 575,2143 m/z, mért: 575,2145 m/z.

b) A foszfabetainok előállítása bolygóműves golyósmalomban

Egy-egy 12 ml-es RETSCH típusú rozsdamentes acél őrlőedénybe 157 mg (1 mmol) PTA-t mértem be, majd ehhez külön-külön 116 mg maleinsavat (1 mmol); 130 mg citrakonsavat (1 mmol); 130 mg mezakonsavat (1 mmol); 116 mg fumársavat (1 mmol); 130 mg (1 mmol) glutakonsavat; 130 mg itakonsavat (1 mmol) mértem be és 6–8 db rozsdamentes csapágygolyót (G100, Ø = 5 mm) helyeztem el benne. Ezt követően 2–4 órán át őrlöttem 550–600 rpm fordulaton.

A termékeket a reakció végén eltávolítottam az őrlőedényekből. A nehézvízben oldott termékek ^{31}P NMR adatai megegyeztek ugyanezen olefin-dikarbonsavak oldatfázisú reakcióban^[33] képződött termékeire jellemzőkkel, de a fumársavval készült minta kiindulási foszfint is tartalmazott.

Maleinsav és PTA adduktuma:

Kitermelés: 248 mg (0,91 mmol, 91%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): –37,5 (s) ppm.

Itakonsav PTA-val képzett adduktuma (11a):

Kitermelés: 221mg (0,77 mmol, 77%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): –41,6 (s) ppm.

Glutakonsav PTA-val képzett adduktuma (12a):

Kitermelés: 212 mg (0,74 mmol, 74%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): –34,0 (s) ppm.

4.7. Telítetlen dikarbonsavakkal képzett foszfabetainok *N*-metilezése mechanokémiai körülmények között

Egy jól zárható 10 ml-es csavaros üvegedénybe 350–350 mg (1,22 mmol) PTA glutakonsavval- (**12a**), illetve itakonsavval (**11a**) képzett adduktumát mértem be. Jól szellőző vegyi fülke alatt 500–500 μ l (8,08 mmol) metil-jodidot, és két-két darab ovális alakú mágneses keverőmagot helyeztem el az edényekben, majd gondosan lezártam azokat. A kilenc, illetve három napon keresztüli őrlés után képződött fehér színű termékeket acetonnal mostam, szűrtem. Elporítottam a sókat, majd 2 $\times$ 10 ml acetonnal mostam, végül levegő átszívással szárítottam a termékeket.

Az itakonsavval képzett adduktum és metil-jodid reakciójában képződött vegyület (11b)

Kitermelés: 453,9 mg (1,05 mmol, 87%).

^1H NMR (360 MHz, D_2O , 25 °C): 2,87 (3H, $\text{N-CH}_3/4\text{H}$, P^+CH_2^- ; $\text{CH-CH}_2\text{-COO}^-$), 3,01–2,52 (*m*, 1H, $\text{P}^+\text{CH}_2\text{-CH}$), 3,97 (*bs*, 2H, PCH_2NC), 4,75–4,45 (*m*, 6H, NCH_2N , PCH_2N), 4,94 (*bs*, 4H, NCH_2NC) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, D_2O , 25 °C): 33,2 (*d*, $^1J_{\text{PC}} = 80$ Hz, P^+CH_2^-), 35,4 (*d*, $^3J_{\text{PC}} = 5$ Hz, $\text{P}^+\text{CH}_2\text{CH}$), 36,0 (*d*, $^2J_{\text{PC}} = 12$ Hz, $\text{CH}_2\text{-COO}^-$), 48,4 (*s*, $\text{N}^+\text{-CH}_3$), 55,6 (*m*, NCH_2P), 65,3 (*bd*, $^1J_{\text{PC}} = 5$ Hz, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{P}$), 68,8 (*bd*, $^1J_{\text{PC}} = 16$ Hz, NCH_2N), 79,6 (*bd*, $^1J_{\text{PC}} = 5$ Hz, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{N}$), 173,6 (*s*, COOH), 174,8 (*s*, POC=O) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): –77,05 (*s*) ppm.

Elemanalízis a $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{IN}_3\text{O}_4\text{P}\times\text{H}_2\text{O}$ vegyületre: mért értékek (%): C: 31,91, H: 4,89, N: 8,36, számított értékek (%): C: 32,23, H: 5,18, N: 9,40.

A vízben, pozitív ionmódban felvett ESI-MS: $(\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4\text{P}^+) = [\text{M-I}]^+$ mért: 302,1264 *m/z*, számított: $[\text{M-I}]^+$ 302,1270 *m/z*.

A glutakonsavval képzett adduktum és metil-jodid reakciójában képződött vegyület (12b)

Kitermelés: 371,4 mg (0,87 mmol, 71%).

^1H NMR (360 MHz, D_2O , 25 °C): 2,80–2,64 (*m*, 4H, $\text{P}^+\text{CH}-(\text{CH}_2)_2$), 2,98 (*bd*, 3H, N- CH_3), 3,14–3,00 (*m*, 1H, P^+CH), 4,75–4,45 (*m*, 8H, NCH_2N , PCH_2N , PCH_2NC), 5,04 (*bs*, 4H, NCH_2NC) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, D_2O , 25 °C): 34,0 (*bs*, P^+CH), 38,9 (*bs*, $\text{COO}^- - \text{CH}_2 - \text{CHP}$ és $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CHP}$), 48,06 (*s*, $\text{N}^+ - \text{CH}_3$) 54,5 (*d*, $^1J_{\text{PC}} = 85$ Hz, NCH_2P), 64,1 (*bd*, $^1J_{\text{PC}} = 9$ Hz, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{P}$), 68,8 (*d*, $^1J_{\text{PC}} = 18$ Hz, NCH_2N), 79,5 (*bs*, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{N}$), 172,3 (*bd*, $^3J_{\text{PC}} = 15$ Hz, COOH , COO^-) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): –43,58 (*s*) ppm.

Elemanalízis a $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{IN}_3\text{O}_4\text{P} \times 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ vegyületre: mért értékek (%): C: 31,45, H: 5,29 N: 8,48, számított értékek (%): C: 31,59, H: 5,30, N: 9,21.

A vízben, pozitív ionmódban felvett ESI-MS: ($\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4\text{P}^+$) = $[\text{M}-\text{I}]^+$ mért: 302,1261 *m/z*, számított $[\text{M}-\text{I}]^+$: 302,1270 *m/z*.

4.8. A PTA reakciója acetilén-dikarbonsavval

a) A PTA és acetilén-dikarbonsav reakciójában képződő foszfóniumsó (13) előállítása vízben

Egy 100 ml-es Schlenk-edényben 157 mg PTA-t (1 mmol) 2 ml oxigénmentesített vízben oldottam, ehhez 57 mg (0,5 mmol) acetilén-dikarbonsavat adtam. Az oldatot 10 percen keresztül kevertetem szobahőmérsékleten, majd az oldószert csökkentett nyomáson eltávolítottam. A visszamaradt törtfehér színű nyerstermékhez 10 ml kloroformot adtam, szűrtem, és végül 2×10 ml dietil-éterrel mostam és szárítottam.

Kitermelés: 194 mg (0,45 mmol, 91%).

^1H NMR (360 MHz, MeOD , 25 °C): 4,45–4,73 (*m*, 26H, P^+CH , $\text{P}^+\text{CH}_2\text{N}$, NCH_2N) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, D_2O , 25 °C): 42,23 (bs, P^+CH), 50,45 (bt, $\text{P}^+\text{CH}_2\text{N}$), 70,74 (bs, NCH_2N), 168,53 (s, COO^-) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): –35,4 (s) ppm (MeOD-ben: –35,7 (s) ppm).

Elemanalízis: A $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_4\text{P}_2 \times 3 \text{ H}_2\text{O}$ ($M = 482,36 \text{ g/mol}$) vegyületre számított értékek (%): C: 39,84, H: 6,68, N: 17,42, kísérletileg meghatározott értékek (%): C: 39,50, H: 6,80, N: 17,29.

HR ESI-MS(+): A $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_6\text{O}_4\text{P}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{H}+\text{Na}]^{2+}$ mért (vízben): 228,0896 m/z ; számított $[\text{M}+\text{H}+\text{Na}]^{2+}$: 228,0884 m/z .

b) A PTA és acetilén-dikarbonsav reakciója golyósmalomban

Egy 12 ml-es RETSCH típusú rozsdamentes acél őrlőedénybe 157 mg (1 mmol) PTA-t és 57 mg (0,5 mmol) acetilén-dikarbonsavat mértem be, majd 6–8 db rozsdamentes csapágygolyót (G100, $\varnothing = 8 \text{ mm}$) is elhelyeztem benne. 550–600 rpm frekvencián 4 órán át őrltem bolygóműves golyósmalomban 80 cikluson keresztül (2 perc őrlés és 1 perc hűlés), majd a terméket kis mennyiségű (~1 ml) metanolban oldva eltávolítottam az őrlőedényből, ezt elpárologtattam róla, majd $2 \times 5 \text{ ml}$ kloroformmal és $2 \times 10 \text{ ml}$ dietil-éterrel mostam és szárítottam.

Kitermelés: 122 mg (0,29 mmol, 57%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): –36,3 (s) ppm.

4.9. Ru(II)-komplexek előállítása bolygóműves golyósmalomban

4.9.1. A $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{PTA-Bn})]\text{Cl}$ (14) előállítása bolygóműves golyósmalomban különböző reakcióutakon keresztül

a) $\{[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{PTA-Bn})]\text{Cl}$ 'one jar' előállítása

Egy 12 ml-es rozsdamentes acél őrlőedénybe 100 mg (0,64 mmol) PTA-t és 190 μl (1,65 mmol) benzil-kloridot mértem be. Az edény tartalmát hat darab rozsdamentes csapágygolyóval ($\varnothing = 5$ mm) két órán át őröltem 500 rpm fordulatszámmal, majd hozzáadtam 195 mg (0,32 mmol) $\{[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2]_2\}$ -t, és további két órán át őröltem. A képződött narancssárga színű szilárd anyag elvált az edény falától és a golyóktól is, így csak kis mennyiségű dietil-éterrel mostam ki a maradékot az edényből, szűrőre öntöttem és csökkentett nyomáson szárítottam.

Kitermelés: 303 mg (0,33 mmol, 52%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $-19,59$ (s) ppm.

^1H NMR (360 MHz, CD_3OD , 25 °C): 1,41 (bd, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,23 (s, 3H, CH_3), 2,90 (m, 1H, CH), 4,33–4,80 (m, 6H, PCH_2N), 5,24 (m, 2H, NCH_2Ph és NCH_2N), 5,39 (m, 4H, NCH_2N), 5,96–6,56 (m, 4H, CHar), 7,56–7,95 (m, 5H, Ph) ppm.

b) $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{PTA})]$ és benzil-klorid mechanokémiai reakciójában

Egy 12 ml-es rozsdamentes acél őrlőedénybe 296,3 mg (0,64 mmol) $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{Cl}_2(\text{PTA})]$ -t és 190 μl (1,65 mmol) benzil-kloridot mértem be. Az edény tartalmát 6 darab rozsdamentes csapágygolyóval ($\varnothing = 5$ mm) két órán át őröltem 500 fordulat/perc frekvenciával. A képződött narancssárga színű szilárd anyag elvált az edény falától és a golyóktól is, ezért dietil-éterrel kimostam az edényből, szűrőre öntöttem és szárítottam.

Kitermelés: 393 mg (0,43 mmol, 67%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, CDCl_3 , 25 °C): –19,59 (s) ppm,

^1H NMR (360 MHz, CD_3OD , 25 °C): 1,39 (bd, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,20 (s, 3H, CH_3), 2,88 (m, 1H, CH), 4,30–4,78 (m, 6H, PCH_2N), 5,21 (m, 2H, NCH_2Ph és NCH_2N), 5,37 (m, 4H, NCH_2N), 5,94–6,54 (m, 4H, CHar), 7,54–7,93 (m, 5H, Ph) ppm.

4.9.2. A $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuBr}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_3)_3]\text{Br}_3$ (15) előállítása mechanokémiai aktiválással

Egy 12,5 ml RETSCH típusú rozsdamentes acél őrlőedénybe bemértem 150 mg (0,19 mmol) $[\{\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_{14})\text{Br}_2\}_2]$ -t és 138 mg (0,38 mmol) $\{\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_3^+)\}_3\text{Br}_3$ -t. Az őrlőedénybe 25 darab rozsdamentes acél őrlőttestet ($\varnothing = 5$ mm) helyeztem, majd 3 órán keresztül 600 rpm fordulatszámon őröltem a szilárd reaktánsokat. A reakcióidő lejártá után, a képződött téglavörös szilárd anyagot az őrlőgolyókról és az edény faláról leoldottam a lehető legkisebb mennyiségű vízzel, majd csökkentett nyomáson bepárooltam.

Kitermelés: 170 mg (0,22 mmol, 59%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): 12,5 (s) ppm.

4.9.3. A $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuBr}_2\{\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_3\}\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]\text{Br}_2$ (16) elkülönítése

100 mg (0,13 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuBr}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_3)_3]\text{Br}_3$ -t feloldottam 2 ml oxigénmentesített vízben. Három nap után vörös kristályok váltak ki az oldatból, melyeket kiszűrtem és megszáritottam.

Kitermelés: 45 mg (0,05 mmol, 38%) a kiindulási Ru-komplexre számolva.

^1H NMR (360 MHz, d_6 -dmsó, 25 °C): 1,12 és 1,23 (d, 6H, $J = 6,8$ Hz és d, 6H, $J = 6,5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,06 és 2,17 (s, 6H, CH_3), 2,72 és 2,95 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5,44 és 5,63, valamint 5,79 és 5,84 (d, 2H mindkettő, $J = 7,6$ Hz, $J = 5,8$ Hz, $\text{CH}_{p\text{-cimol}}$), 5,98 (m, 6H, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{P}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, d_6 -dmsó, 25 °C): 19,9 és 21,2 (s, CH_3), 24,4 és 25,3 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31,5 és 33,3 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 39,4 (d, CH_2NH_2) 84,5, 85,1, 87,4, 91,4 (s, $C_{p\text{-cimol}}$), 99,12, 101,99, 107,3, 110,7 (s, $C_{p\text{-cimol}}$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): 22,5 (s) ppm.

HR ESI-MS(+), vízben: A $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{N}_3\text{PBr}_3\text{Ru}_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ vegyületre: $[\text{M}-\text{Br}]^+$ mért: 829,8587 m/z , számított: 829,8585 m/z .

Elemanalízis a $\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{Br}_4\text{N}_3\text{O}_3\text{PRu}_2$ vegyületre, számított (%): C: 28,61, H: 4,80, N: 4,35, mért (%): C: 27,87, H: 4,99, N: 4,25.

4.10. PTA alapú Ag-tartalmú koordinációs polimerek előállítása

4.10.1. A PTA ezüst tartalmú koordinációs polimerei

Egy Schlenk-edényben feloldottam 157 mg (1 mmol) PTA-t 4 ml oxigénmentesített vízben, ehhez lassan hozzácepegtettem fény kizárása mellett az Ag-sók (1,55 mmol, 300 mg AgBF_4 , 391 mg AgPF_6 , 321 mg AgClO_4) 2 ml vízben készült oldatát. Egy nap elteltével a koordinációs polimer szintelen kristályok formájában kikristályosodott, ezt szűrtem, majd szárítottam.

$[(\text{Ag}(\kappa\text{OH}_2)(\mu_3\text{-PTA-}\kappa^3\text{P:N:N}))\text{BF}_4]$ (CP1)

Kitermelés: 85 mg (0,23 mmol, 23%).

^1H NMR (360 MHz, D_2O , 25 °C): 4,29 (s, 6H, $\text{N}-\text{CH}_2\text{-P}$), 4,54 és 4,66 (d, d, 6H, $^2J_{\text{HH}}=13,3$ Hz, $\text{N}-\text{CH}_{\text{ax}}\text{-N}$, $^2J_{\text{HH}}=13,2$ Hz, $\text{N}-\text{CH}_{\text{ek}}\text{-N}$) ppm.

^{13}C NMR (90 MHz, D_2O , 25 °C): 48,4 (d, $^2J_{\text{PC}}=8$ Hz, PCH_2N) 70,7 (d, $^3J_{\text{PC}}=7$, NCH_2N) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): -78,23 (s) ppm.

Elemanalízis: A $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3\text{OPAgBF}_4$ vegyületre számított (%): C: 19,49, H: 3,82, N: 11,36, mért (%): C: 19,57, H: 4,06, N: 11,41.

ESI-MS (+, vízben) legintenzívebb jel: $[\text{Ag-PTA}]^+$ ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_3\text{PAg}$) számított: 263,9814 m/z , mért: 263,9817 m/z , $[\text{Ag-PTA-H}_2\text{O}]^+$ ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3\text{POAg}$)

számított: 281,9920 m/z , mért: 281,9916 m/z és $[\text{Ag}-(\text{PTA})_2]^+$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{P}_2\text{Ag}$)
számított: 421,0583 m/z , mért: 421,0583 m/z .

$[(\text{Ag}(\kappa\text{OH}_2)(\mu_3\text{-PTA-}\kappa^3\text{P:N:N}))]\text{PF}_6$ (**CP2**)

Kitermelés: 201 mg (0,47 mmol, 47%).

^1H NMR (360 MHz, D_2O , 25 °C): 4,52 (s, 6H, N- CH_2 -P), 4,52 és 4,64 (d, d, 6H, $^2J_{\text{HH}} = 13,9$ Hz, N- CH_{ax} -N, $^2J_{\text{HH}} = 13,2$ Hz, N- CH_{ek} -N) ppm.

^{13}C NMR (90 MHz, D_2O , 25 °C): 48,0 (d, $J = 8$ Hz, PCH_2N) 70,2 (d, $J = 7$, NCH_2N) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): -78,25 (s), -145,0 (h) ppm.

Elemanalízis: A $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3\text{OPAgPF}_6$ vegyületre: számított (%): C: 16,84, H: 3,30, N: 9,82, mért (%): C: 16,80, H: 3,46, N: 9,83.

ESI-MS (+, vízben) legintenzívebb jel: $[\text{Ag-PTA}]^+$ ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_3\text{PAg}$) számított: 263,9814 m/z , mért: 263,9813 m/z , $[\text{Ag-PTA-H}_2\text{O}]^+$ ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3\text{POAg}$) számított: 281,9920 m/z , mért: 281,9917 m/z és $[\text{Ag}-(\text{PTA})_2]^+$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{P}_2\text{Ag}$) számított: 421,0583 m/z , mért: 421,0584 m/z .

$[(\text{Ag}(\kappa\text{OH}_2)(\mu_3\text{-PTA-}\kappa^3\text{P:N:N}))]\text{ClO}_4$ (**CP3**)

Kitermelés: 380 mg (0,99 mmol, 99%).

A kiszűrt kristályok D_2O -ban és d_6 -dmso nem oldódtak fel olyan mennyiségben, hogy értékelhető NMR spektrumokat vegyek fel, ezért *in situ* is összemértem a foszfint az ezüst sóval.

Az *in situ* NMR mérések során kapott eredmények a következők:

^1H NMR (360 MHz, D_2O , 25 °C): 4,36 (s, 6H, N- CH_2 -P), 4,63 és 4,74 (d, d, 6H, $^2J_{\text{HH}} = 12,7$ Hz, N- CH_{ax} -N, $^2J_{\text{HH}} = 12,7$ Hz, N- CH_{ek} -N) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): -77,88 (s) ppm.

ESI-MS (pozitív ion mód; vizes közeg) legintenzívebb jelek: $[\text{Ag-PTA}]^+$ ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_3\text{PAg}$) számolt: 263,9814 m/z , mért: 263,9814 m/z és $[\text{Ag}-(\text{PTA})_2]^+$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{P}_2\text{Ag}$) számolt: 421,0581 m/z , mért: 421,0584 m/z .

Elemanalízis: számolt: A $C_6H_{14}N_3OPAgClO_4$ vegyületre: mért (%): C: 18,99, H: 3,72, N: 10,94, számolt (%): C: 18,84, H: 3,69, N: 10,99.

4.10.2. A PTA acetilén-dikarbonsavval képzett adduktumának (13) $Ag(CF_3SO_3)$ -mal alkotott koordinációs polimere (CP13)

Egy 25 ml-es főzőpohárban feloldottam a PTA acetilén-dikarbonsavval alkotott adduktumát (**13**) (107 mg, 0,25 mmol) 4 ml vízben, majd fény kizárásával $AgCF_3SO_3$ (129 mg, 0,50 mmol) vizes oldatát (4 ml) adtam hozzá. Az oldatot 5 °C-on tárolva egy hét alatt fényérzékeny kristályok váltak ki, melyeket szűrtem, szárítottam és SCXRD méréseknek vetettük alá.

HR-ESI-MS (pozitív ion mód): $C_{32}H_{52}N_{12}O_8P_4Ag_2$ [**13**+ Ag_2]²⁺ mért: 535,0540 m/z, számított: 535,0536 m/z.

Elemanalízis: a $C_{17}H_{26}AgF_3N_6O_7P_2S$ vegyületre (M = 685,27 g/mol), számított (%): C: 29,79, H: 3,82, N: 12,26, S: 4,68, mért (%): C: 28,36, H: 4,11, N: 11,55, S: 4,45.

4.10.3. A P-(2-karboxietil)-PTA (9) reakciója ezüst-hexafluoro-foszfáttal, ezüst-toziláttal, ezüst-trifláttal és ezüst-nitráttal

100 mg (0,44 mmol) P-(2-karboxietil)-PTA-t (**9**) feloldottam 4 ml vízben, ehhez külön-külön 3 ml vízben 1 mmol oldott Ag-só (253 mg $AgPF_6$, 257 mg $AgCF_3SO_3$, vagy 297 mg Ag-tozilát) oldatát adtam fény kizárása mellett. A kapott oldatokat 2-propanollal rétegeztem, és hűtőszekrényben tároltam. Két hét múlva színtelen kristályokat izoláltam (50–90%-os kitermeléssel, az AgX -sótól függően), melyeket kiszűrtem és 2-propanollal mostam. Az elkülönített kristályok nem voltak oxigén és fényérzékenyek.

$[Ag(\mu_3\text{-}\mathbf{9}\text{-}\kappa^3N:O:O')]_n(PF_6)_n$ (**CP9.1**)

Kitermelés: 109 mg (0,23 mmol, 51%).

^1H NMR (360 MHz, D_2O , 25 °C): 2,35 (dt, $^3J_{\text{PH}} = 13,5$, $^3J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, 2H, $\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$), 2,59 (dt, $^2J_{\text{PH}} = 23,8$, $^3J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, 2H, $\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$), 4,53 (d, $J_{\text{AB}} = 13,2$ Hz, 3H, $\text{N}-\text{CH}^{\text{A}}\text{H}^{\text{B}}-\text{N}$), 4,60 (d, $^2J_{\text{PH}} = 6,8$ Hz, 6H, $^+\text{P}-\text{CH}_2-\text{N}$), 4,65 (d, $J_{\text{AB}} = 13,5$ Hz, 3H, $\text{NCH}^{\text{A}}\text{H}^{\text{B}}-\text{N}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, D_2O , 25 °C): 18,6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 36$ Hz, $\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$), 29,0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7$ Hz, $\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$), 49,0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 38$ Hz, $^+\text{P}-\text{CH}_2-\text{N}$), 71,6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9$ Hz, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}$), 179,4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4$ Hz, COO^-) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): -37,5 (s), -145,0 (h) ppm.

Elemanalízis: $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{AgF}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_2$ ($M = 482,05$ g/mol): számított (%): C: 22,42, H: 3,35, N: 8,72, mért (%): C: 22,42, H: 3,50, N: 8,78.

IR (ATR): ν/cm^{-1} : 505 (m), 556 (vs), 609 (s), 649 (m), 826 (vs), 944 (vs), 955 (s), 963 (m), 1109 (m), 1197 (m), 1238 (s), 1280 (s), 1291 (s), 1417 (s), 1538 (s), 1563 (vs), 1597 (s).

ESI-MS (pozitív ion mód, vízben mérve) legintenzívebb jel: $[\mathbf{9}+\text{Na}]^+$ ($\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_3\text{NaO}_2\text{P}$) számított: 252,0872 m/z , mért: 252,0878 m/z és $[\mathbf{29}+\text{Na}]^+$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{NaO}_4\text{P}_2$) számított: 481,1852 m/z , mért: 481,1854 m/z .

$[\text{Ag}(\text{tos})(\mu_3\text{-}\mathbf{9}\text{-}\kappa^3\text{N:N:O})]_n \times n\text{H}_2\text{O}$ (**CP9.2**)

Kitermelés: 201 mg (0,38 mmol, 86%).

^1H NMR (360 MHz, D_2O , 25 °C): 2,34 (dt, $^3J_{\text{PH}} = 13,5$, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 2H, $\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$), 2,42 (s, 3H, CCH_3), 2,58 (dt, $^2J_{\text{PH}} = 23,7$, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 2H, $\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$), 4,52 (d, $J_{\text{AB}} = 13,2$ Hz, 3H, $\text{NCH}^{\text{A}}\text{H}^{\text{B}}-\text{N}$), 4,59 (d, $^2J_{\text{PH}} = 6,8$ Hz, 6H, $^+\text{P}-\text{CH}_2-\text{N}$), 4,63 (d, $J_{\text{AB}} = 13,6$ Hz, 3H, $\text{N}-\text{CH}^{\text{A}}\text{H}^{\text{B}}-\text{N}$), 7,40 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,2$ Hz, Ph, 2H), 7,72 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,2$ Hz, Ph, 2H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (90 MHz, D_2O , 25 °C): 18,8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 37$ Hz, $\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$), 29,1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7$ Hz, $\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$), 21,3 (s, $-\text{CH}_3$), 49,1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 38$ Hz, $^+\text{P}-\text{CH}_2-\text{N}$), 71,7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9$ Hz, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}$), 126,2 (s, Ph), 130,3 (s, Ph), 140,4 (s, Ph), 143,4 (s, Ph), 179,4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4$ Hz, COO^-) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): -37,6 (s) ppm.

Elemanalízis: $C_{16}H_{23}AgN_3O_5PS \times H_2O$ ($M = 526,29$ g/mol): számított (%): C: 36,51, H: 4,79, N: 7,98, S: 6,09, mért (%): C: 36,20, H: 4,73, N: 7,29, S: 6,07.

IR (ATR): ν/cm^{-1} : 559 (vs), 569 (vs), 680 (vs), 705 (w), 755 (s), 779 (s), 813 (s), 911 (m), 944 (vs), 968 (s), 975 (s), 1009 (vs), 1031 (vs), 1118 (vs), 1174 (vs), 1204 (vs), 1302 (m), 1415 (s), 1557 (s), 1569 (s).

ESI-MS (+; vízben) legintenzívebb jel: $[9+Na]^+$ ($C_9H_{16}N_3NaO_2P$) számított: 252,0872 m/z , mért: 252,0880 m/z , $[9+Ag]^+$ ($C_9H_{16}N_3AgO_2P$) számított: 336,0026 m/z , mért: 336,0026 m/z , $[29+Na]^+$ ($C_{18}H_{32}N_6NaO_4P_2$) számított: 481,1852 m/z , mért: 481,1854 m/z , és $[29+Ag]^+$ ($C_{18}H_{32}N_6AgO_4P_2$) számított: 565,1005 m/z , mért: 565,1008 m/z .

$[Ag(OTf)(\mu_3-9-\kappa^3N:O:O')]_n$ (**CP9.3**)

Kitermelés: 106 mg (0,22 mmol, 50%).

^1H NMR (360 MHz, D_2O , 25 °C): 2,35 (dt, $^3J_{PH} = 13,7$, $^3J_{HH} = 6,7$ Hz, 2H, $P^+-CH_2-CH_2-COO^-$), 2,59 (dt, $^2J_{PH} = 23,8$, $^3J_{HH} = 6,5$ Hz, 2H, $P^+-CH_2-CH_2-COO^-$), 4,52 (d, $J_{AB} = 13,5$ Hz, 3H, $N-CH^A H^B-N$), 4,60 (d, $^2J_{PH} = 6,8$ Hz, 6H, $^+P-CH_2-N$), 4,65 (d, $J_{AB} = 13,2$ Hz, 3H, $NCH^A H^B-N$) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (90 MHz, D_2O , 25 °C): 18,8 (d, $^1J_{PC} = 37$ Hz, $P^+-CH_2-CH_2-COO^-$), 29,2 (d, $^2J_{PC} = 7$ Hz, $P^+-CH_2-CH_2-COO^-$), 49,4 (d, $^1J_{PC} = 37$ Hz, $^+P-CH_2-N$), 71,9 (d, $^3J_{PC} = 9$ Hz, $N-CH_2-N$), 118,8 (s, CF_3), 122,3 (s, CF_3), 179,4 (d, $^3J_{PC} = 4$ Hz, COO^-) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): -37,6 (s) ppm.

Elemanalízis: $C_{10}H_{16}AgF_3N_3O_5PS$ ($M = 486,15$ g/mol): számított (%): C: 24,71, H: 3,32, N: 8,64, S: 6,60, mért (%): C: 24,86, H: 3,43, N: 8,71, S: 6,62.

IR (ATR): ν/cm^{-1} : 516 (vs), 573 (vs), 604 (vs), 633 (vs), 749 (vs), 902 (s), 945 (vs), 973 (vs), 1008 (vs), 1028 (vs), 1152 (vs), 1169 (vs), 1225 (vs), 1256 (vs), 1290 (vs), 1411 (s), 1560 (vs), 1594 (m).

ESI-MS (+; vízben): legintenzívebb jel: $[\mathbf{9}+\text{Ag}]^+$, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_3\text{AgO}_2\text{P}$, számított: 336,0026 m/z , mért: 336,0026 m/z és $[\mathbf{29}+\text{Ag}]^+$, $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{AgO}_4\text{P}_2$, számított: 565,1005 m/z , mért: 565,1008 m/z .

$[\text{Ag}(\text{NO}_3)(\mu_3\text{-}\mathbf{9}\text{-}\kappa^3\text{N},\text{N}'',\text{N}''':\text{O}:\text{O})]_n$ (**CP9.4**)

Kitermelés: 120 mg (0,30 mmol, 68%).

^1H NMR (360 MHz, D_2O , 25 °C): 2,41–2,21 (*m*, 2H), 2,75–2,46 (*m*, 2H), 4,55 (*d*, $J_{\text{AB}} = 13,2$ Hz, 3H, $\text{N-CH}^{\text{A}}\text{H}^{\text{B}}\text{-N}$), 4,59 (*d*, $^2J_{\text{PH}} = 6,7$ Hz, 6H, $^+\text{P-CH}_2\text{-N}$), 4,66 (*d*, $J_{\text{AB}} = 13,6$ Hz, 3H, $\text{NCH}^{\text{A}}\text{H}^{\text{B}}\text{-N}$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): –37,2 (*s*) ppm.

Elemanalízis: a $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Ag}_2\text{N}_5\text{O}_8\text{P}$ ($M = 568,96$ g/mol) vegyületre: számított (%): C: 19,00, H: 2,83, N: 12,31, mért (%): C: 18,87, H: 2,93, N: 12,33.

ESI-MS (+; vízben): legintenzívebb jel $[\mathbf{9}+\text{Ag}]^+$ $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_3\text{AgO}_2\text{P}$ összetételre: számolt: 336,0026 m/z , mért: 336,0027 m/z és $[\mathbf{29}+\text{Ag}]^+$, $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{AgO}_4\text{P}_2$ összetételre számolt: 565,1005 m/z ; mért: 565,1012 m/z .

4.10.4. Az itakonsav PTA-val alkotott adduktumának (**11a**) koordinációs polimere (**CP11**)

AgSO_3CF_3 tömény vizes oldatát 20 mg ml^{-1} koncentrációjú foszfabetain vizes oldatába csepegtettem, míg a reakcióelegy zavarossá nem vált. A reakcióelegyet szűrtem, a szűrletet acetonnal rétegeztem és hűtőszekrényben tároltam. Néhány nap alatt fém ezüst és nagyon kis mennyiségű fehér por lerakódása mellett néhány **CP11** kristály keletkezett. Az utóbbiakat begyűjtöttem. Röntgendiffrakciós elemzésre alkalmas egykristálynak bizonyult. A kristályok fény hatására könnyen lebomlanak, és minden próbálkozás ellenére sem tudtam elegendő mennyiségű **CP11**-t nyerni az NMR-analízishez.

4.11. Vizsgálati módszerek

4.11.1. Multinukleáris NMR mérések

Az ^{31}P ; ^1H és ^{13}C NMR méréseket BRUKER DRX 360 spektrométeren végeztem. Az előállított vegyületek képződésének követését, valamint tisztaságát a legtöbb esetben ^{31}P NMR mérésekkel ellenőriztem. A ^{31}P NMR mérésekhez standardként 85%-os H_3PO_4 -et használtam. Az NMR mérésekhez referenciaként a megfelelő deuterált oldószerek jeleit és tetrametil-szilánt (TMS), illetve a vízzel oldható DSS-t (2,2-dimetil-2-szilapentán-5-szulfonát nátriumsó) alkalmaztam. A spektrumok kiértékeléséhez TopSpin 3.6.1 és MestreNova © 8.1 programot használtam.

4.11.2. Mechanokémiai előállítások

A mechanokémiai előállításokhoz RETSCH PM 100 nagyhatékonyságú bolygóműves golyósmalmot használtam. Az őrlőedény 12 ml-es rozsdamentes acéledény volt és őrlőtesteknek különböző átmérőjű (5–10 mm) rozsdamentes csapágygolyókat alkalmaztam.



31. ábra. RETSCH PM 100 típusú bolygóműves golyósmalom

4.11.3. Infravörös mérések

Az IR spektrumokat Perkin Elmer Instruments Spectrum One FT-IR ATR Sampling Accessory fejjel szerelt készüléken vettem fel.

4.11.4. Tömegspektrometriai mérések

Az ESI-MS adatokat Dr. Nagy Cynthia Nóra egyetemi tanársegéd CE-qTOF/MS készülék segítségével gyűjtötte be a Debreceni Egyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén. A tömegspektrumok kiértékeléséhez az ingyenesen elérhető és használható IsoPro 3.1 programot alkalmaztam.

(<https://sites.google.com/site/isoproms/home>).

4.11.5. Elemanalízis mérések

Az elemanalízis méréseket Dr. Szikszai-Kiss Attila végezte el a Debreceni Egyetem Szerves Kémiai Tanszékén Elementar Vario Micro (CHNS) készülékkel.

4.11.6. Egykristály röntgendiffrakciós mérések

Az előállított vegyületek adatainak felvétele *a)* Bruker D8 VENTURE típusú eszközzel, Mo- $K\alpha$ ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$), valamint Cu $I\mu S3.0$ Microfocus típusú sugárforrással ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) és Photon II Charge-integrating Pixel Array detektorral, *b)* Bruker-Nonius MACH3 négy körös eszközzel, Mo- $K\alpha$ sugárforrással ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) és pontdetektorral, illetve *c)* SuperNova CCD diffraktométerrel Mo- $K\alpha$ sugárforrással ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) történtek.

A szerkezeteket SIR-92 és a SHEXT program^[57] használatával határoztuk meg és az adatokat az F^2 értékek felhasználásával az OLEX2 grafikus krisztallográfiai programba ágyazott SHEXL-el finomítottuk.^[58] A szerkezetek publikációs anyagát az OLEX2,^[69] PLATON programcsomaggal,^[59] a publCIF,^[60] és a Mercury^[61] programok segítségével készítettük el.

5. Eredmények és értékelésük

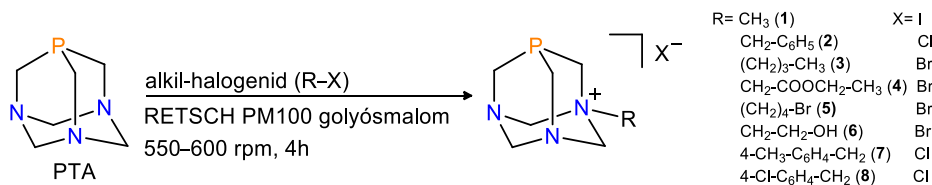
5.1. A PTA *N*-alkilezése mechanokémiai körülmények között

Az irodalomból ismert, hogy ha a PTA-t acetonos oldatban visszafolyó hűtő alatt forraljuk alkil-halogenidekkel, pl.: metil-jodid,^[26] benzil-klorid,^[62,63] benzil-bromid^[63,64] és 2-bróm-ecetsav-etil-észter,^[65] akkor levegőn stabil *N*-alkilezett termékeket kapunk végeredményül. A kutatók arról számoltak be, hogy víz jelenlétében mellékreakciók játszódnak le, pl.: nagy mennyiségű foszfin-oxid és más, nem azonosított vegyületek képződése.^[63]

A legjobb tudomásom szerint nem vizsgálták még a PTA *N*-alkilezését golyósmalomban. Feltételezésünk szerint mechanokémiai aktiválással visszaszoríthatjuk az esetleges mellékreakciókat is amellet, hogy a kvaternersók előállítását zöldebbé tehetjük.

Így munkám során a PTA-t különböző alkil-halogenidekkel (pl.: metil-jodid, benzil-klorid, butil-bromid, brómeccsav-etilészter, 1,4-dibrómbután, 2-brómetanol, 4-metil-benzil-klorid, 4-klór-benzil-klorid) reagáltattam (32.ábra) RETSCH PM 100 típusú bolygóműves golyósmalomban rozsdamentes örlőedényekben. Az őrlést minden esetben szobahőmérsékleten végeztem el és az őrlés ideje alatt sem tapasztaltam az edény melegedését.

A választott alkil-halogenidekből kb. kétszeres felesleget használtam fel, így minden esetben az irodalomban említettnél kevesebb mérgező alkilezőszert használtam.



32. ábra. PTA reakciója különböző alkil-halogeniddel

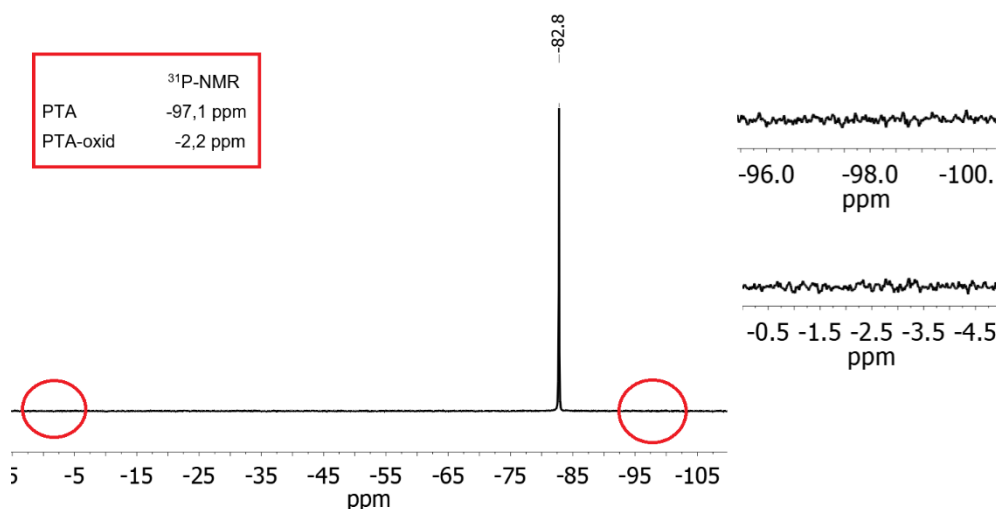
Eredményeimet az 1. táblázatban foglaltam össze. Összehasonlításképp az acetonban végrehajtott, az irodalomban leírt reakciók hozamát is feltüntettem.

1. táblázat. A PTA N-alkliezése különböző reakciókörülmények között

Termék	Hozamok szerves oldószerben (%)	Zöld hozamok (%) ^{b,t}
1	66 ^[26]	95
2	43 ^[62, 63]	95
3	80 ^[63]	98
4	78 ^[65]	91
5	43 ^{[29]a}	97
6	66 ^{[29]a}	91
7	79 ^{[74]a}	93
8	73 ^{[74]a}	90

Körülmények: 550–600 rpm, 12 ml-es rozsdamentes acél őrlőedény, 6 db ($\varnothing = 5$ mm) őrlőttest, 4 h, 0,64 mmol PTA (100 mg), $n_{RX} : n_{PTA} = {}^a2,3-2,5, {}^b1,6-1,9$, t : tisztaságuk multinukleáris NMR spektroszkópiával ellenőrizve.

Miután a termékek már ismertek, széles körűen jellemzettek, legtöbbjük szilárd-fázisú molekulaszervezetét is közölték az irodalomban, ezért a mechanokémiai úton előállított vegyületek azonosságát a D₂O-ban rögzített ³¹P NMR spektrumaik összevetésével igazoltam.



33. ábra. A 4-klór-benzil-klorid és PTA őrlése során kapott termék (8) ³¹P NMR spektruma D₂O-ban

Általában elmondható, hogy a segédoldószer-mentes reakciókban jobb hozammal sikerült a termékeket nyernem, mint hagyományos módon, oldószerben előállítva. Az előállított termékek NMR spektrumaiban (33. ábra) nem figyeltem meg melléktermékek képződésére utaló jeleket (pl. a foszfinok oxidjait), így nem igényeltek további tisztítási, átkristályosítási műveletet.

Az 1,4-dibrom-bután és a 2-brómetanol PTA-val való reakciója mindkét módszerrel a megfelelő monoszubsztituált *N*-alkilezett származékokat (5 és 6) eredményezte. Az irodalomban leírtak alapján, a kutatók a hagyományos eljárás során olajként tudták előállítani a 6-os vegyületet, kristályosítani is körülményes volt, addig az általam golyósmalomban végrehajtott reakció során jól kezelhető, egységes, fehér mikrokristályos terméket kaptam.

A mechanokémiai reakciók során lehetőségünk lehet olyan anyagokat is elkülöníteni, melyek oldószer jelenlétében egyáltalán nem képződnek. Így az az 1,4-dibrombután és feleslegben alkalmazott PTA reakciójában vártam a *bisz*-PTA termék képződését. A termék ^{31}P , és ^{13}C NMR spektrumában csak 5 jelzésű terméket sikerült kimutatnom, még abban az esetben is, ha a.) növeltem az őrlési időt (4–24 óra között); b.) nagyobb feleslegben alkalmaztam a foszfint (4–6-szoros PTA felesleg).

A megfigyeléseim alapján elmondható, hogy a PTA *N*-alkil származékainak előállítására egy környezetbarát, kevés oldószert igénylő, nagy hatékonyságú, így zöld szintézismódszert sikerült kidolgoznom. Az általam választott példák valószínűsítik, hogy akár érzékeny, drága alkil-vegyületekkel is módosítható a PTA mechanokémiai aktiválással.

Megjegyzem, hogy a kitermelés legtöbb esetben azon múlik, hogy a terméket mennyire sikerül kinyerni az őrlőedényből és az őrlőtestekről. Abban az esetben, ha nem sikerült azokról megfelelően eltávolítanom, szükséges volt minimális mennyiségű (0,5–1 ml) oldószert használnom.

5.2. A P-(2-karboxietil)-PTA (9) előállítása

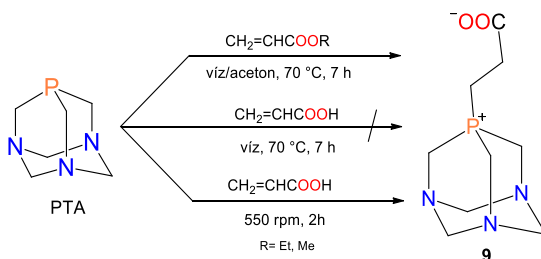
A PTA *N*-alkilezése mellett kíváncsi voltam, hogy a PTA foszfónium sóját is elő tudom-e állítani mechanokémiai aktiválással. Kísérleteimet a P-(2-karboxietil)-PTA (9) hagyományos és szilárd-fázisú előállításával kezdtem.

A P-(2-karboxietil)-PTA-t (9) az irodalomban^[30] a PTA és hatszoros mennyiségű etil-akrilát 6 órán át tartó, szobahőmérsékleten történő kevertetésével állítják elő THF/víz (v/v = 4:1) elegyében. Kísérleteim során bizonyítottam, hogy a mérgező metil-akrilát mennyisége csökkenthető, ugyanis a PTA-t és a metil-akrilátot ekvimoláris mennyiségben alkalmazva, aceton-víz elegyében végezett reakcióban 70 °C-on 7 óra alatt 89%-os hozammal a kívánt foszfabetain képződik (34. ábra).

Ezzel szemben az akrilsav és PTA reakciójában még 70 °C-on sem volt kimutatható P-szubsztituált termék vizes oldatban 7 óra reakcióidő után a sárga színű, olajos állagú termékben.

A szilárd-fázisú reakciók során szerzett tapasztalataim alapján mechanokémiai körülmények között is elvégeztem a foszfin és az akrilsav őrlését.

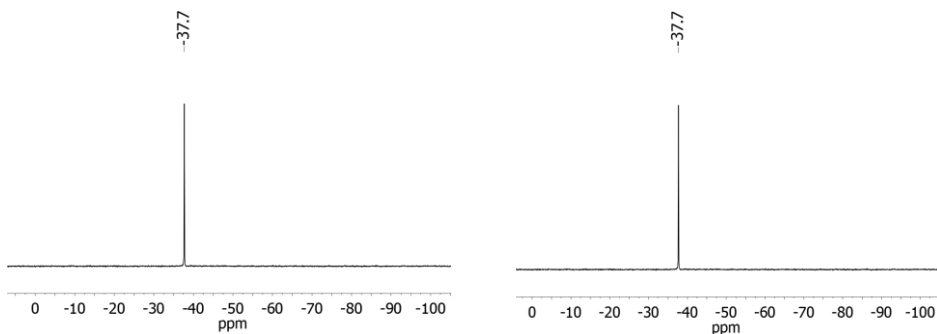
Ilyen módon a PTA és az akrilsav bolygóműves golyósmalomban történő reakciójában, 550 fordulat/perc frekvenciával, két órán át tartó őrlést követően 88%-os hozammal izoláltam a foszfóniumsót (34. ábra).



34. ábra. A P-(2-karboxietil)-PTA (9) előállítása különböző reakcióutakon keresztül

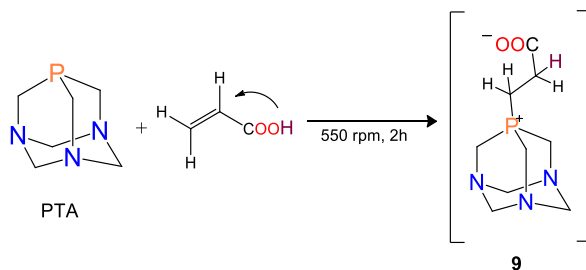
Mindhárom esetben ugyanazt az egységes szilárd anyagot sikerült előállítanom, a képződött terméket ^{31}P NMR spektrumok alapján

azonosítottam ebben az esetben is. A spektrumokat összevettem az irodalomban^[30] leírt adatokkal, a $\delta = -37,7$ ppm körüli kémiai eltolódású szinglet jelek alapján az azonosságot igazoltam (35. ábra).



35. ábra. A P-(2-karboxietil)-PTA (**9**) előállítása oldószeres és mechanokémiai körülmények között

Független kísérletekben bizonyítottam, hogy a ^{31}P NMR spektrum alapján addig nem keletkezik még nyomokban sem foszfóniumsó, ha a PTA-t összekeverjük a telítetlen vegyületekkel.



36. ábra. A **9** képződésének feltételezett mechanizmusa

A golyósmalomban lejátszódó reakciónak nincsen akadály, ugyanis az akrilsav karboxilát-csoportján lévő proton mechanokémiai aktiválás hatására átvándorol a szomszédos szénatomra, így kialakulhat az ikerionos termék (36. ábra).

A P-(2-karboxietil)-PTA (**9**) golyósmalomban történő előállítása a mechanokémiai szintézis hatékonyságát támasztja alá. Segítségével a több órás

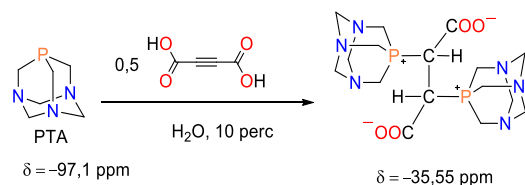
reakcióidő két órára, valamint a szükséges akrilát mennyisége és az alkalmazott hőmérséklet is csökkenthető a mechokémiai aktiválás során.

5.3. A PTA és az acetilén-dikarbonsav reakciója

Larpent és kutatócsoportja az *m*TPPTS- Na_3 és a négy szénatomos acetilén-dikarbonsav vizes közegű reakciójában vinil-foszfóniumsókat különítettek el.^[24] Kíváncsi voltam arra, hogy az acetilén-dikarbonsavhoz egy ekvivalens PTA-t adva sikerül-e PTA-t tartalmazó vinil-foszfóniumsót előállítani. Azonban nem sikerült egységes stabilis terméket elkülöníteni ebben a reakcióban. Ez a rendszer vízben 1 hét után, míg lúgos közegben azonnal PTA-oxiddá és a telített borostyánkőssavvá alakul a ^{31}P , ^{13}C NMR mérések alapján.

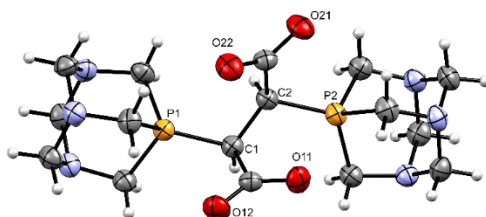
Egységes terméket tudtam azonban kimutatni két ekvivalens foszfin és az acetilén-dikarbonsav reakciójában vizes közegben (37. ábra). A reakcióelegy ^{31}P NMR spektrumában a kiindulási anyagra jellemző $\delta = -97,1$ ppm kémiai eltolódású jel helyett 10 perc múlva egyetlen $\delta = -35,55$ (s) ppm szinglet jel észlelhető. A képződött foszfóniumsó (**13**) elemanalízis és ESI-MS vizsgálata két foszfint tartalmazó adduktum képződését bizonyította. A pozitív ion módban felvett tömegspektrum legintenzívebb csúcsa $m/z = 228,0896$, mely a $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_6\text{O}_4\text{P}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{H}+\text{Na}]^{2+}$ összetételhez rendelhető.

Ugyanezt az ikerinos foszfóniumsót állítottam elő (spektroszkópiai adatok alapján) bolygóműves golyósmalomban a reaktánsok 4 órán át tartó száraz őrlésével. A reakció vízben csaknem teljes mértékben végbemegy és a hozam 91% 10 perc után, addig az oldószermentes reakciókban a hozam 57% volt.



37. ábra. A PTA és acetilén-dikarbonsav reakciója

Az előállított foszfóniumsó tömény vizes oldatára izopropanolt rétegeztem és 5 °C-on tartva, két hét múlva röntgenkristallográfiai mérésre alkalmas egykristályokat különítettem el (38. ábra). A monoklin $C2/c$ tércsoportban kristályosodó vegyület elemi cellája egy ikerionos foszfóniumsót és hat teljes és egy feles kémiai betöltöttségű vízmolekulát tartalmaz. A kristálytani adatokat az **M1** táblázat tartalmazza.



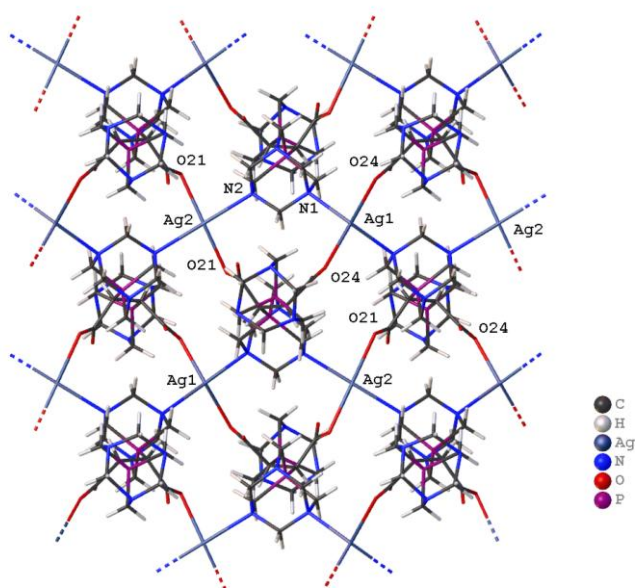
38. ábra. Az acetilén-dikarbonsav és PTA reakciójában képződő **13** molekulaszerkezete
(A vízmolekulákat nem tüntettem fel.)

A foszfóniumsóban a P1-C1 és a P2-C2 távolságok rendre 1,826(3) Å és 1,825(3) Å hosszúságúak, melyek nem különböznek más PTA tartalmú foszfóniumsókban mért távolságoktól (1,788–1,826 Å).^[30b,33] A C1-C2 kötéstávolság 1,519 Å hosszúságúak, így ezek a szenek sp^3 hibridállapotúak. A vegyület legfontosabb kötőszögeit a mellékletben tüntettem fel (**M2**).

A vízmolekulák szolvátcsatornáknak foglalnak helyet, és kiterjedt hidrogénkötésrendszert alakítanak ki, melyek stabilizálják a kristályban a molekulák elrendeződését (**M3**).

Ha az ikerionos vegyület metanolos oldatához AgX- sók metanolos oldatát ($X = \text{BF}_4^-$, PF_6^- , CF_3SO_3^- , tos , ClO_4^-) adjuk, akkor fehér csapadék leválása tapasztalható, azonban a csapadék és az oldat is azonnal

megfeketedett. Ha ugyanezt a kísérletsort vízben végeztem el, akkor csak az Ag-triflát esetében nem tapasztaltam csapadékleválást, így ezt lassú bepárlással tudtam kristályosítani. Az oldatot 5 °C-on tároltam és a belőle kiváló egykristályokat röntgendiffrakciós vizsgálatoknak vetettük alá. A szintelen, fényérzékeny kristályok *Pbcn* tér csoportban kristályosodnak (**M1**). Az elemi cellában található az ikerionos foszfóniumsó, melynek egy PTA fragmensének nitrogén atomjához, illetve a karboxilát-csoport egyik oxigén atomjához kapcsolódik a feles kémiai betöltöttségű Ag^+ -ion (39. ábra). A kristályok rossz minősége és a feles betöltöttségű triflát anionok rendezetlensége okozza a szerkezet nagy hibáját ($R_1 = 15,48$, $wR_2 = 37,85\%$) (**M4a-c**).



39. ábra. A 13-as foszfabetain és AgCF_3SO_3 vizes közegű reakciójában képződő kétdimenziós koordinációs polimer (**CP13**) csomagolási diagramjának részlete a “b” tengely mentén. (A rendezetlen triflát-ionokat az áttekinthetőség kedvéért kihagytam.)

A szerkezeti adatok nagy bizonytalansága miatt a kötéstávolságokat és a kötésszögeket nem elemeztem.

A vegyületet nem sikerült vízben vagy dmso-ban feloldani, így NMR mérések nem készültek. A vegyület pozitív módban rögzített ESI-MS spektrumának legintenzívebb csúcsa $m/z = 535,0540$, mely a $C_{32}H_{52}N_{12}O_8P_4Ag_2$ $[13_2+Ag_2]^{2+}$ összetételhez rendelhető. Az elemanalízis vizsgálat eredménye is jó egyezést mutat a $C_{17}H_{26}AgF_3N_6O_7P_2S$ feltételezett összetétellel.

Összeségben elmondható, hogy egy új, két PTA egységet tartalmazó ikerionos foszfóniumsót állítottam elő, mely szupramolekuláris szintonkét alkalmazható Ag(I)-alapú koordinációs polimerek kialakítására vizes közegben.

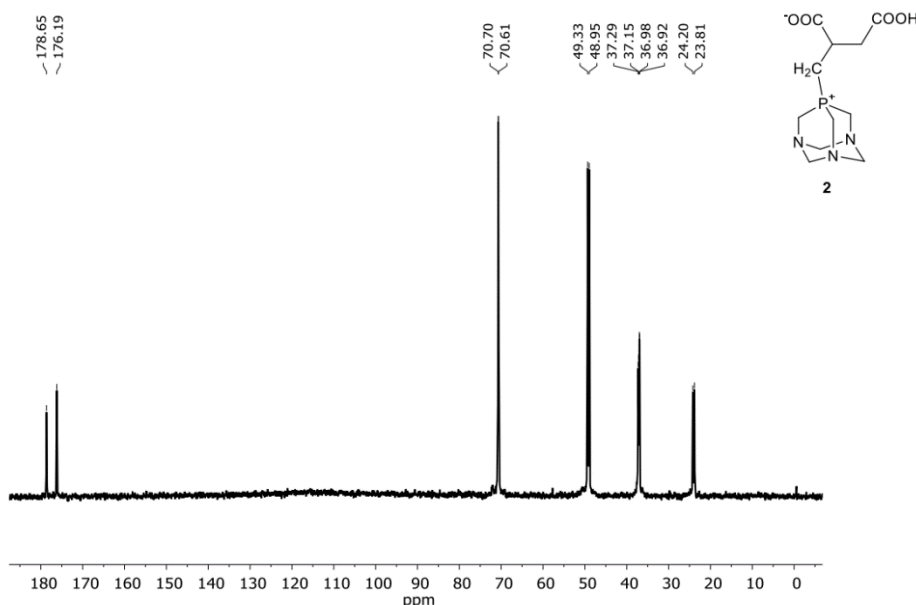
5.4. A PTA reakciója olefinkarbonsavakkal vízben és oldószermentes közegben

A Fizikai Kémiai Tanszék munkatársai korábban beszámoltak a PTA maleinsavval, fumársavval, citrakonsavval és mezakonsavval, valamint glutakonsavval történő reakciójáról vizes közegben. A reakciók termékeként levegőn stabilis vízdoldható foszfabetainokat különítettek el.^[33b, 69]

Vizsgálataimat kiterjesztettem a kettős kötést exo helyzetben tartalmazó szerkezeti izomerre, az itakonsavra is. A PTA és az olefinkarbonsav szobahőmérsékleten már 54 óra alatt teljesen átalakul a megfelelő foszfabetainná. Nagyobb hőmérsékleten, $T = 70\text{ °C}$ -on a $(PTA-H)^+$ jele már a második óra végén alig észlelhető, és helyette a 3-karboxi-2-(1,3,5-triaza-7-foszfatriciklo[3.3.1.1^{3,7}]dek-7-il-metil)propanoát (**11a**) $\delta = -41,6$ (s) ppm jel látható (**M5a**). A foszfóniumsót 72% hozammal nyertem ki, és ugyanilyen kitermelést kaptam, ha azonos körülmények közötti reakcióban szubsztrátumként itakonsav-anhidridet alkalmaztam (41. ábra).

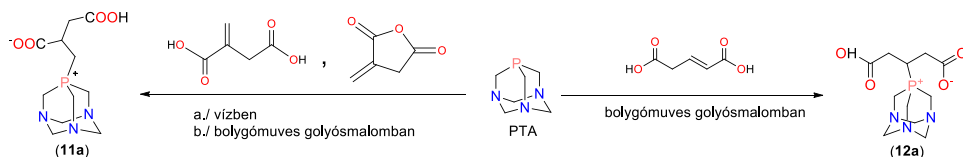
A pozitív ion módban felvett ESI-MS spektrumban két intenzív jelcsoport figyelhető meg. A legnagyobb, a képződő foszfabetain

molekulaionjára $[M]^+$ jellemző 288,1108 m/z , a másik két intenzív jel pedig a termék dimerizált formájára $[2M]^+$ (575,50 m/z) és a $[2M]^+$ (597,58 m/z) jellemző. A vegyület szerkezetét a ^{13}C NMR is bizonyítja, a foszfin a 3-as C-atomra addícionálódik, ugyanis a 3-as C atom esetében megfigyelhető egy kötésen keresztüli P–C csatolás 39 Hz ($^1J_{PC}$), kémiai eltolódása pedig 24,0 (d) ppm, a kettes C-atom esetében pedig a 2 kötésen keresztüli P-C csatolás 14 Hz (37,12 (d) ppm) látszik (40. ábra).



40. ábra. A 11a vegyület ^{13}C NMR spektruma D_2O -ban
(Hozzárendeléseket lásd: a 4.5 fejezet kísérleti részében.)

Hasonlóan a többi PTA-t tartalmazó foszfóniumsóhoz, ez a vegyület is stabil vizes és lúgos (akár 1 M-os oldatban és magasabb hőmérsékleten) oldatokban, valamint 5%-os H_2O_2 -oldatban.



41. ábra. Az 11a és 12a vegyület előállításai

A Fizikai Kémiai Tanszéken korábban elért és az általam vizsgált itakonsav eredményével kiegészítve az alábbi sort állíthatjuk fel az aktivált olefindikarbonsavak reakciókészségére a PTA-val: maleinsav >> itakonsav > *transz*-glutakonsav > citrakonsav >> fumársav > mezakonsav.

Hasonló következtetésre jutottam akkor is, amikor a foszfabetainokat oldószermentes körülmények között állítottam elő.

A bolygóműves golyósmalomban a PTA-val együtt örölt fumársav, illetve annak 2-metil-származéka, a mezakonsav még 8 órás őrlése után sem alakult ki foszfóniumsó. Az utóbbi vegyület *cisz*-izomere, a citrakonsav reakciója is igen lassú: az őrléskor kapott anyag vizes oldatának ^{31}P NMR spektruma alapján a PTA-nak csak 5%-a alakult át a megfelelő foszfabetainná (2. táblázat).

Korábban azt találták a Fizikai Kémiai Tanszék munkatársai, hogy szobahőmérsékleten a citrakonsav és a PTA vizes oldatban 9 hónap alatt csupán 24%-os hozammal (70 °C-on 48 óra alatt 40%-os hozam) eredményezte a megfelelő foszfabetaint.^[33] A maleinsavval, glutakonsavval és itakonsavval végzett kísérletekben azonban már feleannyi idő alatt (4 óra) 100%-os volt a ^{31}P NMR spektrumok alapján számított konverzió.

E három foszfabetain esetén sikerült a kitermelést is megállapítanom, az adatokat a vizes oldatban kivitelezett szintézisek vonatkozó értékeivel együtt tüntettem fel a 2. táblázatban.

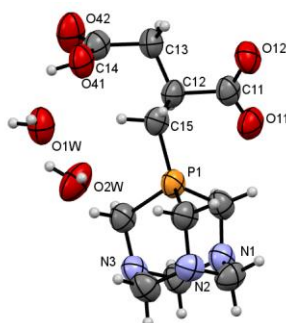
2. táblázat. A PTA P-alkilezése különböző körülmények között

Telítetlen karbonsav	Vizes közegű szintézis		Mechanokémiai szintézis	
	Konverzió,* % (Reakcióidő, óra)	Kitermelés (%)	Konverzió,* % (Örlési idő, óra)	Kitermelés (%)
glutakonsav (12a)	100 (3)	87 ^{[33]c}	100 (4)	74
itakonsav (11a)	100 (7)	72 ^c	100 (4)	77
maleinsav	100 (3)	74 ^{[33]a}	100(4)	91
citrakonsav	40 (48)	40 ^{[33]b}	5 (8)	nem határoztam meg

Körülmények: Vizes közegű szintézis: 1 mmol PTA, 1 mmol telítetlen karbonsav 2,5 ml víz, ^a1 °C, 3 h, ^b70 °C, 48 h, ^c70 °C, 3h. Mechanokémiai szintézis: 550 rpm, rozsdamentes 12 ml-es őrlőedény, 6–8 db (Ø = 8 mm) csapágygolyó, 4 óra őrlésidő, 1 mmol PTA, 1 mmol karbonsav, ³¹P NMR spektrumaik alapján.

A maleinsavval és az itakonsavval végzett vizes közegű szintézisnél eredményesebb volt a mechanokémiai előállítás, a glutakonsavval pedig éppen ellentétes eredmény született, aminek okát a jelenlegi eredmények alapján még nem tudom megadni.

A **11a** foszfóniumsó szerkezetét egykristály röntgendiffrakciós módszerrel is alátámasztottuk (42. ábra, **M5b**). A mérésre alkalmas kristályokat úgy nyertem, hogy a **11a** foszfabetain vizes oldatára 2-propanolt rétegeztem, és 5 °C-on tároltam.



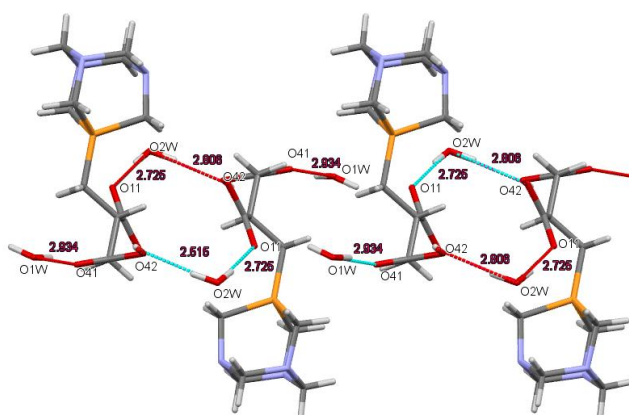
42. ábra. A **11a**·2H₂O egykristály röntgendiffrakciós szerkezet

A **11a** vegyület triklin kristályosztály $P\bar{1}$ tércsoportjában kristályosodik és az elemi cella egy ikerionos foszfabetaint és két vízmolekulát tartalmaz (**M5c**). A 2-propanol sem a **11a**, sem az irodalomból ismert **12a** esetében sem épül be a rácsba. Mindkét ikerionos foszfabetain estében a pozitív töltésű foszforhoz közelebb levő karboxilát-csoportok deprotonáltak, míg a másik karboxilát-csoportok protonáltak (**11a**: O11–P1 = 2,789 Å). A PTA-ban az adamantánváz szerkezete meglehetősen merev, így a **11a**-ban az adamantánváz kötésszögei és távolságai nem térnek el jelentősen a PTA-esetében meghatározott adatoktól. Azonban a C1–P–C2, C2–P–C3, C1–P–C3 kötésszögei nagyobbak (103,26(11)°–100,2(3)°), mint a PTA esetében meghatározott 96,06°.

A P1–C1; P1–C2; P1–C3 kötéshosszak mindkét (**11a**, **12a**) foszfabetain esetében rövidebbnek adódtak, mint a PTA esetében meghatározott értékek (**M5d**).

Az általunk meghatározott kristályok (**11a**, **12a**) csomagolási diagramjai réteges szerkezeteket mutatnak (43. ábra), az apoláros PTA részlet és karboxilát-csoportok poláros részei egymás felé fordulnak és kiterjedt hidrogénkötés-hálózatokat alakítanak ki.

A **11a** molekula kristályrácsában az ikerion mellett két vízmolekula foglal helyet. A kristály hosszútávú elrendeződése mutatja a kiterjedt hidrogénkötés hálózatot. A vízmolekulák szolvácatornákat alkotnak (**M5e**). A legerősebb kölcsönhatások a foszfóniumsó protonált és deprotonált karboxilát-csoportjai között lépnek fel ($d_{O41-H...O12} = 2,515(7)$ Å). További hidrogénkötések stabilizálják még a szerkezetet, ezek rendre $d_{O2W-H...O12} = 2,806(8)$ Å és $d_{O2W-H...O11} = 2,725(8)$ Å. Gyenge hidrogénkötések is kialakultak a szerkezetben az O1W és a só karboxilát-csoportja között ($d_{O1W-H...O42} = 2,934(7)$ Å), valamint az OW1 és a C15, C13, C11 szénatomok hidrogénjeivel is kialakulnak gyenge kölcsönhatások (**M5f**).



43. ábra. A **11a** részleges csomagolási diagramja a hidrogén kötésekkel

Az **11a** foszfóniumsó vizes oldatához a következő ezüst-sók AgNO_3 , AgPF_6 , AgBF_4 és AgCF_3SO_3 vizes oldatát adtam a fénykizárása mellett (44. ábra). Az AgCF_3SO_3 és **11a** vizes oldatára acetont rétegeztem és 17 °C-on tartottam, két hét után többféle termék képződött: pl. kristályosodási készséget nem mutató, fényérzékeny ezüst-tartalmú vegyület, illetve fém-ezüst. A reakcióelegyben talált szintelen, fényérzékeny $\text{Ag}_4(\mathbf{11a})_2(2\text{H}_2\text{O})(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{aceton})_2$ (**CP11**) összetételű vegyületnek meghatároztuk a molekulaszerkezetét. Sajnos legnagyobb igyekezetem ellenére sem sikerült annyi **CP11**-t előállítanom, hogy más szerkezetmeghatározó módszerekkel is jellemezni tudjam (ESI-MS, NMR, elemanalízis).

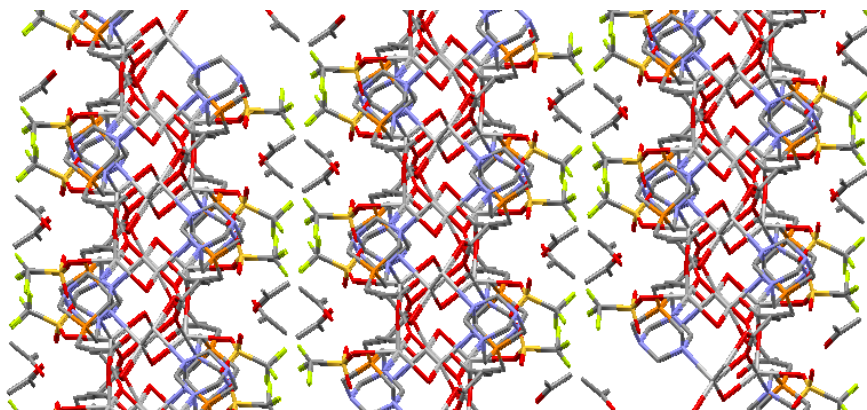


The ORTEP diagram shows a complex silver (Ag) coordination network. The structure features several silver atoms (Ag1, Ag2, Ag3, Ag4) coordinated by various ligands, including oxygen atoms (O1W, O2W, O32, O93) and nitrogen atoms (N1, N2, N21, N23). The structure is highly symmetrical, with multiple Ag atoms and ligands repeating in a 3D lattice. The Ag atoms are coordinated in a manner that suggests a high degree of connectivity, forming a complex framework. The ligands are represented by grey spheres for carbon, red for oxygen, blue for nitrogen, and yellow for sulfur. The Ag atoms are shown as larger grey spheres. The structure is highly symmetrical, with multiple Ag atoms and ligands repeating in a 3D lattice. The Ag atoms are coordinated in a manner that suggests a high degree of connectivity, forming a complex framework. The ligands are represented by grey spheres for carbon, red for oxygen, blue for nitrogen, and yellow for sulfur. The Ag atoms are shown as larger grey spheres.

65

A vegyületben négy különböző környezetű ezüst-ion található, melyek foszfabetain hidakon keresztül kapcsolódnak egymáshoz. Mindegyik csomópontban az összes ezüst(I)-ion torz, négyzet alakú piramis koordinációval rendelkezik, azonban mindegyik különböző környezetben található (45. ábra). Az Ag1...Ag1 és Ag2... Ag2 távolságok rendre 2,8315(6) Å és 2,8310(6) Å hosszúságúak. Ezek a távolságok rövidebbek, mint az Ag-Ag távolság a fém-ezüstben. Az Ag1 és Ag2 körüli koordinációs geometriák hasonlóak, mivel egy foszfabetain egy karboxilát-csoportja, egy másik foszfóniumsó egy nitrogénje és egy vízmolekula koordinálja őket. Az Ag1–Ag4 és az Ag2–Ag3 között nincs kölcsönhatás, mivel távolságuk (3,651 Å és 3,641 Å) közel van két Ag(I) ion (3,44 Å) van der Waals sugarának összegéhez (M6b).

A polimer rétegeket a koordinált triflát-ionok és aceton molekulák osztják szét, amelyek az elválasztó csatornában helyezkednek el (46. ábra) (M6c).



46. ábra. A polimer rétegek és szolvát csatornák a CP11-ben

Az így létrejövő kristályszerkezet kétdimenziós koordinációs polimer rétegekből áll, melyeket lazán kitöltött oldószer üregek választanak el egymástól.

5.5. A P-(2-karboxietil)-PTA (9) *N*-alkilezése

A PTA különböző alkil-halogenidekkel kvaterner ammóniumsókat alakít ki hagyományos oldószeres és mechanokémiai körülmények között. Az irodalmi rész 3.3.2. fejezetében már bemutattam, hogy a *P*-alkilezett szárazanyagok egyik nitrogén atomja is módosítható.

A P-(2-karboxietil)-PTA-t (9) négy órán át forraltam metil-jodiddal acetonban, azonban nem mutattam ki új vegyületet a kiindulási foszfabetain mellett.

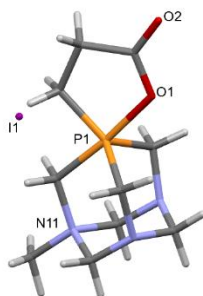
A P-(2-karboxietil)-PTA-t (9) metil-jodiddal őrltem kezdetben „házi készítésű” (47. ábra), majd ellenőrzött körülmények között, bolygóműves golyósmalomban is. A fehér színű vegyület D₂O-ban rögzített ³¹P NMR



47. ábra. „Házi készítésű” golyósmalom

spektrumában egy szinglet jelet figyeltem meg $\delta = -64,4$ ppm kémiai eltolódásnál, mely jelentősen különbözik a kiindulási anyag $\delta = -37,5$ ppm jelétől. Ez a kémiai eltolódás az irodalmi rész 3.3.3 fejezetében bemutatott P(V)-spirofoszforán típusú vegyületekre jellemző.

A vegyületnek meghatároztuk a szilárd fázisú szerkezetét is (48. ábra), amely az ortorombos *Pnma* tércsoportba kristályosodik (M7a).

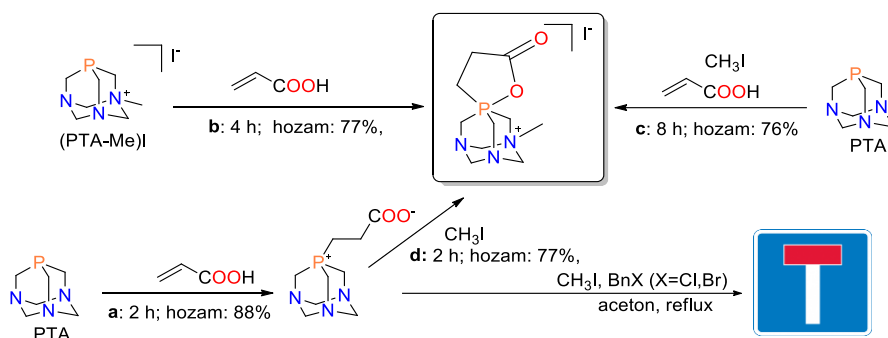


48. ábra. A P-(2-karboxietil)-PTA (9) és metil-jodid reakciójában képződő termék (10a) szerkezete

Az elemi cella csak a molekula felét tartalmazza ($Z' = 0,5$) (**M7b**). A teljes molekulát a $\$1:+X, \frac{1}{2}-Y, +Z$ szimmetria operátor hozza létre. A **10a** PTA részének kötéstávolságai és kötésszögei nem mutatnak eltérést az irodalomban közölt *N*-alkilezett PTA származékok adataihoz képest, ezt a PTA merev adamantán vázának tudhatjuk be (**M7cd**).

A **10a** vegyület szilárd-fázisú szerkezete rámutatott arra, hogy alkilezés közben gyűrűzáródás is végbemegy a molekulában, a P1 és az O1 távolság 1,939(8) Å, továbbá a P1-N1-C13 gyűrű egy síkban vannak, és a metil csoport is gyűrű által kifeszített síkba esik (**M7e**).

Több útvonalat is kidolgoztam az *N*-metil-P-(2-karboxietil)-PTA-jodid (**10a**) előállításra golyósmalomban (49. ábra).



49. ábra. A **10a** vegyület előállítása különböző reakcióutakon (a-d) keresztül.

Körülmények: RETSCH PM 100 típusú készülék, 550 rpm, rozsdamentes 12 ml-es őrlőedény, 6–8 db ($\varnothing = 8 \text{ mm}$) csapágygolyó, 1 mmol PTA, 1 mmol akrilsav, 1 mmol metil-jodid, termékek azonosítása:

^{31}P NMR spektroszkópiával

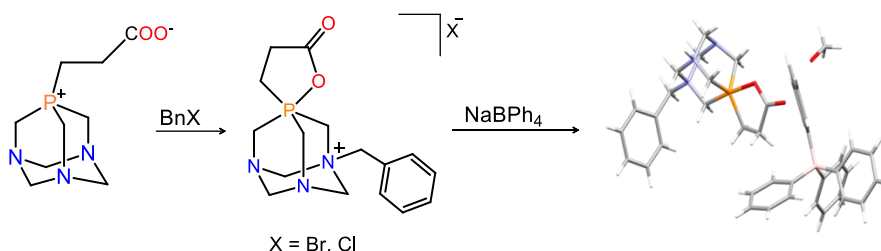
A kiváló hozamú (88%) „a” jelzésű útvonalon haladva a *P*-szubsztituált termék előállításán – a PTA-t őrljük akrilsavval– és annak *N*-metilezésén (49. ábra: d, összhozam: 77%) keresztül vezet a céltermékhez a mechanokémiai reakció. Hasonló hozamhoz (77%) vezet a „b” út, ahol a (PTA-Me)I-ot és akrilsavat őrltem együtt. Kidolgoztam egy úgynevezett „one jar” reakciót (49. ábra: c) is, mely során a PTA-ból indulunk ki, minden reaktánst egyszerre helyezünk a golyósmalom őrlőedényébe és úgy őrljük. Ez

ugyan előkészületeit tekintve egyszerűbb, de a reakcióidő sokkal hosszabb és hozama (76%) is hasonló a többi útéhoz. Összevetve, a reakciók hozamai hasonlóak, de az „a” út reakcióideje összesen 4 óra, így ez a legkedvezőbb útvonal az *N*-metil-P-(2-karboxietil)-PTA-jodid (**10a**) előállítására.

Továbbá a P-(2-karboxietil)-PTA-ból (**9**) kiindulva acetonban, reflux hőmérsékleten nem tudtam alkilezett származékot előállítani. Mindhárom esetben ugyanazt az egységes szilárd anyagot (49. ábra) állítottam elő, melyek NMR spektrumaik alapján egyértelműen azonosak.

Az így előállított vegyületek teljes szerkezetfelderítését elvégeztem.

Tanulmányoztam a P-(2-karboxietil)-PTA (**9**) mechanokémiai reakcióját kezdetben „házi készítésű”, illetve bolygóműves golyósmalomban benzil-kloriddal vagy bromiddal (50. ábra). Így benzilezett foszfabetain származékokat sikerült előállítanom.



50. ábra. A P-(2-karboxietil)-PTA (**9**) és benzil-halogenid (**10b**: X = Br; **10c**: X = Cl) reakciója és a benzilett foszfabetain (**10d**) szerkezete

Mindkét vegyület ^{31}P NMR spektrumában a kiindulási anyagra jellemző szinglet (−37,1 ppm) jelet felváltotta egy új szinglet jel −62,05 (X = Br), illetve −61,9 ppm-nél (X = Cl). A két vegyület vizes oldatának pozitív ion módban mért ESI-MS spektrumának legintenzívebb csúcsai a 320,1524 m/z , mely a $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}^+$ összetételű kationra jellemző ($[\text{M}-\text{Br}]^+$).

Az *N*-benzilezett foszfabetain bromid sóját is sikerült kikristályosítanom, azonban a röntgenkristallográfiai adatok finomítása során azt tapasztaltuk, hogy a bromid-ion helyzete nem meghatározható a rácsban és

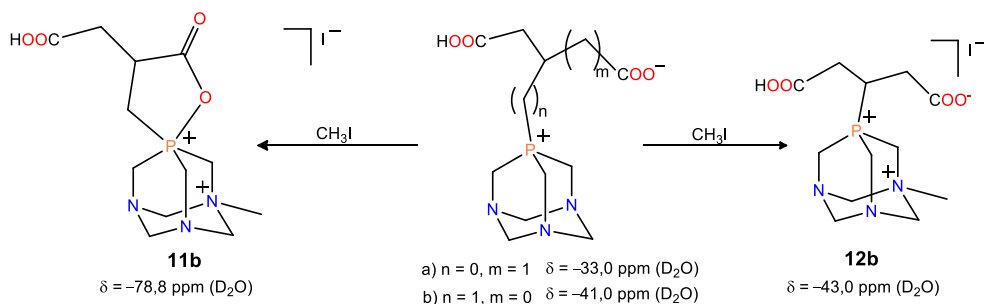
a szerkezeti modell jósági tényezői ($R = 16,61\%$; $wR = 47,68\%$) nagynak bizonyultak (**M7a**, **M8a**). Ezért nagyobb térkitöltésű aniont használtam, így a Na-tetrafenil-boráttal történő anioncserét követően egykristály röntgenkristallográfiás szerkezetmeghatározásra alkalmas kristályokat sikerült növesztenem (50. ábra). A $[B(PPh_3)_4]^-$ ionokat tartalmazó vegyület a monoklin kristályosztály CC tércsoportjába kristályosodik (**M7a**). A **10d** elemi cellájában az *N*-benzilezett származék a $[B(PPh_3)_4]$ -anion és metanol molekula foglal helyet. Az oldószermolekula és az öttagú gyűrű $O2$ atomja között erős hidrogénkötés alakul ki, $d_{O3-H...O2} = 2,781(8)$ Å.

A gyűrűzáródás ebben az esetben is megfigyelhető, azonban a $P1-O1$ távolság $1,965(3)$ Å, amely kissé hosszabb, mint az *N*-metil-származék esetében volt. A $P1-N1-C10$ által kifeszített síktól a $P1-O1-C1-C2-C3$ gyűrű $C2$ atomja $0,578$ Å távolságra található (**M8d**).

5.6. Telítetlen dikarbonsavak PTA-val képzett adduktumainak (11a,12a)

N-metilezése „házi készítésű” golyósmalomban

A **11a** és a **12a** foszfabatainokat öröltem „házi készítésű” golyósmalomban metil-jodiddal (51. ábra).



51. ábra. **11b** és **12b** vegyület előállítása

A **11b** és **12b** vegyületek híg vizes oldatainak pozitív módban felvett ESI-MS spektrumában a legintenzívebb jel $302,1264$ m/z -nél és $302,1261$ m/z -nél található, mely mindkét vegyület esetén a $[M-I]^+$ ($C_{12}H_{21}N_3O_4P^+$)-hez köthető.

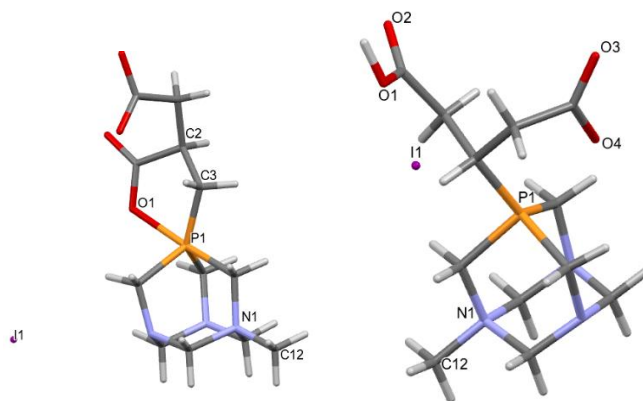
^{31}P NMR spektrumaikat összehasonlítva felfigyeltem arra, hogy a kémiai eltolódásaik nagymértékben eltérnek. A **11a** *N*-metilezett származékának (**11b**) kémiai eltolódása $-77,05$ ppm-nél, míg a glutakonsavval képzett adduktum származékáé (**12b**) $-43,58$ ppm-nél figyelhető meg.

Jelentős különbséget találtam a termékek szilárd fázisú szerkezete között is.

Az egykristály röntgendiffrakciós módszerrel meghatározott molekulaszervezetből láthatjuk, hogy a **12b** *N*-metil származék képződése során nem ment végbe gyűrűzáródás (52. ábra: jobb oldal), de a **11b** vegyület esetén gyűrűzáródás volt tapasztalható a metilezés hatására (52. ábra: bal oldal). A **11b** vegyület a triklin kristályosztály $P\bar{1}$, míg a **12b** az ortorombos osztály *Pbca* tércsoportjában kristályosodik (**M9a**).

A **11b** vegyületben a P1-N1-C10 (metilcsoport) által kifeszített sík esetén látható, hogy a **10a** sóval ellentétben, de hasonlóan, mint a **10d** esetén, a gyűrű atomjai (P1-N1-O13) nincsenek egy síkban, ugyanis a C2 szénatom $0,44$ Å távolságra található ettől a síktól (**M9f**).

Az *N*-metilezett foszfóniumsókban a kristályvizek és karboxilát-csoportok között hidrogénkötések jönnek létre, hasonlóan, mint a **11a**, **12a** foszfóniumsók esetében. Az apoláros PTA részlet és karboxilát-csoportok poláros részei egymás felé fordulnak, réteges szerkezetet létrehozva, a **12b** vegyület esetében a protonált és a deprotonált karboxil-csoportok között erős hidrogénkötések alakulnak ki ($d_{\text{O1H}\dots\text{O3}} = 2,580$ Å). A **12b** szilárd fázisú szerkezete mutatja azt is, hogy a **12a** molekula *N*-metilezése nincs erőteljes hatással a kristály hosszútávú elrendeződésére.



52. ábra. A **11b** és **12b** vegyület molekulaszerkezete
(A vízmolekulákat nem tüntettem fel.)

Az irodalomban azt tapasztalták, hogy a gyűrűzárt PTA származékok kémiai eltolódása a ^{31}P NMR spektrumban rendszerint -60 – 80 ppm intervallumon belül helyezkednek el,^[38] így feltételezhetjük, hogy gyűrűzáródás valóban lejátszódik.

3. táblázat. Az *N*-alkilezett foszfabetain származékok (**11a** és **12a**) néhány kötéstávolsága és ^{31}P NMR kémiai eltolódásai

Vegyület	$d_{\text{P1-O1}}$ (Å)	$d_{\text{P1-C7}}$ (Å)	^{31}P NMR (ppm) (D ₂ O)
11b	2,105	1,818	–78,8
12b	2,391	1,839	–43,2

A kötéstávolságokat megvizsgálva látszik, hogy **12b** termék esetében nagyobbak ezek a távolságok, és a gyűrűzáródás sem jön létre. A röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálat egyértelműen igazolta, hogy **11b** esetében gyűrűzáródás is lejátszódik az alkilezéssel egy időben (**M9c** és **M9d**).

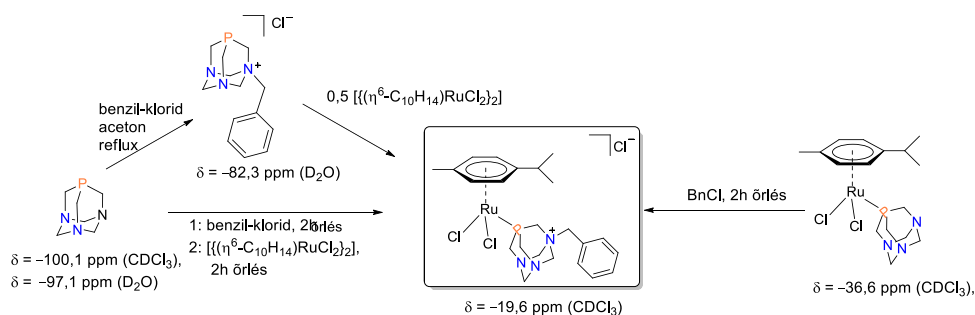
5.7. PTA származékokkal képzett félszendvics Ru- komplexek

5.7.1. A $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{PTA-Bn})]\text{Cl}$ (14) előállítása mechanokémiai aktiválással

Az irodalmi leírás szerint^[62,48,63,45] a félszendvics $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{PTA-Bn})]\text{Cl}$ komplexet két lépésben állították elő a kutatók hagyományos oldószeres közegben. A PTA-t acetonban N-alkilezték benzil-kloriddal, majd az elkülönített termék és a $[\{(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2\}_2]$ diklórmétános oldatában kapták a célkomplexet. A legjobb tudásom szerint ezeket a Ru(II)-komplexeket még nem állították elő szilárd fázisú szintézissel.

Így kíváncsi voltam, hogy a $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{PTA-Bn})]\text{Cl}$ vegyület előállítható-e golyósmalomban akár 'one-jar' reakcióban, illetve megoldható-e a komplexben kötött PTA benzilezése?

Sikeresen előállítottam a $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{PTA-Bn})]\text{Cl}$ -t (14) golyósmalomban, a $[(\text{PTA-Bn})]\text{Cl}$ elkülönítése nélkül, úgy, hogy a PTA-t és a benzil-kloridot két órán keresztül őröltem. Előzetes eredményeim alapján a foszfin N-alkilezését 100%-osnak vettem, ezért a képződött PTA-származékhoz hozzáadtam a $[\{(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2\}_2]$ komplexet, majd további két órán keresztül őröltem golyósmalomban (53. ábra).



53. ábra. A $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{PTA-Bn})]\text{Cl}$ előállítása különböző reakcióutakon keresztül

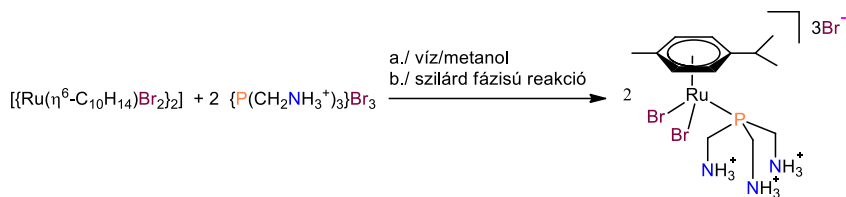
A komplexet G4-es szűrőre vittem át, majd a benzil-klorid feleslegét dietil-éterrel mostam ki, majd szárítottam a terméket. A vegyület kloroformban rögzített ^{31}P NMR spektrumában egy szinglet jelet figyeltem meg $\delta = -19,59$ ppm-nél, mely megegyezik az irodalmi $\delta = -19,6$ ppm értékkel.^[62,48,63,45] Ebben az átalakításban 52% kitermelést tudtam elérni, mely jelentősen meghaladja a két részlépés irodalmi összhozamát (31%).

A komplexet előállítottam oly módon is, hogy a Ru(II)-ionhoz koordinált PTA-t *N*-benzileztem: a $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{PTA})]$ -t benzil-kloriddal őrölve 67%-ban képződött a $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{PTA-Bn})]\text{Cl}$ (**14**). A termék kloroformban rögzített ^{31}P NMR spektrumában $\delta = -19,75$ ppm-nél egy szinglet jel figyelhető meg, ez jól mutatja, hogy a két mechanokémiai és az oldószeres előállítások során képződött termékek megegyeznek.

5.7.2. *Trisz*-(aminometil)-foszfint tartalmazó új félszendvics Ru(II)-komplexek

Kathó és munkatársai a PTA-ból nyerhető $\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_3)_3\text{Br}_3$ -t és $[\{\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{Br}_2\}_2]$ -t metanolban forralták és az oldat ^{31}P NMR spektrumának $\delta = 13,2$ ppm kémiai eltolódású jelét $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuBr}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_3)_3]^{3+}$ kationhoz rendelték, de annak sóját nem sikerült izolálniuk.^[70]

Munkám során elkülönítettem a $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuBr}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_3)_3]\text{Br}_3$ (**15**) vegyületet szilárd formában. A $[\{\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{Cl}_2\}_2]$ és KBr vizes oldatában előállított $[\{\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{Br}_2\}_2]$ -t metanol/víz elegyében oldottam fel, majd két ekvivalens $\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_3)_3\text{Br}_3$ ligandummal szobahőmérsékleten kevertettem két órán keresztül. Az oldószert csökkentett nyomáson eltávolítottam, majd a lombikban visszamaradt szilárd anyagot dietil-éterrel szűrőre mostam, levegő átszívatással szárítottam (54. ábra).



54. ábra. A $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuBr}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_3)_3]\text{Br}_3$ előállítása víz-metanol elegyben

A termékelegy ^{31}P NMR spektrumában a kiindulási anyag ($\delta = -37,1$ (s) ppm) jelét felváltotta egy új kémiai eltolódású szinglet jel 12,7 ppm-nél. Az oldatból kinyert vörös mikrokristályos szilárd anyag D_2O -ban rögzített ^{31}P NMR spektrumában ugyancsak egy szinglet jelet azonosítottam 12,5 ppm-nél, mely megegyezik a Kathó és munkatársai által mért kémiai eltolódással.

A $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuBr}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_3)_3]\text{Br}_3$ -t (**15**) előállítottam oly módon is, hogy a kiindulási Ru(II) -prekuzort a foszfinnal bolygóműves golyósmalomban öröltem három órán keresztül. A téglavörös színű szilárd anyagot kioldottam a legkisebb mennyiségű vízzel, majd bepároltam. Az így előállított vegyület ^{31}P NMR spektrumában észlelt jel kémiai eltolódása megegyezett az oldószerben előállított termék kémiai eltolódásával.

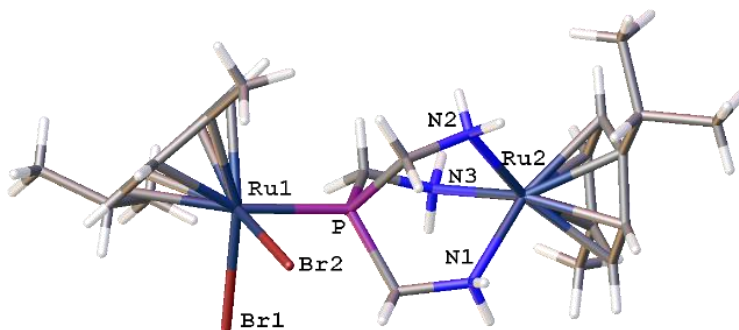
A kapott Ru(II) -vegyületek vízben, pozitív ion módban mért HR-ESI-MS spektrumaiban a legintenzívebb jelcsoportok a $[\text{M}-3\text{H}-4\text{Br}]^+$ ($\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{PBr}$, m/z számolt: 436,0086 mért: 436,0084) és a $[\text{M}-2\text{H}-3\text{Br}]^+$ ($\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{PBr}_2$, m/z számolt: 515,9342 mért: 515,9347) egyszeres pozitív töltésű ionok jelenlétére utalnak. Jelen van még a pozitív egyszeres töltésű dimer-kation is a $[2\text{M}-3\text{H}-6\text{Br}]^+$ ($\text{C}_{26}\text{H}_{55}\text{N}_6\text{P}_2\text{Br}_4$, m/z számolt: 1032,8622 mért: 1032,8605). Az ESI-MS adatok is alátámasztják, hogy a feltételezésem helytálló, a $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuBr}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_3)_3]\text{Br}_3$ komplexet (**15**) állítottam elő metanol/víz elegyében és mechanokémiai körülmények között is.

A mechanokémiai úton előállított $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuBr}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_3)_3]\text{Br}_3$ -t (**15**) megkíséréltem vízből kikristályosítani, szobahőmérsékleten tartva 3 nap után vörös színű kristályok váltak ki az oldatból. A kristályokat kiszűrtem,

ebből néhány kristályt kivettem és visszaoldottam D₂O-ban, majd felvettem az oldat ³¹P NMR spektrumát. Az oldatban már nem volt jelen a [(η⁶-C₁₀H₁₄)RuBr₂P(CH₂NH₃)₃]Br₃-ra jellemző +13,2 ppm kémiai eltolódású szinglet jel, ehelyett egy új szinglet jelet mértem +22,5 ppm-nél (**M10a**).

További NMR vizsgálatokat végeztem d₆-dmsó-ban annak érdekében, hogy feltárjam mi történt kristályosodás közben. A komplex ¹H NMR spektrumában *p*-cimolra jellemző jelek szisztematikus duplázódását figyeltem meg, melyből arra következtetésre jutottam, hogy kétféle kémiai környezetű *p*-cimol, ezáltal kétféle kémiai környezetű Ru(II)-ion van jelen a molekulában. A felvett ¹³C NMR spektrumban is hasonló jelenséget figyeltem meg, ez esetben is két különböző kémiai környezetű *p*-cimolhoz rendelhető jeleket tudtam azonosítani (**M10b**).

A vörös kristályokat egykristályröntgenkristallográfiás mérésnek vetettük alá, így meghatároztuk az új, kétmagvú Ru(II)-komplex (**16**) molekulaszerkezetét (55. ábra). A vegyület a monoklin kristályosztály P2₁/c tércsoportban kristályosodik (**M10c**).



55. ábra. A [(η⁶-C₁₀H₁₄)RuBr₂{P(CH₂NH₂)₃}Ru(η⁶-C₁₀H₁₄)]²⁺ (**16**) molekulaszerkezete (A két bromid elleniont és a három rendezetlen vizet nem tüntettem fel a jobb láthatóság érdekében.)

A vegyület elemi cellájában egy +2-es töltésű komplex, két bromid ellenion és 2,5 vízmolekula található (**M10d**).

A kationos komplexben a $\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_3)_3$ ligandum körül két különböző Ru(II)-szerkezeti egység található. Az egyik Ru(II)-ionhoz kapcsolódik a ligandum foszfor atomja (Ru1-P: 2,296(2) Å, ami átlagos Ru-P távolságnak számít), két bromidion, valamint a félszendvics komplexnek megfelelően a *p*-cimol gyűrű. A másik fémionhoz kapcsolódik a ligandum három nitrogén atomja ($-\text{NH}_2^-$) és a másik *p*-cimol gyűrű. A Ru-ionok +2-es oxidációs állapotúak a vegyületben. A Ru1-Ru2 távolság 5,813 Å, így nem lép fel kölcsönhatás a két fémion között (**M10e**).

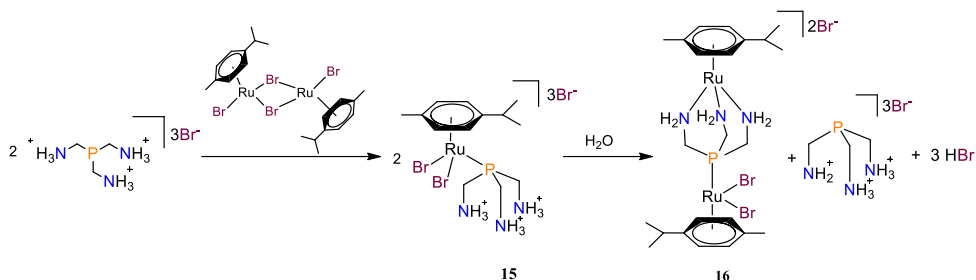
A Ru(1)-P1-Ru(2) atomok csaknem egy egyenesre esnek. A Ru1-hez kapcsolódó *p*-cimol gyűrű síkja 88,96°-ot, míg a Ru2-hez tartozó gyűrű 62,00°-t zár be a Ru1-P1-Ru2 által kifeszített síkkal (**M10f**).

A vegyület elemi cellájában 2,5 rendezetlen vízmolekula kiterjedt hidrogénkötés-hálózattal stabilizálja a kristályt. A kétmagvú Ru(II)-komplex csomagolási diagrammját a **M10g** mellékletben tüntettem fel, melyeken látszanak a kristályvizek, a nitrogén atomok és a bromidionok között fellépő hidrogén-kötések.

A vegyület szerkezetét HR-ESI-MS módszerrel is bizonyítottuk. A vizes oldatának pozitív módban felvett tömegspektrumában két jelcsoport látható, az egyik a $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuBr}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_3)_3]\text{Br}_3$ vegyületre vonatkozik, míg a másik a $[\text{M}-\text{Br}]^+$ ($\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{N}_3\text{PBr}_3$, számolt: 829,8585 *m/z*; mért: 829,8587 *m/z*) kationos komplexre vonatkozik (**M10h**).

A $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuBr}_2\{\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_3\}\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]\text{Br}_2$ (**16**) vegyület szilárd fázisú molekulaszerkezete és a HR-ESI-MS mérések alátámasztják az ^1H NMR és a ^{13}C NMR mérések során tapasztaltakat.

A komplex többszöri előállítás után felvettem az anyalág oldatának ^{31}P NMR spektrumát. A spektrumban a $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuBr}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_3)_3]\text{Br}_3$ (**15**) nyomnyi jele mellett láthatunk még szabad foszfin ligandumot is, ez alapján a következő reakcióegyenlet (56. ábra) feltételeztem (**M10i**):

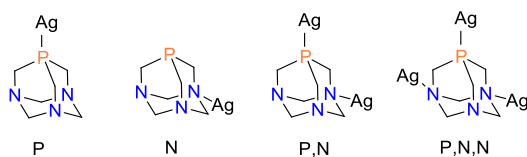


56. ábra. A $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuBr}_2\{\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_3\}\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]\text{Br}_2$ (**16**) képződésének feltételezett reakcióegyenlete

5.8. A PTA és származékainak Ag(I)-sókkal képezett koordinációs polimerei

5.8.1. A PTA koordinációs polimerei

A PTA több és többféle donoratomja révén változatos összetételű komplexeket és koordinációs polimereket képez Ag-sókkal, változatos koordinációs módokkal (57. ábra).^[3,4]



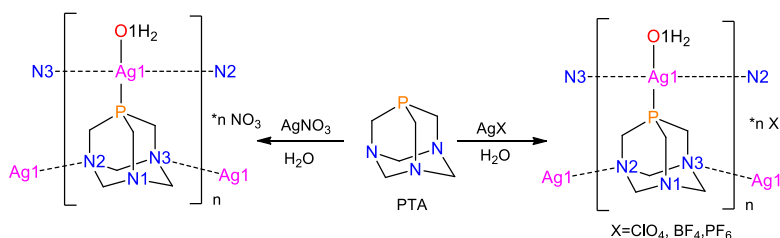
57. ábra. A PTA koordinációs módjai

Laguna és munkatársai a PTA és AgNO_3 vizes oldatában P,N,N' koordinációs módú önszerveződő koordinációs polimert (**CP0**) állítottak elő.^[53]

Kíváncsi voltam arra, hogy vajon a kis térkitöltésű, nem koordinálódó anionokat tartalmazó AgX -sókkal ($X = \text{BF}_4^-$, PF_6^- , ClO_4^-) hasonló, avagy lényegesen eltérő koordinációs polimerek képződnek.

A termékeket mind vízben, mind szilárd fázisban részletesen jellemeztem, beleértve a szilárd fázisú molekulaszervezetek meghatározását is egykristályröntgendiffrakció segítségével.

Ha a PTA vizes oldatához cseppenként az AgX-sók (X = BF₄⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻) vizes oldatait adjuk, akkor a vizes oldatból színtelen, nem fényérzékeny kristályokat szűrhetünk ki (58. ábra).



58. ábra. PTA alapú koordinációs polimerek előállítása

A BF₄ (**CP1**), illetve PF₆ (**CP2**) tartalmú kristályok D₂O-val készült oldatainak ³¹P NMR spektrumaiban egy-egy szinglet jelet detektáltunk. A **CP3** vegyület kristályai hosszas kevertetés után sem oldódtak vízben, így csak az AgClO₄ és PTA nehézvizes *in situ* oldatának tudtam felvenni a ³¹P NMR spektrumát. A 4. táblázatban összefoglalt adatok alapján mindhárom általam előállított polimer (**CP1-CP3**) NMR adata közel azonos az irodalomban leírt **CP0** jelzésű vegyületével.

4. táblázat. Az Ag-PTA koordinációs polimerek ³¹P NMR kémiai eltolódásai D₂O-ban

Ag-PTA koordinációs polimer	³¹ P NMR (ppm)
[(Ag(κOH ₂)(μ ₃ -PTA-κ ³ P:N:N)) _n (NO ₃) _n (CP0)]	-77,81 (D ₂ O) ^[53]
[(Ag(κOH ₂)(μ ₃ -PTA-κ ³ P:N:N)) _n (BF ₄) _n (CP1)]	-78,23 (D ₂ O)
[(Ag(κOH ₂)(μ ₃ -PTA-κ ³ P:N:N)) _n (PF ₆) _n (CP2)]	-78,25 (D ₂ O)
[(Ag(κOH ₂)(μ ₃ -PTA-κ ³ P:N:N)) _n (ClO ₄) _n (CP3)]	-77,88 (D ₂ O)

Pomberio és munkatársai a D₂O-ban oldott [Ag(PTA)(MeOH)]BF₄ vegyületre -78,6 (s) ppm kémiai eltolódású jelet közöltek 278 K hőmérsékleten, a [Ag(PTA)₄]PF₆ vegyületre -81,03 ppm-et, míg Mohr -77,81 ppm (s) kémiai eltolódást adott meg.^[53,73] A kutatók ezeknek a PTA-tartalmú vegyületeknek nem határozták meg a szerkezetét. A mért kémiai eltolódások

egyértelműen mutatják, hogy a PTA koordinálódik az ezüst-ionokhoz, ugyanis a mért kémiai eltolódások jelentősen eltérnek a PTA vízben meghatározható, $-97,1$ ppm kémiai eltolódásától. A vegyületek vizes oldatainak ^1H NMR spektrumában a PTA-ra jellemző, kétféle metilén proton jelcsoportot figyelhetünk meg. Az ezüst ionokat is tartalmazó vegyületek vizes oldataiban rögzített $\text{P-CH}_2\text{-N}$ és a $\text{N-CH}_{\text{ax}}\text{-N}$ és a $\text{N-CH}_{\text{ek}}\text{-N}$ protonok kémiai eltolódásai és az AB spinrendszer csatolási állandói eltérnek egymástól. A ^{31}P és a ^1H NMR adatok (4. és 5. táblázat) egyértelműen bizonyítják az Ag-PTA kölcsönhatásokat.

5. táblázat. A Ag-PTA koordinációs polimerek ^1H NMR adatai

Ag-PTA koordinációs polimer	$\text{P-CH}_2\text{-N}$	$\text{N-CH}_{\text{ax}}\text{-N}$	$\text{N-CH}_{\text{ek}}\text{-N}$
CP0	4,28	4,67 J_{HH} 13,30 Hz	4,53 J_{HH} 13,17 Hz
CP1	4,29	4,66 J_{HH} 13,22 Hz	4,54 J_{HH} 13,13 Hz
CP2	4,52	4,64 J_{HH} 13,39 Hz	4,52 J_{HH} 13,90 Hz
CP3	4,36	4,63 J_{HH} 12,7 Hz	4,74 J_{HH} 12,7 Hz

A koordinációs polimerek vizes oldatainak pozitív ion módban felvett ESI-MS spektrumaiban a legintenzív jelcsoportok a $[\text{Ag}+\text{PTA}]^+$ és a $[\text{Ag}+(\text{PTA})_2]^+$ összetételű részecskékhez rendelhetők mindhárom polimer esetében, míg $[\text{Ag}+\text{PTA}+\text{H}_2\text{O}]^+$ csak a **CP1** és **CP2** vegyületben jelenik meg (6. táblázat).

6. táblázat. Az Ag-PTA koordinációs polimerek pozitív ion módban rögzített ESI-MS spektrumaiban előforduló részecskék

	CP1 (m/z)	CP2 (m/z)	CP3 (m/z)
[Ag+PTA] ⁺ C ₆ H ₁₂ N ₃ PAg ₁ , számolt 263,9814	263,9817	263,9813	263,9811
[Ag+H ₂ O+PTA] ⁺ C ₆ H ₁₄ N ₃ OPAg ₁ , számolt 281,9920	281,9916	281,9917	-
[Ag+(PTA) ₂] ⁺ C ₁₂ H ₂₄ N ₆ P ₂ Ag ₁ , számolt 421,0581	421,0583	421,0584	421,0584

Az ESI-MS mérések is mutatják, hogy ezek a **CP1-CP3** koordinációs polimerek vízben nem stabilak, disszociálnak.

Az egykristályként elkülönített vegyületeknek röntgenkristallográfia segítségével meghatároztuk a szilárd fázisú molekulaszervezeteit. Mind a négy Ag-vegyület esetében képződő koordinációs polimerek az ortorombos kristályosztály *Pbca* tércsoportjában kristályosodnak (**M11**).

7. táblázat. A PTA ezüst komplexeinek összehasonlítása

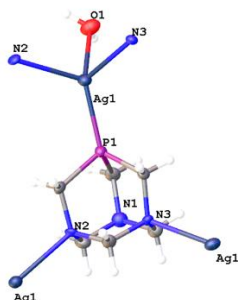
Koordinációs polimer	Tércsoport	Cella térfogata (Å³)	Élek hossza (Å)
CP0	<i>Pbca</i>	2151,21(12)	11,1798(4) 11,3646(3) 16,9315(6)
CP1	<i>Pbca</i>	2270,6(2)	11,6518(6) 11,6148(7) 16,7777(11)
CP3	<i>Pbca</i>	2312,3(5)	11,6860(15) 11,6020(15) 16,938(2)
CP2	<i>Pbca</i>	2534,1(2)	11,7112(6) 12,4564(6) 17,3712(9)

A 7. táblázatból látható, hogy a kristályok elemi celláinak élhosszai alig különböznek és a cella térfogata CP0<CP1<CP3<CP2 irányba nő. Így kijelenthetjük, hogy ezeknek az anyagoknak a kristályai izostrukturálisak.

A vegyületek aszimmetrikus egységében egy Ag^+ -ion, egy PTA, egy vízmolekula és ellenionként egy anion foglal helyet, amely monomeregysége a $[(\text{Ag}(\kappa\text{OH}_2)(\mu_3\text{-PTA-}\kappa^3\text{P:N:N}))_n(\text{X})_n]$ ($\text{X} = \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{ClO}_4^-$).

A **CP1**, **CP2**, **CP3** koordinációs polimerek molekulaszerkezete és hosszútávú elrendeződése nagyfokú hasonlóságot mutat az irodalomban leírt $[(\text{Ag}(\kappa\text{OH}_2)(\mu_3\text{-PTA-}\kappa^3\text{P:N:N}))_n(\text{NO}_3)_n]$ vegyülethez. [53]

Ahogy az 59. ábra is mutatja, a kötésszögek, kötéstávolságok gyakorlatilag megegyeznek.



	CP0	CP1	CP2	CP3
O1-Ag-N1	90,82	94,52	93,83	94,1
O1-Ag-N2	88,82	87,53	87,76	89,2
N1-Ag-N2	105,59	104,81	112,94	104,7
O1-Ag-P	132,37	128,59	121,87	127,81
N1-Ag-P	119,46	119,72	120,14	115,69
N2-Ag-P	113,68	115,38	114,60	119,64

	CP0	CP1	CP2	CP3
Ag-P	2,382(1)	2,365(1)	2,393(2)	2,368(2)
Ag-N2	2,441(4)	2,491(4)	2,459(6)	2,488(6)
Ag-N3	2,469(4)	2,434(4)	2,538(6)	2,458(6)
Ag-O1	2,372(4)	2,340(1)	2,458(8)	2,337(6)

59. ábra. A CP0-CP3 legfontosabb kötésszögei (°) és távolságai (Å)

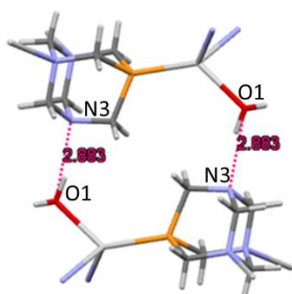
Az alapváz hasonlósága miatt a molekulák jól illeszkednek egymáshoz. A P1-Ag1-O1 kötéstávolságok és kötésszögek némileg eltérnek egymástól, azonban az ellenionok mindig hasonló pozícióban helyezkednek el a kristályrácsban belül, és a vízmolekula O-H...ellenion távolságok is jó egyezést mutatnak egymással.

A csomagolási diagram ábrákon is jól látható, hogy az izostrukturális kristályok minden irányból hasonló elrendezésűek, még az ellenionok is ugyanazt a pozíciót foglalják el (61. ábra). Izostrukturálisnak nevezünk két kristályt, ha azonos a szerkezetük (a packing diagrammok azonosak), de nem

kell feltétlenül azonos cellaméretekkel és kémiai összetétellel rendelkezniük.^[2d,e]

A $[(\text{Ag}(\kappa\text{OH}_2)(\mu_3\text{-PTA-}\kappa^3\text{P:N:N}))_n\text{X}_n$ ($\text{X} = \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{ClO}_4^-$) típusú vegyületekben az Ag1 környezete torzult tetraéder ($\tau_4 = 0,77, 0,80, 0,84, 0,80$).^[66] Mindhárom koordinációs polimerben az Ag^+ -ionhoz kapcsolódik a PTA ligandum foszfor atomja ($\text{Ag1-P1} = 2,382, 2,365(1)$ és $2,393(2)$ és $2,368(2)$ Å), mely kötéstávolságok nem térnek el a hasonló vegyületekben meghatározott Ag–P távolságtól (CSD, 2024 március). Az Ag^+ -ionhoz még két különböző PTA ligandum is kapcsolódik egy-egy nitrogén atomján keresztül, és a fémcentrumhoz kapcsolódik még egy vízmolekula is ($\text{Ag-OH}_2 = 2,372(4), 2,340(1), 2,458(8)$ és $2,337(6)$ Å, melyek átlagos $\text{Ag}^+\text{-OH}_2$ kötéstávolságok). A $[(\text{Ag}(\kappa\text{OH}_2)(\mu_3\text{-PTA-}\kappa^3\text{P:N:N}))_n\text{X}_n$ ($\text{X} = \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{ClO}_4^-$) vegyületek legfontosabb kötéstávolságait 59. ábrán láthatjuk. A PTA ligandum kötéstávolságai és kötésszögei hibahatáron belül megegyeznek a PTA adamantán váz merevsége miatt, amit nem befolyásolnak a koordinált Ag-ionok.

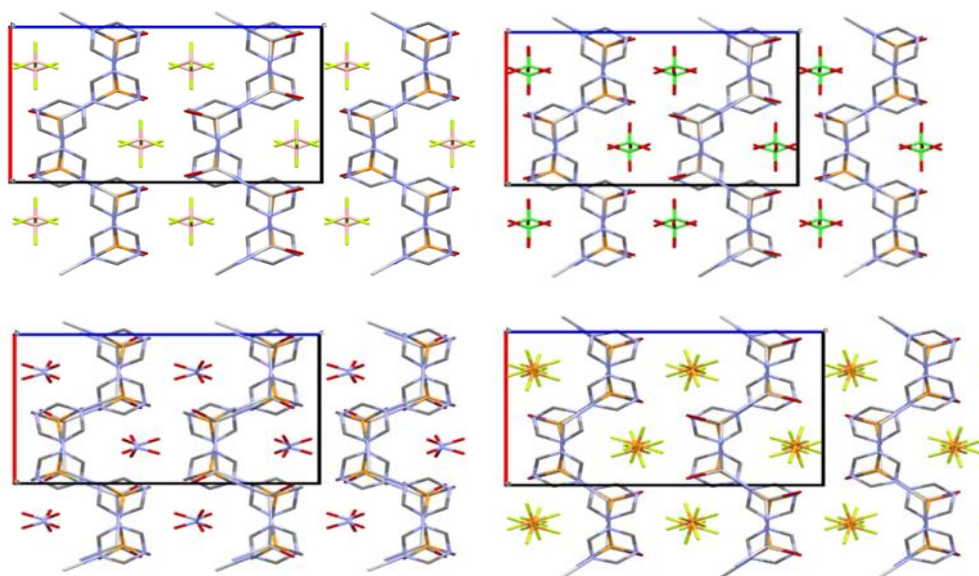
Mind a négy vegyületben a PTA P,N,N' koordinációs módja biztosítja a szerves polimerlánc kialakulását, így kapcsolódnak össze Ag-PTA-egységek egymással, mind az **a**, **b** és **c** irányokban. A PTA N1 nitrogénatomja nem vesz részt a láncképzésben, azonban fontos szerepet játszik a kristályszerkezet stabilizálásában a hidrogénkötés rendszere miatt. Az O1–H1B...N3 hidrogénkötéseket a **CP0-CP3** koordinációs polimerekben a 60. ábra mutatja.



Koordinációs polimerek	O1–H1B...N3 (Å)
CP1	2,849
CP3	2,883
CP0	2,893
CP2	3,132

60. ábra. Az O1–H1B...N3 hidrogénkötések távolságai a koordinációs polimerekben

A **CP2** vegyület esetében, feltehetőleg a PF_6^- -ionok térkitöltése miatt a láncok távolabb kerülnek egymástól, az O1–H1B...N3 hidrogénkötés gyengül (3,132(12) Å).



61. ábra. A **CP1**, **CP3**, **CP2** és a **CP0** izostrukturális koordinációs polimerek csomagolási diagramja

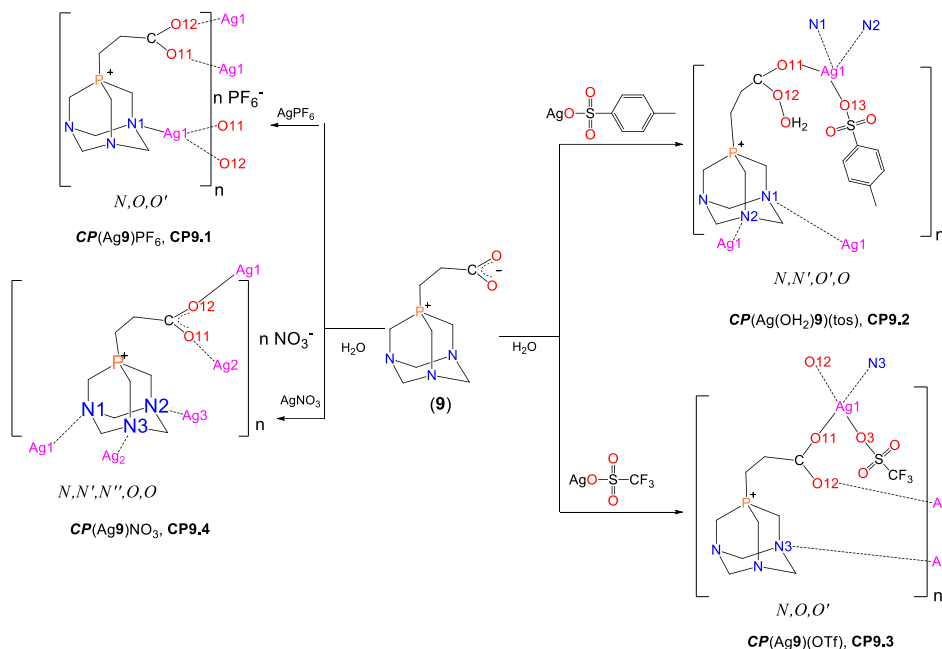
A **CP1**, **CP2** és **CP3** koordinációs polimerekben is, hasonlóan a NO_3^- -származékhoz (**CP0**), az ellenion a $\{\text{Ag}(\text{OH}_2)-\mu_3\text{-PTA}\}$ egység által létrehozott üregekben foglal helyet két réteg között (61. ábra). A **CP1** és **CP2** koordinációs polimerekben gyenge C–H...F kölcsönhatások is fellépnek a

PTA metilén-csoportjának hidrogén atomjai és a BF_4^- , PF_6^- fluor atomjai között, ezek mintegy összefogják a kristályokban a két réteget.

A vegyületek röntgendiffrakciós módszerrel meghatározott szerkezetei és a „kristályok” összetétele jól összhangban van az égetéses elemanalízissel meghatározott adatokkal. Az elemanalízis alapján is egy foszfin ligandumra egy Ag-só és egy vízmolekula jut.

5.8.2. A P-(2-karboxietil)-PTA (9) ezüst(I)-tartalmú polimerei

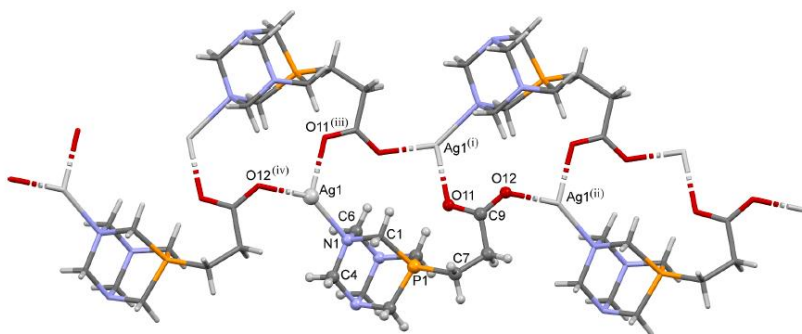
A PTA és az akrilsavval P-szubsztituált PTA (9) egyaránt három nitrogén atomot tartalmaz, de a 9 jelzésű vegyületben a foszfor atom helyett két oxigén donoratom van, ami alapján másfajta kölcsönhatásokra lehet számítani Ag-vegyületek jelenlétében. Ennek felderítésére különböző AgX sók ($\text{X} = \text{PF}_6^-$, CF_3SO_3^- , tos) (tos: $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$) fénytől védett vizes oldatait a fény kizárása mellett P-(2-karboxietil)-PTA (9) ($n_{\text{Ag:NL}} = 2,27$) vizes oldataihoz adtam. A kapott oldatokat 2-propanollal rétegeztem, és hűtőszekrényben tároltam. Színtelen kristályokat izoláltam (62. ábra) (50–90%-os kitermeléssel, az AgX só minőségétől függően), amelyek nem voltak fényre és oxigénre érzékenyek.



62. ábra. A P-(2-karboxietil)-PTA (**9**) és különböző Ag-sók vizes oldataiból elkülönített kristályok szerkezetei

Az elkülönített kristályok egykristály röntgendiffrakciós módszerrel meghatározott szerkezeteinek kristallográfiai mérési paramétereit az **M12a** táblázat tartalmazza.

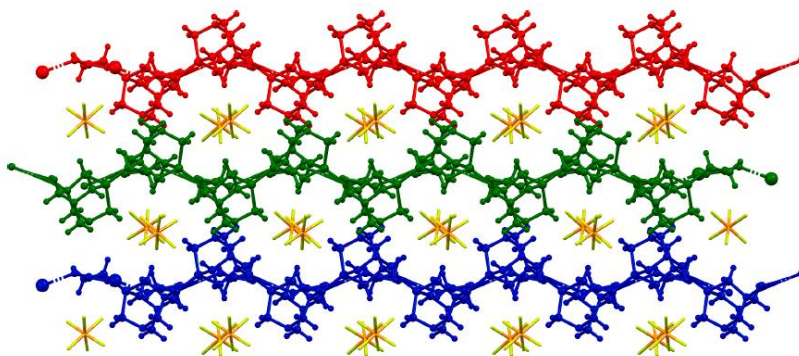
A vegyületek elemanalízise és szilárd fázisú molekulaszervezetei is azt mutatják, hogy ezek a kristályok AgX és **9** 1:1 arányú komplexei. Az $\text{X} = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ (tozilát: tos) esetén a termék egy Ag^+ -iononként egy molekula vizet is tartalmazott. A **9** és AgPF_6 reakciójában keletkező polimer $[(\text{Ag}(\mu_3\text{-9-}\kappa^3\text{N:O:O}'))_n(\text{PF}_6)_n]$ (**CP9.1**) az ortorombos $P2_12_12_1$ tércsoportban kristályosodik. Az N,O,O' -koordinált Ag(I) -ion mellett egy ikerionos **9** és egy PF_6^- -ion is található az aszimmetrikus egységben (**M12b**). Noha a kristályosítás vizes közegben történt, sem kristályvizet, sem az Ag(I) -hez koordinált H_2O -t nem találtunk a kristályban (63. ábra).



63. ábra. A **CP9.1** kordinációs környezete aszimmetrikus egysége
(‘ball and sticks’ ábrázolás az aszimmetrikus egység)

Az Ag-koordinált foszfabetain kötэшosszai és -szögei hibahatáron belül megegyeznek a szabad ligandum irodalomban leírt^[30b] paramétereivel, azonban a P1-O11 távolság rövidebb **CP9.1**-ben (2,639(10) Å), mint a P-(2-karboxietil)-PTA-ban (**9**) (2,661 Å). Minden ezüst(I)-iont három foszfabetain molekula vesz körül (62. ábra, **M12c**). Ezen foszfabetainok közül kettő az Ag(I)-ionhoz koordinálódik az egyik karboxilát- csoport oxigénjén keresztül, míg a harmadik ligandum a foszfaadamantán rész egyik nitrogén atomjával ugyanahhoz az Ag(I)-hez kötődik, így torzult trigonális, Y- alakú koordinációs geometria alakul ki.

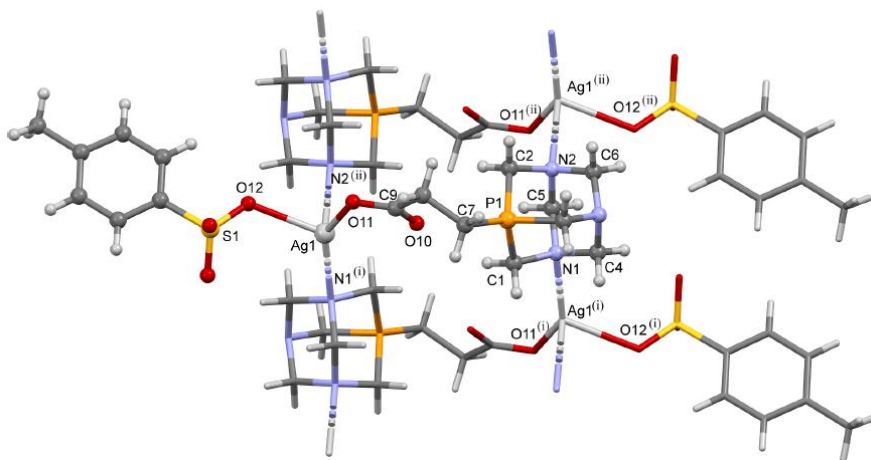
Az **9** ligandumok két ezüst(I)-ionhoz való koordinációja egy dimenziós láncpolimerek képződését eredményezi (64. ábra, **M12c-d**).



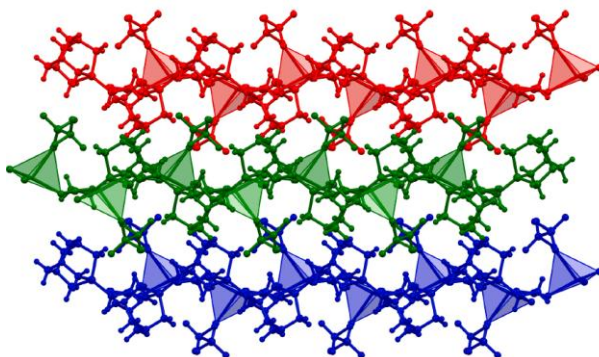
64. ábra. Az Ag-alapú láncpolimerláncok (**CP9.1**) esetén (minden láncot különböző színnel tüntettem fel)

Az Ag(1)...Ag(1) közötti távolság 5,085 Å, ami azt jelzi, hogy a fémionok között nincs kölcsönhatás. A kristályrácsot gyenge C–H...O és C–H...F hidrogénkötések tartják össze, és a PF₆[–]-ionok foglalják el a polimer vázák közötti üregeket (**M12e**). A gyenge kölcsönhatásokat jelző kötéshossz-adatokat az **M12f** táblázat tartalmazza.

Az Ag(tos) (tos: CH₃C₆H₄SO₃[–]) és a P-(2-karboxietil)-PTA (**9**) vizes közegű reakciójában kapott [Ag(tos)(μ₃-**9**-κ³N:N:O)]_n·nH₂O (**CP9.2**) koordinációs polimer képződését az anion –SO₃[–] csoportjának egyik O-donor atomja segíti. A vegyület a monoklin kristályosztály P2₁/c tércsoportban kristályosodik(**M12a**). Az aszimmetrikus egységben az Ag(I)-ion, a ligandum (**9**) és a tozilát anion mellett egy vízmolekula is található (**M13a**). A **CP9.2** komplexben az Ag(I)-ion torzult tetraéderes (AgN₂O₂). Két ligandum nitrogén atomján keresztül, a tozilát anion és a harmadik ligandum (**9**) az egyik oxigén-donor atomján keresztül koordinálódik (65. ábra, **M13b-c**).

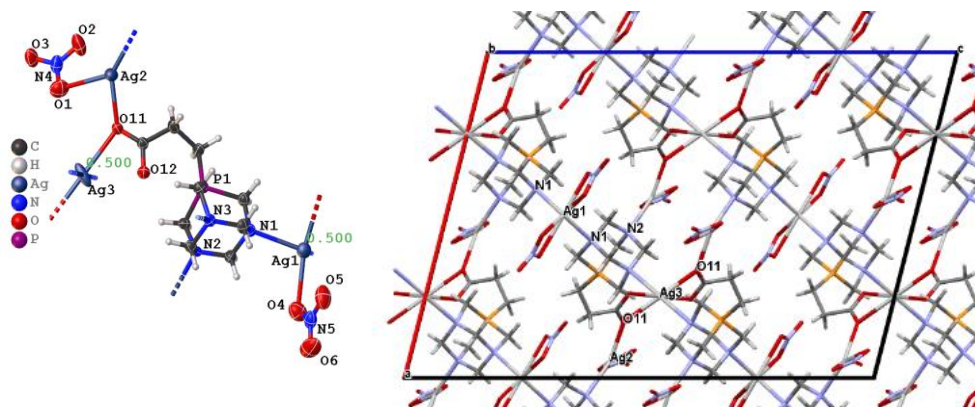


Ennek a kétdimenziós polimernek a gerincét váltakozó ezüstionok és karboxilát-csoportok lineáris láncja alkotja (66. ábra). A triflát anion O3 atomja is az Ag(I)-ionhoz van koordinálva, azonban ez a kölcsönhatás nem járul hozzá a láncpolimer kialakulásához (67. ábra). Gyenge C–H...F és C–H...O kölcsönhatások is segítik a polimerláncok összetartását, azonban nincsenek jelentős másodrendű kötések (**M14c**).



67. ábra. A $[\text{Ag}(\text{OTf})(\mu_3\text{-9-}\kappa^3\text{N:O:O}')]\text{n}$ (**CP9.3**) polimer láncja (minden láncot különböző színnel tüntettem fel)

Az irodalomból ismert, hogy a PTA az AgNO_3 -tal $[(\text{Ag}(\kappa\text{OH}_2)(\mu_3\text{-PTA-}\kappa^3\text{P:N:N})]$ egységekből álló kétdimenziós koordinációs polimert képez.^[53] A **9** és az AgNO_3 vizes oldatában képződő polimerben nem találtunk koordinált vízmolekulát és az előbbivel ellentétben háromdimenziós molekulahálózatot figyelhetünk meg. A színtelen, fényre nem érzékeny kristályok monoklin $C2/c$ tércsoportba kristályosodnak (**M12a**) és a vegyület elemi cellájában egy teljes (Ag2) és két feles (Ag1, Ag3) betöltöttségű ezüst(I)-ion, egy semleges foszfabetain és két NO_3^- -ion található. A koordinációs polimer fő érdekessége, hogy ez az első olyan koordinációs polimer, amelyben a PTA mindhárom nitrogén atomjához kapcsolódik Ag(I)-ion (68. ábra, **M15**).



68. ábra. Az AgNO_3 és **9** reakciójában képzett $\text{CN}(\text{Ag-9})\text{-NO}_3$ (**CP9.4**) elemi cellája és hosszútávú elrendeződése.

Szimmetria kódok: (c): $1-x, y, 1/2-z$, (g) $1/2+x, 1/2+y, z$, (f) $-1/2+x, -1/2+y, z$ (j) $3/2-x, 3/2-y, 1-z$

A $\text{CN}(\text{Ag-9})\text{-NO}_3$ (**CP9.4**) molekulahálózatában a hatos koordinációs számú – amelyre nem találtam példát az irodalomban – Ag1 -ionhoz két **9** ligandum kapcsolódik N1 nitrogén atomján keresztül ($\text{Ag1-N1} = 2,467(6)$ és $\text{Ag1-N1}^{(c)} = 2,467(6)$ Å) és két NO_3^- -ion kapcsolódik ($\mu_2\text{OONO}$, $\text{Ag1-O4} = 2,524(9)$ Å $\text{Ag1-O5} = 2,606(8)$ Å, $\text{Ag1-O4}^{(c)} = 2,524(9)$ Å, $\text{Ag1-O5}^{(c)} = 2,606(8)$ Å). Az Ag2 -ion négyzetes geometriát mutat, mely síkjából a NO_3^- -ion oxigén atomjai kissé kifordulnak. Az Ag2 ezüst-ionhoz egy nitrát-ion kapcsolódik bidentát ligandumként ($\text{Ag2-O1} = 2,545(7)$, $\text{Ag2-O2} = 2,635(8)$ Å), és egy NO_3^- -ion monodentát ligandumként (μONO_2) egy foszfóniumsó karboxilát-csoportjának oxigén atomja ($\text{Ag2-O3(d)} = 2,742(7)$ Å), és egy másik foszfóniumsó N2 nitrogén atomja ($\text{Ag2-N2}^{(g)} = 2,286(6)$ Å). Az Ag3 oktaéderes geometriát mutat, ugyanis két karboxilát-csoport koordinálódik, az Ag3 , O11 , O12 , $\text{O11}^{(f)}$, $\text{O12}^{(f)}$ közel egy síkba esnek ($\text{Ag3-O11} = 2,406(5)$, $\text{Ag3-O12} = 2,648(6)$, $\text{Ag3-O11}^{(i)} = 2,406(5)$, $\text{Ag3-O12}^{(i)} = 2,648(6)$ Å) és az oktaéder két csúcspontjában egy-egy foszfóniumsó koordinálódik N3 nitrogén atomján keresztül ($\text{Ag3-N3}^{(b)} = 2,490(5)$, $\text{Ag3-N3}^{(j)} = 2,490(5)$ Å)

(szimmetria kódok: (c): $1-x,y,1/2-z$, (g) $1/2+x,1/2+y,z$, (f) $-1/2+x,-1/2+y,z$, (j) $3/2-x, 3/2-y, 1-z$) (68. ábra).

A háromdimenziós koordinációs polimerben az $Ag1...Ag1$, $Ag2...Ag2$ és a $Ag3...Ag3$ távolságok 9,452, 5,053, 7,299 Å hosszúak, a $Ag2-Ag3$ ion közelebb kerül egymáshoz, távolságuk 4,94 Å. Így alakul ki a háromdimenziós koordinációs hálózat. A vegyület nagyon rosszul oldódik vízben, ezért a ^{13}C NMR spektrumot nem tudtam felfenni.

Vizes oldatokban a ligandum (**9**) és az AgX -sók ($X = PF_6^-$, tos, OTf) reakciójában kapott **CP9.1-9.3** koordinációs polimerek ^{31}P NMR spektruma a szabad **9** jellegzetes szinglet jel kémiai eltolódása mutatja $\delta = -37,6$ ppm (8. táblázat). Ugyanezen oldatok ^1H NMR spektrumát is összehasonlítottam **9** megfelelő spektrumával.

8. táblázat. **CP9.1-9.4** polimerek legfontosabb ^{31}P és ^1H NMR adatai

	^{31}P NMR	^1H NMR		
	δ (ppm)	δ (d, 6H, P^+-CH_2-N) (ppm)	δ (d, 3H, $N-CH_2(ek)-N$) (ppm)	δ (d, 3H, $N-CH_2(ax)-N$) (ppm)
9	-37,6	4,57 ($^2J_{P-H} = 6,6$ Hz)	4,50 ($J_{AB} = 13,2$ Hz)	4,62 ($J_{BA} = 13,6$ Hz)
CP(Ag9)PF₆, CP9.1	-37,5	4,60 ($^2J_{P-H} = 6,8$ Hz)	4,53 ($J_{AB} = 13,2$ Hz)	4,65 ($J_{BA} = 13,5$ Hz)
CP(Ag(OH₂9)(tos), CP9.2	-37,6	4,59 ($^2J_{P-H} = 6,8$ Hz)	4,52 ($J_{AB} = 13,2$ Hz)	4,63 ($J_{BA} = 13,6$ Hz)
CP(Ag-9)(OTf), CP9.3	-37,6	4,60 ($^2J_{P-H} = 6,7$ Hz)	4,53 ($J_{AB} = 13,2$ Hz)	4,65 ($J_{BA} = 13,6$ Hz)
CP(Ag-9)(NO₃), CP9.4	-37,2	4,59 ($^2J_{P-H} = 6,7$ Hz)	4,55 ($J_{AB} = 13,2$ Hz)	4,66 ($J_{BA} = 13,6$ Hz)

A szabad és koordinált ligandum (**9**) $P^+-CH_2-CH_2-COO^-$ protonjainak rezonanciái alapvetően azonosak. A P^+-CH_2-N és $N-CH_2-N$ jelekben azonban kis eltolódások vannak (8. táblázat), ami az $Ag(I)$ és a ligandum nitrogén-donor atomjaihoz való koordinációját jelzi. A $[Ag(\mu_3-9-\kappa^3N:O:O')]_n(PF_6)_n$ (**CP9.1**) polimer vizes közegben, pozitív ion módban felvett ESI-MS spektrumában, a legintenzívebb jelek: $[9 + Na]^+$, 252,0878 m/z és $[29 + Na]^+$, 481,1854 m/z . Az $[Ag(tos)(\mu_3-9-\kappa^3N:N:O)]_n \times n H_2O$ (**CP9.2**) esetében a legintenzívebb csúcs is az $[9 + Na]^+$ -hoz tartozik, azonban az $[9 + Ag]^+$

(336,0026 m/z) és $[29 + Ag]^+$ (565,1009 m/z) is kimutatható volt. Végül az $[Ag(OTf)(\mu_3-9-\kappa^3N:O:O')]_n$ (**CP9.3**) ESI-MS spektrumában a legintenzívebb jelek az $[9 + Ag]^+$ és a $[29]$ ezüst tartalmú fragmenseknek tulajdoníthatók. Valószínűnek tűnik, hogy már az oldószerrel való kölcsönhatás során a polimerek kisebb egységekre esnek szét.

A kérdés megválaszolására a Debreceni Egyetem Alkalmazott Kémiai Tanszékének munkatársa, Nyul Dávid diffúziós NMR (PGSE NMR) méréseket végezett. Arra az eredményre jutott, hogy az **CP9.1–9.3** koordinációs polimerek nagy tagszámú fajtáinak létezése még az Einstein–Stokes egyenletben szereplő közelítésekkel sem támasztható alá vizes oldatokban (**M16**). Ezen felül a polimerek feloldódása általában az oldatok viszkozitásának növekedéséhez vezet a tiszta oldószerhez képest, ami lassabb diffúziót eredményez, ezáltal alacsonyabb az oldószer diffúziós együtthatója. Ezzel szemben a **CP9.1–9.3**-es vizes oldatokban az oldószer diffúziós együtthatója közel van a tiszta D_2O irodalmi értékéhez. Ez a megállapítás ismét alátámasztja a **CP9.1–9.3** vizes oldatokban való szétesését.

Ezeket az eredményeket és az előzőekben tárgyalt ESI–MS adatokat összegezve arra a következtetésre juthatunk, hogy oldatban a szupramolekuláris koordinációs hatások és a másodrendű kötés nem elég erős ahhoz, hogy fenntartsa a polimer szerkezetet a **CP9.1–9.3** láncok esetén.

Az eredmények összhangban vannak Kirillov és munkatársai^[52,67] eredményeivel, akik arra a következtetésre jutottak, hogy a rokon Ag–PTA alapú koordinációs polimerek vizes oldatokban nem őrzik meg polimer szerkezetüket, és legfeljebb oligomerként léteztek. Általában elmondható, hogy a PTA P-(2-karboxietil)-PTA (**9**) származékai új építőkövei lehetnek új, önszerveződő ezüst-szerves hálózatoknak. A koordinációs polimerek felépítéséhez használt Ag-só anionjának tulajdonságától függően (koordinálódó, nem koordinálódó, illetve a méretük szerint) a PTA- alapú

polimerek szerkezetében jelentős különbségek érhetők el a számos lehetséges N,N',O - vagy N,O,O' - koordinációs módok következtében.

Ezek a koordinációs polimerek, bár vízben nem őrzik meg polimer szerkezetüket, potenciális antimikrobiális szerek lehetnek.

6. Összefoglalás

Doktori értekezésem céljaként a vizes fázisú homogén katalízishez alkalmazott vízzoldható komplexek előállításához gyakran használt ligandumnak, az 1,3,5-triaza-7-foszfatriciklo[3.3.1.1^{3,7}]dekán (PTA) oldószerben, illetve oldószermentes körülmények között történő átalakításait tűztem ki.

Hatékony, az irodalomban leírtánál (13–54%-kal) magasabb hozamú, zöld szintézismódszert dolgoztam ki az PTA mechanokémiai *N*-alkilezésére. Sikeresen állítottam elő az irodalomban már leírt PTA *N*-szubsztituált származékait a foszfin és különböző alikezőszerek őrlésével (alkilezőszer: metil-jodid, benzil-klorid, 1-brómbután, brómcetsav-etilészter, 1,4-dibrómbután, 2-brómetanol, 4-metil-benzil-klorid és 4-klór-benzil-klorid). A PTA oldószer nélküli *N*-alkilezésének nagy előnye, hogy a termékek analitikai tisztaságban képződtek, azaz további tisztítási műveletet nem igényeltek.

Bizonyítottam, hogy a $[(\eta^6\text{-arén})\text{RuCl}_2(\text{PTA})]$ -komplexben kötött PTA-t is lehet *N*-benzilezni mechanokémiai körülmények között. „*One jar*” szintézismódszert dolgoztam ki a $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{PTA-Bn})]\text{Cl}$ (**14**) előállítására is, úgy, hogy az alkilezőszert a PTA-val és a Ru(II)-prekuzorral őrlöttem. Mindegyik esetben jobb hozamot (21–35%-kal) értem el, mint az eddig publikált eredmények.

A $[\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]\text{Br}_3$ és $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuBr}_2]_2$ felhasználásával új komplexet, a $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuBr}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]\text{Br}_3$ -t (**15**) állítottam elő víz/metanol oldószerkeletben és oldószermentes körülmények között egyaránt. Ennek a komplexnek vizes oldatából három nap alatt a kétmagvú $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuBr}_2\{\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_3\}\text{-Ru}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]\text{Br}_2$ (**16**) vegyület kristályai váltak ki, melynek szilárd fázisú szerkezetét röntgenkristallográfiás módszerrel derítettem fel. Az új kationos kétmagvú Ru(II)-komplexben a

$\{\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_3\}^{3+}$ ligandumhoz két $(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{Ru}$ -egység koordinálódik a foszfor és a három nitrogén atomján keresztül.

Míg az ecetsav-anhidrid, illetve a HBr a PTA gyűrűfelníylását idézik elő, addig a telítetlen dikarbonsavakkal *P*-szubsztitúciót mutattak ki korábban vizes oldatban a Fizikai Kémiai Tanszék kutatói. A foszfint bolygóműves golyósmalomban is öröltem olefin-, valamint acetilén-dikarbonsavval.

A maleinsavval és az itakonsavval végzett vizes közegű szintézisnél eredményesebb volt az általam alkalmazott mechanokémiai előállítás, a glutakonsavval pedig éppen ellentétes eredmény született. Citrakonsavval bolygóműves golyósmalomban végezve a reakciót, mindössze 5% átalakulást tapasztaltam a ^{31}P NMR spektrum alapján.

A PTA és itakonsav vizes oldatából stabil foszfóniumsót különítettem el (**11a**), melynek meghatároztam a szilárd-fázisú molekulaszervezetét is. Az így elkülönített foszfóniumsó és AgCF_3SO_3 vizes oldatából ezüst(I)-tartalmú koordinációs polimert kristályosítottam. A vegyületben a PTA az $\text{Ag}(\text{I})$ -ionhoz koordinálódik, de ezek mellett $\text{Ag}\dots\text{Ag}$ kölcsönhatásokat is kimutattam.

Az acetilén-dikarbonsav és PTA reakciójában, vízben és oldószermentes körülmények között is előállítottam egy új, két PTA egységet tartalmazó ikerionos foszfóniumsót (**13**), melynek kristályában kiterjedt szolvát csatornák találhatók. Ennek a ligandumnak, valamint AgCF_3SO_3 -nak a felhasználásával kialakítottam egy új kétdimenziós koordinációs polimert, amelyre jellemző, hogy az $\text{Ag}(\text{I})$ -ionok az ikerionos foszfóniumsó O-donoratomjaihoz és az egyik PTA egység két nitrogén atomjához koordinálódik.

Bizonyítottam, hogy az akrilsav és PTA őrlése során P-(2-karboxietil)-PTA (**9**) képződik, azonban hagyományos oldószeres módszerek alkalmazása során a PTA és akrilsav között nem történik kémiai reakció. Új, *N*-alkilezett P(V)-spirofoszforánokat állítottam elő mechanokémiai úton a P-(2-karboxietil)-PTA (**9**) és metil-jodid, benzil-klorid és benzil-bromid

reakciójában. Röntgenkristallográfiai mérésekkel kimutattam, hogy a foszfóniumsók alkilezése közben gyűrűzáródás is végbemegy a molekulában.

Az *N*-alkilezett P-(2-karboxietil)-PTA (**9**) előállítására több reakcióutat is kidolgoztam.

„*One jar*” reakcióban előállítottam az *N*-metilezett P-(2-karboxietil)-PTA-t (**9**), úgy, hogy a PTA-t a metil-jodidot öröltem akrilsavval, illetve úgy is, hogy a metil-PTA-jodidot öröltem akrilsavval bolygóműves golyósmalomban.

A PTA és az itakonsav, illetve a glutakonsav reakciójában képződő foszfóniumsókat is *N*-metileztem (**11b**, **12b**) „házi készítésű” golyósmalomban. Az utóbbi molekulaszervezete szerint nem történik gyűrűzárás a metileződés mellett. A „nyitott szerkezetet” bizonyítja a vegyület híg vizes oldatának ³¹P NMR spektrumában megjelenő szinglet jel –43 ppm kémiai eltolódása is. Ez jelentősen különbözik a többi *N*-alkilezett foszfóniumsó kémiai eltolódásától (–80 ppm – –60 ppm).

A PTA és különböző Ag-sók (AgBF₄, AgClO₄, AgPF₆) vizes oldataiból [(Ag(κOH₂)(μ₃-PTA-κ³P:N:N)]_nX_n (X = BF₄[–], ClO₄[–], AgPF₆[–]) összetételű kristályok alakultak ki a fény kizárása mellett (hasonló kristályokat nyertek ki a PTA és AgNO₃ vizes oldatából Laguna és munkatársai). Az elkülönített kristályok minden esetben az ortorombos *Pbca* tércsoportba kristályosodnak, a vegyületek elemi celláinak élhosszai közel megegyeznek, kristályaik izostrukturálisak.

A vegyületek elemi cellájában egy Ag(I)-ionhoz egy PTA és egy vízmolekula koordinálódik, ezek az egységek méhsejtszerű architektúrát hoznak létre, az üregekben pedig az anionok foglalnak helyet. A molekulaszervezetek azt is megmutatták, hogy a vegyületek hosszú távú elrendeződései megegyeznek.

Egydimenziós koordinációs polimereket kristályosítottam a P-(2-karboxietil)-PTA (**9**) és AgX (X = PF₆⁻, tos) vizes oldatából. A koordinációs vegyületek [(Ag(μ₃-**9**-κ³N:O:O'))]_n(PF₆)_n és [Ag(tos)(μ₃-**9**-κ³N:N:O)]_n·nH₂O képlettel jellemezhetők, láncszerű, illetve csőszerű felépítésűek. Az AgCF₃SO₃ és a **9**-es jelzésű ligandumból az [Ag(OTf)(μ₃-**9**-κ³N:O:O'))]_n kétdimenziós láncpolimer épült fel.

A P-(2-karboxietil)-PTA (**9**) és AgNO₃ vizes oldatából pedig egy olyan háromdimenziós polimert sikerült elsőként kristályosítani, amelyben a ligandum mindhárom nitrogén atomjához Ag(I)-ion kapcsolódik.

A fényre nem érzékeny koordinációs polimerek szilárd fázisú molekulaszervezetét egykristály röntgendiffrakciós módszerrel határoztam meg, és összetételét égetéssel elemvizsgálattal is alátámasztottam. Diffúziós NMR mérések igazolták, hogy ezek a vegyületek vízben nem őrzik meg polimer szerkezetüket.

7. Summary

The aim of my PhD thesis was to investigate the conversion of 1,3,5-triaza-7-phosphatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decane (PTA), which is commonly used for the preparation of water-soluble complexes for aqueous phase homogeneous catalysis, in solvent, as well as under co-solvent-free conditions.

An efficient green synthesis method was developed for solvent-free *N*-alkylation of PTA with higher yields (13–54%) than described in the literature. *N*-substituted PTA derivatives were prepared by grinding the phosphine and various alkyl halides (alkyl halides: iodomethane, benzyl chloride, 1-bromobutane, bromoacetic acid ethyl ester, 1,4-dibromobutane, 2-bromoethanol, 4-methylbenzyl chloride and 4-chlorobenzyl chloride).

The advantage of solvent-free *N*-alkylation of PTA was that the products were formed in analytical purity, i.e. no further purification was required.

It was demonstrated that *P*-coordinated PTA in $[(\eta^6\text{-arene})\text{RuCl}_2(\text{PTA})]$ can also be *N*-benzylated under solvent-free conditions. I also developed a "*one jar*" reaction to synthesize $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{PTA-Bn})]\text{Cl}$ (**14**) by grinding the alkylating agent with either PTA and Ru(II)-source. In all cases, achieved better yield (21–35%) than was reported than previously reported.

A new complex, $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuBr}_2\text{-P}(\text{CH}_2\text{NH}_3)_3]\text{Br}_3$ (**15**) was prepared between $[\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]\text{Br}_3$ and $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuBr}_2]_2$, both in water/methanol solvent mixture and under solvent free conditions. In aqueous solution this complex was transformed into the dinuclear complex $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuBr}_2\{\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_3\}\text{-Ru}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]\text{Br}_2$ (**16**) after three days, and its structure was determined by X-ray crystallography. In the cationic dinuclear Ru(II) complex, two $(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{Ru}$ fragments coordinate to the $\{\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_3\}^{3+}$ ligand through the phosphorus and three nitrogen donor atoms.

While acetic anhydride and HBr induce ring opening of PTA, in aqueous solution dicarboxylic acids *P*-substitution was observed. Grinding PTA with olefinic and acetylene dicarboxylic acids in a ball mill lead to phosphonium salts.

The developed mechanochemical method was more successful than the aqueous synthesis with maleic acid and itaconic acid, while the with glutaconic acid lower yield was obtained. When the reaction was carried out with citraconic acid in a ball mill, only 5% conversion was detected based on ^{31}P NMR spectra.

From the aqueous solution of PTA and itaconic acid, a stable phosphonium salt was isolated (**11a**), which solid-phase molecular structure was also defined. In an aqueous solution of the phosphonium salt and AgCF_3SO_3 , a silver(I)-containing coordination polymer was crystallized. According to solid-state structure, PTA was coordinated to the Ag(I) ion, furthermore Ag...Ag (argentophilic) interactions were also detected.

In the reaction of acetylenedicarboxylic acid and PTA, under both aqueous and solvent-free conditions, a new zwitter ionic phosphonium salt (**13**) was prepared, containing two PTA units and in its crystal can be found extended solvated channels. By using this double phosphobetaine and AgCF_3SO_3 , a new two-dimensional coordination polymer was characterized by SCXRD. According to this structure Ag(I) ions coordinates to the O-donor atoms of the zwitter ionic phosphonium salt and to two nitrogen atoms of one of the PTA fragments.

It was proved that P-(2-carboxyethyl)-PTA (**9**) is formed during grinding of acrylic acid and PTA, however PTA does not react with acrylic acid when using conventional solvent methods. Novel *N*-alkylated P(V)-spiroposphoranes were prepared mechanochemically in the reaction of P-(2-carboxyethyl)-PTA (**9**) with iodomethane, benzyl chloride and benzyl

bromide. X-ray crystallographic measurements showed that ring closing also occurs in the molecule during alkylation of phosphonium salts.

Several reaction routes to produce *N*-alkylated P-(2-carboxyethyl)-PTA (**9**) were developed.

I have prepared *N*-methylated P-(2-carboxyethyl)-PTA (**9**) in a "one jar" reaction by grinding iodomethane with acrylic acid and PTA, but also by grinding methyl PTA iodide with acrylic acid.

The reaction of PTA with itaconic acid and glutamic acid in a "home-made" ball mill produced *N*-methylated phosphonium salts (**11b**, **12b**). According to the molecular structure of the latter, no ring closing occurs during *N*-methylation. The "open structure" is also evidenced by the chemical shift of the singlet signal (−43 ppm) recorded in the ^{31}P NMR spectrum of the dilute aqueous solution of the compound, which is significantly different from the chemical shift of the other *N*-alkylated phosphonium salts (−80 ppm to −60 ppm).

Crystals of composition $[(\text{Ag}(\kappa\text{OH}_2)(\mu_3\text{-PTA-}\kappa^3\text{P:N:N}))_n\text{X}_n]$ ($\text{X} = \text{BF}_4^-$, ClO_4^- , AgPF_6^-) were formed from aqueous solutions of PTA and Ag-salts (AgBF_4 , AgClO_4 , AgPF_6) in the exclusion of light (similar crystals were obtained from aqueous solutions of PTA and AgNO_3). In all cases, the isolated crystals crystallize into the orthorhombic crystal system of *Pbca* space group, the unit cell dimensions of these compounds are nearly identical, and their crystals are isostructural.

In the asymmetric unit of the compounds, an Ag(I) ion is coordinated with a PTA and a water molecule, these units forming a honeycomb-like architecture, with the anions occupying the cavities. The molecular structures also showed that the packings arrangements of the crystals are identical.

One-dimensional coordination polymers were crystallized from aqueous solutions of P-(2-carboxyethyl)-PTA (**9**) and AgX ($\text{X} = \text{PF}_6^-$, *tos*). The formula

of these coordination compounds are $[(\text{Ag}(\mu_3\text{-}\mathbf{9}\text{-}\kappa^3\text{N:O:O}'))_n(\text{PF}_6)_n]$ and $[\text{Ag}(\text{tos})(\mu_3\text{-}\mathbf{9}\text{-}\kappa^3\text{N:N:O})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ formulae, with chain- and tube-like arrays, respectively. The two-dimensional chain polymer $[\text{Ag}(\text{OTf})(\mu_3\text{-}\mathbf{9}\text{-}\kappa^3\text{N:O:O}'))_n]$ are formed from AgCF_3SO_3 and the ligand **9**.

For the first time from the aqueous solution of P-(2-carboxyethyl)-PTA (**9**) and AgNO_3 , a three-dimensional polymer was crystallized the Ag(I) ions attached to all three nitrogen atoms of the ligand.

The solid-phase molecular structure of the not light-sensitive coordination polymers was determined by single-crystal X-ray diffraction, and their composition was also determined by combustion elemental analysis. Diffusion NMR measurements confirmed that these coordination polymers disassembled in aqueous solutions.

8. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném őszinte, hálás köszönetemet kifejezni témavezetőmnek, Dr. Udvardy Antal egyetemi adjunktusnak, mert lehetővé tette, hogy doktori disszertációm a Debreceni Egyetem Fizikai Kémiai Tanszékén készíthessem el. Nagyon szépen köszönöm, hogy szakértelmével, elméleti és gyakorlati tanácsaival biztosította kutatómunkám zavartalan előrehaladását. Köszönöm, hogy mindig türelmes és megértő támaszom volt az egyetemi éveim alatt. Bár, az elmúlt évtized közös munkája ezzel a dolgozattal véget ér, úgy gondolom barátságunk a továbbiakban is megmarad.

Hatalmas köszönettel tartozom a Homogén Katalízis Kutatócsoport vezetőjének, Dr. Papp Gábor egyetemi docensnek, hogy bátorított a PhD képzés elkezdésére, köszönöm a szakmai és baráti természetű beszélgetéseket, illetve megértését, emberségességét, amit munkám során tanúsított.

Külön köszönetemet fejezem ki Dr. Kathó Ágnesnek és Prof. Dr. Joó Ferencnek, hogy mindig támaszkodhattam szakmai tanácsaikra.

Nem hagyhatom ki a sorból „padtársamat”, Dr. Bunda Szilviát, akinek köszönöm a sok-sok vicces pillanatot, hasfájós nevetést és a számtalan kedves emléket.

Köszönettel tartozom Dr. Bényei Attilának a röntgendiffrakciós mérésekért, Dr. Nagy Cynthia Nórának az ESI-MS, Dr. Szikszai-Kiss Attilának az elemanalízis és Nyul Dávidnak a diffúziós NMR mérésekért.

Köszönöm a Fizikai Kémiai Tanszék valamennyi munkatársának, hogy mindig segítőkészek voltak munkám során.

Végül, de nem utolsó sorban nagyon hálás vagyok szeretteimnek, családomnak és barátaimnak, akik az évek hosszú sora alatt elviselték kellemes természetemet és szüntelen támogattak életem minden területén.

9. Irodalomjegyzék

- [1] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: New York, **1998**, p.30. doi:10.1093/oso/9780198506980.001.0001
- [2] a) K. Tanaka: *Solvent-Free Organic Synthesis*, Second Edition Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA **2009**. ISBN:9783527626410
- b) D. McNaught A. Wilkinson, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**.
- c) S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. Guy Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 413–447. doi: 10.1039/C1CS15171A
- d) https://dictionary.iucr.org/Isostructural_crystals utolsó letöltés. 2024. 05. 07.
- e) P. Bombicz, What is isostructurality? Questions on the definition, *IUCrJ*, **2024**, *11*, 3–6. doi: 10.1107/S2052252523010436
- [3] a) A. D. Phillips, L. Gonsalvi, A. Romerosa, F. Vizza, M. Peruzzini, Coordination chemistry of 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA), *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 955–993. doi:10.1016/j.ccr.2004.03.010
- b) J. Bravo, S. Bolaño, L. Gonsalvi, M. Peruzzini, Coordination chemistry of 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA) and derivatives. Part II. The quest for tailored ligands, complexes and related applications. *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, *254*(5-6), 555–607. doi:10.1016/j.ccr.2009.08.006
- c) A. Udvardy, F. Joó, Á. Kathó, Synthesis and catalytic applications of Ru(II)-phosphatropine complexes with the use of simple water-soluble Ru(II)-precursors., *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, *438*, 213871. doi:10.1016/j.ccr.2021.213871
- [4] A. Guerriero, M. Peruzzini, L. Gonsalvi, Coordination chemistry of 1,3,5-triaza-7-phosphatricyclo[3.3.1.1]decane (PTA) and derivatives. Part III. Variations on a theme: Novel architectures, materials and applications. *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, *355*, 328–361. doi:10.1016/j.ccr.2017.09.024
- [5] A. Beillard, X. Bantreil, T-X. Métro, J. Martinez, F. Lamaty; Alternative Technologies That Facilitate Access to Discrete Metal Complexes. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 7529–7609. doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00479
- [6] J. G. Hernández, C. Bolm, Altering Product Selectivity by Mechanochemistry. *J. Org. Chem.*, **2017**, *82*, 4007–4019. doi: 10.1021/acs.joc.6b02887

- [7] F. Schneider, T. Szuppa, A. Stolle, B. Ondruschka, H. Hopf, Energetic assessment of the Suzuki–Miyaura reaction: a curtate life cycle assessment as an easily understandable and applicable tool for reaction optimization. *Green Chem.*, **2009**, *11*, 1894–1899. doi:10.1039/b915744c
- [8] G. A. Bowmaker, Solvent-assisted mechanochemistry. *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 334–348. doi:10.1039/c2cc35694e
- [9] M. M. Pereira, M. J. F. Calvete, Sustainable Synthesis of Pharmaceuticals Using Transition Metal Complexes as Catalyst, *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, **2018**. doi:10.1039/9781788010658
- [10] T. K. Achar, A. Bose, P. Mal, Mechanochemical synthesis of small organic molecules. *Beilstein J. Org. Chem.*, **2017**, *13*, 1907–1931. doi:10.3762/bjoc.13.186
- [11] J. Mack, M. Shumba, Rate enhancement of the Morita–Baylis–Hillman reaction through mechanochemistry. *Green Chem.*, **2007**, *9*, 328–330. doi:10.1039/b612983h
- [12] B. H. Abdulwahaab, B. P. Burke, J. Domarkas, J. D. Silversides, T. J. Prior, S. J. Archibald, Mono- and Bis-Alkylation of Glyoxal-Bridged Tetraazamacrocycles Using Mechanochemistry. *J. Org. Chem.*, **2016**, *81*, 890–898. doi:10.1021/acs.joc.5b02464
- [13] V. P. Balema, J. W. Wiench, M. Pruski, V. K. Pecharsky, Solvent-free mechanochemical synthesis of phosphonium salts. *Chem. Commun.*, **2002**, 724–725. doi:10.1039/b111515d
- [14] Y. H. Tan, L. F. Yang, M. L. Cao, J. J. Wu, B. H. Ye, Liquid-assisted solid-state reaction: assembly of (6,3) and (10,3) hydrogen-bonded networks based on $[M(\text{Hbiim})_3]$ by oxidation of $[M(\text{H}_2\text{biim})_3]^{2+}$ complexes in the presence of acetate anions. *Cryst. Eng. Comm.*, **2011**, *13*, 4512–4518. doi:10.1039/c1ce00009h
- [15] W. G. Jia, X. T. Zhi, X. D. Li, J. P. Zhou, R. Zhong, H. Yu, R. Lee, Postsynthetic Modification of Half-Sandwich Ruthenium Complexes by Mechanochemical Synthesis, *Inorg. Chem.*, **2021**, *60*, 4313–4321. doi:10.1021/acs.inorgchem.1c00059
- [16] K. H. Shaughnessy, Hydrophilic Ligands and Their Application in Aqueous-Phase Metal-Catalyzed Reactions. *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 643–710. doi:10.1021/cr800403r
- [17] W. L. Ounkham, B. J. Frost, Introduction to Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis, *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, **2017**, 1–26. doi:10.1002/9781119951438.eibc251
- [18] S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, The relative affinities of ligand atoms for acceptor molecules and ions. *Q. Rev. Chem. Soc.*, **1958**, *12*, 265–276. doi:10.1039/qr9581200265
- [19] a, E. G. Kuntz, *CHEMTECH*, **1987**, *17*, 570–575.

- b, E. G. Kuntz, *French Patent*, No. 2349562, **1976**
- [20] E. G. Kuntz, *French Patent*, No. 2314910, **1975**
- [21] H. J. Bestmann, L. Göthlich, Phosphazine, III. Reaktion von Phosphazinen mit Halogenverbindungen. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1962**, 655, 1–19. doi:10.1002/jlac.19626550102
- [22] C. Huo, X. He, T. H. Chan, Zwitterionic Phosphonium Sulfonates as Easily Phase-Separable Ion-Tagged Wittig Reagents. *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 8583–8586. doi:10.1021/jo801418a
- [23] T. Maeda, Y. Tokitoh, N. Yoshimura, Phosphonium salts and processes for production of and uses for the same, *EP0296550A2*, **1988**
- [24] C. Larpent, H. Patin, Tetrahedron, Larpent, Nucleophilic addition of water-soluble phosphines on activated olefins. *Tetrahedron*, **1988**, 44, 6107–6118. doi:10.1016/s0040-4020(01)89800-8
- [25] C. Larpent, H. Patin, A new synthesis of vinylphosphonium salts. Application for deuterium labeling. *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 4577–4580. doi:10.1016/s0040-4039(00)80551-1
- [26] D. J. Daigle, 1,3,5-Triaza-7-Phosphatricyclo[3.3.1.1^{3,7}] Decane and Derivatives. *Inorg. Synth.*, **1998**, 32, 40–45. doi:10.1002/9780470132630
- [27] D. J. Daigle, A. B. Pepperman, S. L. Vail, *J. Heterocyclic Chem.*, **1974**, 11(3), 407–408.
- [28] K. J. Fisher, E. C. Alyea, N. Shahnazarian, A ³¹P-NMR study of the water soluble derivatives of 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA), *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **1990**, 48(1-4), 37–40. doi: 10.1080/10426509008045879
- [29] Udvardy Antal PhD értekezése, Debreceni Egyetem, **2013**.
- [30] Z. He, X. Tang, Y. Chen, The First Air-Stable and Efficient Nucleophilic Trialkylphosphine Organocatalyst for the Baylis–Hillman Reaction. *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, 348, 413–417. doi:10.1002/adsc.200505403
- [31] R. Bonsignore, S. R. Thomas, W. T. Klooster, S. J. Coles, R. L. Jenkins, D. Bourissou, A. Casini, Carbon–Phosphorus Coupling from C[^]N Cyclometalated Au^{III} Complexes. *Chem. Eur. J.*, **2020**, 26, 4226–4231. doi:10.1002/chem.201905392
- [32] S. Acharya, Synthesis of P-isopropylacetate-N-methyl-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane, *Chemistry Research Journal*, **2017**, 2, 98.

- b; X. Tang, B. Zhang, Z. He, R. Gao, 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantane (PTA): A Practical and Versatile Nucleophilic Phosphine Organocatalyst. *Adv. Synth. Catal.*, **2007**, 349, 2007–2017. doi:10.1002/adsc.200700071
- [33] A. Udvardy, M. Purgel, T. Szarvas, F. Joó, Á. Kathó, Synthesis and structure of stable water-soluble phosphonium alkanoate zwitterions derived from 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane. *Struct. Chem.*, **2015**, 26, 1323–1334. doi:10.1007/s11224-015-0618-4
- [34] V. I. Siele, Some reactions of 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantane and its 7-Oxide. *J. Heterocycl. Chem.*, **1977**, 14, 337–339. doi:10.1002/jhet.5570140238
- [35] G. A. Mahmoud, M. F. C. Guedes da Silva, A. J. L. Pomberio, Diacetyl-1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]nonane (DAPTA) and derivatives: Coordination chemistry and applications. *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, 429, 213614. doi :10.1016/j.ccr.2020.213614
- [36] M. Paúrová, I. Císařová, I. Lukeš, J. Kotek, Transition metal complexes of tris(aminomethyl)phosphine oxide (tampo) – Thermodynamic and X-ray diffraction studies. *Inorg. Chim. Act.*, **2018**, 469, 217–226. doi:10.1016/j.ica.2017.09.034
- [37] A. W. Frank, D. J. Daigle, Triacidic salts of tris(aminomethyl)phosphines and their oxides. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **1980**, 10, 255–259. doi:10.1080/03086648108077514
- [38] M. Benhammou, R. Kraemer, H. Germa, J.-P. Majoral, E. J. Navech, Etude de la reactivite de quelques phosphor(III)adamantanes, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **1982**, 14, 105–119. doi:10.1080/03086648208073116
- [39] a) D. J. Darensbourg, F. Joó, M. Kannisto, Á. Kathó, J. H. Reibenspies, D. J. Daigle, Water-soluble organometallic compounds. 4. Catalytic hydrogenation of aldehydes in an aqueous two-phase solvent system using a 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane complex of ruthenium. *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 200–208. doi:10.1021/ic00080a006
- b) D. J. Darensbourg, F. Joó, M. Kannisto, Á. Kathó, J. H. Reibenspies, Water-soluble organometallic compounds. 2. Catalytic hydrogenation of aldehydes and olefins by new water-soluble 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane complexes of ruthenium and rhodium. *Organometallics*, **1992**, 11, 1990–1993. doi:10.1021/om00042a006
- [40] R. Girotti, A. Romerosa, S. Manas, M. Serrano-Ruiz, R. N. Perutz, Visible-Light Photoisomerization and Photoaquation of *trans*-[Ru(1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane)₄.Cl₂] in Organic Solvent and Water. *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 3692–3698. doi:10.1021/ic802284j

- [41] W.-C. Lee, B. J. Frost, Aqueous and biphasic nitrile hydration catalyzed by a recyclable Ru(II) complex under atmospheric conditions. *Green Chem.*, **2012**, *14*(1), 62–66. doi:10.1039/c1gc15950j
- [42] S. Moret, P. Dyson, G. Laurenczy, Direct synthesis of formic acid from carbon dioxide by hydrogenation in acidic media, *Nat. Commun.*, **2014**, *5*, 4017. doi:10.1038/ncomms5017
- [43] A. Udvardy, M. Serrano-Ruiz, V. Passarelli, E. Bolyog-Nagy, F. Joó, Á. Kathó, A. Romerosa, Synthesis and catalytic activity of new, water-soluble mono- and dinuclear ruthenium(II) complexes containing 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane: Study of the effect of the visible light, *Inorg. Chim. Acta*, **2018**, *470*, 82–92. doi:10.1016/j.ica.2017.04.054
- [44] S. Bolaño, M. M. Rodríguez-Rocha, J. Bravo, J. Castro, E. Oñate, M. Peruzzini, Reactivity of [TpRuCl(PTA)(PPh₃)] with Alkynes and Propargylic Alcohols: Occurrence of Structurally Related Cationic vs Neutral Allenylidene Complexes with the Ruthenium Hydrotris(pyrazolyl)borate Moiety. *Organometallics*, **2009**, *28*, 6020–6030. doi:10.1021/om9005142
- [45] C. S. Allardyce, P. J. Dyson, D. J. Ellis, S. L. Heath, [Ru(η^6 -p-cymene)Cl₂(pta)] (pta = 1,3,5-triaza-7-phosphatricyclo[3.3.1.1]decane): a water soluble compound that exhibits pH dependent DNA binding providing selectivity for diseased cells. *Chem. Commun.*, **2001**, *15*, 1396–1397. doi:10.1039/b104021a
- [46] Z. Adhireksan, G. E. Davey, P. Campomanes, M. Groessl, C. M. Clavel, H. Yu, C. A. Davey, Ligand substitutions between ruthenium–cymene compounds can control protein versus DNA targeting and anticancer activity. *Nat. Commun.*, **2014**, *5*. doi:10.1038/ncomms4462
- [47] H. Horváth, G. Laurenczy, Á. Kathó, Water-soluble (η^6 -arene)ruthenium(II)-phosphine complexes and their catalytic activity in the hydrogenation of bicarbonate in aqueous solution, *J. Org. Chem.*, **2004**, *689*, 1036–1045. doi:10.1016/j.jorganchem.2003.11.036
- [48] V. Cadierno, J. Francos, J. Gimeno, Selective Ruthenium-Catalyzed Hydration of Nitriles to Amides in Pure Aqueous Medium Under Neutral Conditions. *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 6601–6605. doi:10.1002/chem.200800847
- [49] D. N. Akbayeva, L. Gonsalvi, W. Oberhauser, M. Peruzzini, F. Vizza, P. Brüggeller, A. Bergamo, Synthesis, catalytic properties and biological activity of new water soluble ruthenium cyclopentadienyl PTA complexes [(C₅R₅)RuCl(PTA)₂] (R = H, Me; PTA =

- 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane), *Chem. Commun.*, **2003**, 2, 264–265. doi:10.1039/B210102E
- [50] J. B. Frost, C. A. Mebi, Aqueous Organometallic Chemistry: Synthesis, Structure, and Reactivity of the Water-Soluble Metal Hydride $\text{CpRu(PTA)}_2\text{H}$, *Organometallics*, **2004**, 23, 5317–5323. doi:10.1021/om049501
- [51] M. Serrano Ruiz, A. Romerosa, B. Sierra-Martin, A. Fernandez-Barbero, A Water Soluble Diruthenium-Gold Organometallic Microgel. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 8665–8669. doi:10.1002/anie.200803232
- [52] S. W. Jaros, M. F. C. Guedes da Silva, M. Florek, P. Smoleński, A. J. L. Pombeiro, A. M. Kirillov, Silver(I) 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantane Coordination Polymers Driven by Substituted Glutarate and Malonate Building Blocks: Self-Assembly Synthesis, Structural Features, and Antimicrobial Properties. *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 5886–5894. doi:10.1021/acs.inorgchem.6b00186
- [53] F. Mohr, L. R. Falvello, M. Laguna, A Silver(I) Coordination Polymer Containing Tridentate N- and P-Coordinating 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantane (PTA) Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 2006, 3152–3154. doi:10.1002/ejic.200600455
- [54] S. W. Jaros, M. Haukka, M. Florek, M. F. C. Guedes da Silva, A. J. L. Pombeiro, A. M. Kirillov, P. Smoleński, New Microbe Killers: Self-Assembled Silver(I) Coordination Polymers Driven by a Cage-like Aminophosphine. *Materials*, **2019**, 12, 3353. doi:10.3390/ma12203353
- [55] M. Serrano-Ruiz, S. Imberti, L. Bernasconi, N. Jadagayeva, F. Scalambra, A. Romerosa, Study of the interaction of water with the aqua-soluble dimeric complex $[\text{RuCp(PTA)}_2-\mu\text{-CN-1}\kappa\text{C:2}\kappa^2\text{N-RuCp(PTA)}_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (PTA = 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane) by neutron and X-ray diffraction in solution. *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 11587–11590. doi:10.1039/c4cc05225k
- [56] a) M. A. Bennett, A. K. Smith, Arene ruthenium(II) complexes formed by dehydrogenation of cyclohexadienes with ruthenium(III) trichloride. *Dalton Trans.*, **1974**, 2, 233–241. doi:10.1039/dt9740000233
- b) M. G. Mendoza-Ferri, C. G. Hartinger, A. A. Nazarov, R. E. Eichinger, M. A. Jakupc, K. Severin, B. K. Keppler, Influence of the Arene Ligand, the Number and Type of Metal Centers, and the Leaving Group on the in Vitro Antitumor Activity of Polynuclear Organometallic Compounds. *Organometallics* **2009**, 28, 6260–6265. doi: 10.1021/om900715j

- [57] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, Completion and refinement of crystal structures with SIR92. *J. Appl. Cryst.*, **1993**, 26, 343–350. doi:10.1107/s0021889892010331
- [58] a, G. M. Sheldrick, A short history of SHELX. *Acta Cryst.*, **2007**, 64, 112–122. doi:10.1107/s0108767307043930
- b, Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.*, **2015**, 71, 3–8. doi:10.1107/s2053229614024218
- c) O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.*, **2009**, 42, 339–341. doi:10.1107/s0021889808042726
- [59] L. J. Farrugia, WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *J. Appl. Cryst.*, **1999**, 32, 837–838. doi:10.1107/s0021889899006020
- [60] S. P. Westrip, publCIF: software for editing, validating and formatting crystallographic information files. *J. Appl. Cryst.*, **2010**, 43, 920–925. doi:10.1107/s0021889810022120
- [61] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, P. A. Wood, Mercury CSD 2.0– new features for the visualization and investigation of crystal structures. *J. Appl. Cryst.*, **2008**, 4, 466–470. doi:10.1107/s0021889807067908
- [62] E. Fluck, J.-E. Förster, J. Weidlein, E. Hädicke, 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan (Monophospha-urotropin)/1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantane (Monophospha-urotropine). *Zeitschrift Für Naturforschung B*, **1977**, 32, 499–506. doi:10.1515/znb-1977-0505
- [63] A. Udvardy, A. C. Bényei, P. Juhász, F. Joó, Á. Kathó, Two in one: Charged tertiary phosphines held together by ionic or covalent interactions as bidentate phosphorus ligands for synthesis of half-sandwich Ru(II)-complexes. *Polyhedron*, **2013**, 60, 1–9, doi:10.1016/j.poly.2013.05.008
- [64] A. M. Kirillov, P. Smoleński, M. Haukka, M. F. C. Guedes da Silva, A. J. L. Pombeiro, Unprecedented Metal-Free C(sp³)–C(sp³) Bond Cleavage: Switching from N-Alkyl- to N-Methyl-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane. *Organometallics*, **2009**, 28, 1683–1687. doi:10.1021/om801026a
- [65] V. Ferretti, M. Fogagnolo, A. Marchi, L. Marvelli, F. Sforza, P. Bergamini, Acetylcholine-like and Trimethylglycine-like PTA (1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantane) Derivatives for the Development of Innovative Ru- and Pt-Based Therapeutic Agents. *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 4881–4890. doi:10.1021/ic402953s

- [66] L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, Structural variation in copper(I) complexes with pyridylmethanamide ligands: structural analysis with a new four-coordinate geometry index, τ_4 , *Dalton Trans.* **2007**, 9, 955–964. doi:10.1039/b617136b
- [67] S. W. Jaros, M. F. C. Guedes da Silva, M. Florek, M. C. Oliveira, P. Smoleński, A. J. L. Pombeiro, A. M. Kirillov, Aliphatic dicarboxylate directed assembly of silver(I) 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane coordination networks: topological versatility and antimicrobial activity. *Cryst. Growth Des.*, **2014**, 14, 5408–5417. doi: 10.1021/cg500557r
- [68] A. L. Spek, checkCIF validation ALERTS: what they mean and how to respond, *Acta Cryst. E*, **2020**, 76, 1–11. doi:10.1107/S2056989019016244
- [69] Szarvas Tímea, Diplomamunka, Debreceni Egyetem, **2013**
- [70] Á. Kathó, A. Udvardy, P. Juhász, Phosphatrimazaadamantane Derivatives and their Ru-Complexes in Catalysis; Firenze, Olaszország 16th Int. Symp. Hom. Catal., **2008** Book of Abstracts, P296
- [71] S. E. Drewes, G. H. P. Roos, Synthetic potential of the tertiary-amine-catalysed reaction of activated vinyl carbanions with aldehydes. *Tetrahedron*, **1988**, 44, 4653–4670. doi:10.1016/s0040-4020(01)86168-8
- [72] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, L. J. Reedijk, Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure Appl. Chem.*, **2013**, 85, 1715–1724. doi:10.1351/pac-rec-12-11-20
- [73] F. Mohr, S. Sanz, E. R. T. Tiekink, M. Laguna, Water-Soluble and Water-Stable Organometallic Gold(II) Complexes. *Organometallics*, **2006**, 25, 3084–3087. doi:10.1021/om0602456
- [74] Bolyog-Nagy Evelin doktori értekezése, Debreceni Egyetem, **2020**

A dolgozat alapjául szolgáló cikkek, posztterek, előadások

Cikkek

- [1.] A. Udvardy, **Cs. T. Szolnoki**, F. Joó, Á. Kathó, Solvent-free N-alkylation of 1,3,5-triaza-7: phospho-adamantane (PTA), *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **2019**, 194, 469–470, doi: 10.1080/10426507.2018.1539993, IF:1,046, Q3.
- [2.] A. Udvardy, **Cs.T.Szolnoki**, R. Gombos, G. Papp, É. Kováts, F. Joó, Á. Kathó, Mechanochemical P-derivatization of 1,3,5-Triaza-7-Phosphaadamantane (PTA) and Silver-Based Coordination Polymers Obtained from the Resulting Phosphobetaines, *Molecules*, **2020**, 25, 5352, doi: 10.3390/molecules25225352, IF: 3,267, Q1.
- [3.] A. Udvardy, **Cs. T. Szolnoki**, É. Kováts, D. Nyúl, Gy. T. Gál, G. Papp, F. Joó, Á. Kathó, Water-soluble Ag(I)-based coordination polymers obtained by anion-directed self-assembly of various AgX salts and a phosphobetaine derived from 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane, *Inorganica Chimica Acta*, **2021**, 520, 120299, doi: 10.1016/j.ica.2021.120299, IF: 2,304, Q2.
- [4.] **Cs. T. Szolnoki**, G. Papp, H. Horváth, F. Joó, Á. Kathó, A. Udvardy, Triprotonated 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA); fantasy or real intermediate on way from PTA to tetradentate tris(aminomethyl)phosphine?, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **2021**, 197, 568-570, doi: 10.1080/10426507.2021.2014488, IF: 1,046, Q3.
- [5.] **Cs. T. Szolnoki**, Gy.T. Gál, É. Kováts, G. Papp, H. Horváth, F. Joó, Á. Kathó, A. Udvardy, A double phosphobetaine formed from 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA) with acetylenedicarboxylic acid and its Ag(CF₃SO₃)-based coordination polymer., *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **2022**, 197, 561-563, doi:10.1080/10426507.2021.2008928, IF: 1,046, Q3.

Poszterek

[1.] Foszfa-urotropinok ezüst(I)-tartalmú koordinációs polimerei

Udvardy Antal, Szolnoki Csenge Tamara, Czégéni Csilla Enikő, Horváth Henrietta, Papp Gábor, Joó Ferenc, Kathó Ágnes, XXIX. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Marosvásárhely, 2023. október 25–28

[2.] Mechanochemical synthesis of half sandwich Ru(II)-complexes containing water soluble phosphines

Csenge Tamara Szolnoki, Antal Udvardy, Szabolcs Róbert Erdei, Gábor Papp, Henriett Horváth, Ferenc Joó, Ágnes Kathó, 23rd International Conference on Phosphorus Chemistry; Częstochowa, Online, 2021. július 5-9.

[3.] Ag(CF₃SO₃)-based coordination polymers of 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA) or its P-substituted derivatives

Csenge Tamara Szolnoki, Antal Udvardy, Gyula Tamás Gál, Éva Kováts, Gábor Papp, Ferenc Joó, Ágnes Kathó, 23rd International Conference on Phosphorus Chemistry; Częstochowa, Online, 2021. július 5-9.

[4.] PTA (1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán) tartalmú foszfóniumsók mechanokémiai előállítása és azok ezüst(I)-ionokkal képzett koordinációs polimerei

Szolnoki Csenge Tamara, Kováts Éva, Nyul Dávid, Papp Gábor, Joó Ferenc, Kathó Ágnes, Udvardy Antal, XXVI. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Online, 2020.10.30.

[5.] Félszendvics-Ru(II) komplexek mechanokémiai előállítása golyósmalomban

Szolnoki Csenge Tamara, Edei Szabolcs Róbert, Udvardy Antal, Joó Ferenc, Kathó Ágnes, XXVI. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Online, 2020.10.30.

[6.] Sustainable and efficient synthesis of 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane-derivatives and their Ru(II)-complexes by ball milling

Ágnes Kathó, Csenge Tamara Szolnoki, Ferenc Joó, Antal Udvardy, 23rd Conference on Organometallic Chemistry, Finnország, Helsinki, 2019. június 16-20.

[7.] Solvent free derivatization of 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA)

Antal Udvardy, Csenge Tamara Szolnoki, Ferenc Joó, Ágnes Kathó, 22nd International Conference on Phosphorus Chemistry, Magyarország, Budapest, 2018. július 8-13,

[8.] Foszfa-urotropin módosítása vizes vagy oldószermentes közegben

Udvardy Antal, Szolnoki Csenge Tamara, Joó Ferenc, Kathó Ágnes, XXIII. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Erdély, Déva, 2017. október 25-28.

Előadások

[1.] Foszfa-urotropinok ezüst(I)-tartalmú koordinációs polimerei

Udvardy Antal, Szolnoki Csenge Tamara, Nyul Dávid, Márton Lili, Czégéni Csilla Enikő, Horváth Henrietta, Joó Ferenc, Kathó Ágnes, Papp Gábor, 56. Komplexkémiai Kollokvium, 2023. május 30. – június 1. Szeged

[2.] *transz,mer*-[RuCl₂(H₂O)(PTA)₃] szerepe a vizes közegű hidrogéntárolásban

Udvardy Antal, Szolnoki Csenge Tamara, Molnár Dávid, Horváth Henrietta, Joó Ferenc, Kathó Ágnes, Papp Gábor, 55. Komplex Kémiai Kollokvium, Debrecen, 2022. május 25-27.

[3.] A *transz,mer*-[RuCl₂(OH₂)(PTA)₃] katalitikus tulajdonságai vizes közegben (PTA=1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán)

Szolnoki Csenge Tamara, Marczali Orsolya, Kathó Ágnes, Horváth Henrietta, Joó Ferenc, Papp Gábor, Udvardy Antal, 54. Komplex Kémiai Kollokvium, Online, 2021. május 26-27.

[4.] Foszfaurotropin származékok mechanokémiai előállítás

Szolnoki Csenge Tamara, Kárpát- medencei Fiatal Magyar Kutatók Konferenciája, Online, 2021.03.30.

[5.] Módosított foszfaurotropinok és azok Ru(II)-komplexeinek oldószermentes előállítása

Dr. Udvardy Antal, Szolnoki Csenge Tamara, Dr. Joó Ferenc, Dr. Kathó Ágnes, XXV. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Erdély, Kolozsvár, 2019. október 24-26.

[6.] Foszfa-urotropin(PTA) módosítása oldószermentes közegben

Udvardy Antal, Szolnoki Csenge Tamara, Joó Ferenc, Kathó Ágnes, XXIV. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Erdély, Szovátafürdő, 2018. október 24-27.

[7.] Foszfa-urotropin módosítása vizes vagy oldószermentes közegben

Udvardy Antal, Szolnoki Csenge Tamara, Joó Ferenc, Kathó Ágnes, II. Debreceni Röntgendiffrakciós Kerekasztal, 2018. 01. 18-19.

[8.] Foszfaurotropin módosítása vizes vagy oldószermentes közegben

Udvardy Antal, Szolnoki Csenge Tamara, Joó Ferenc, Kathó Ágnes, 50. Komplex Kémiai Kollokvium 2016.05. 30 – 06.01., Balatonvilágos

[9.] Új foszfa-urotropin származékok és azok koordinációs polimerei

Udvardy Antal, Bényei Attila, Szolnoki Csenge Tamara, Szarvas Tímea, Joó Ferenc, Kathó Ágnes, I. Debreceni Röntgendiffrakciós Kerekasztal, 2016. január 20., Debrecen

[10.] A foszfaurotropin reakciói acetiléndikarbonsavakkal és alkilhalogenidekkel

Szolnoki Csenge Tamara, XXXII. Országos Tudományos Diákköri Konferencia, Kémiai és Vegyipari szekció, Veszprém, 2015. 04. 09-11.

[11.] A foszfaurotropin reakciói acetiléndikarbonsavakkal és alkilhalogenidekkel

Szolnoki Csenge Tamara, Debreceni Egyetem Természettudományi és Technológiai Kar 2014. évi Őszi Tudományos Diákköri Konferencia, Debrecen, 2014.11.28.

Mellékletek

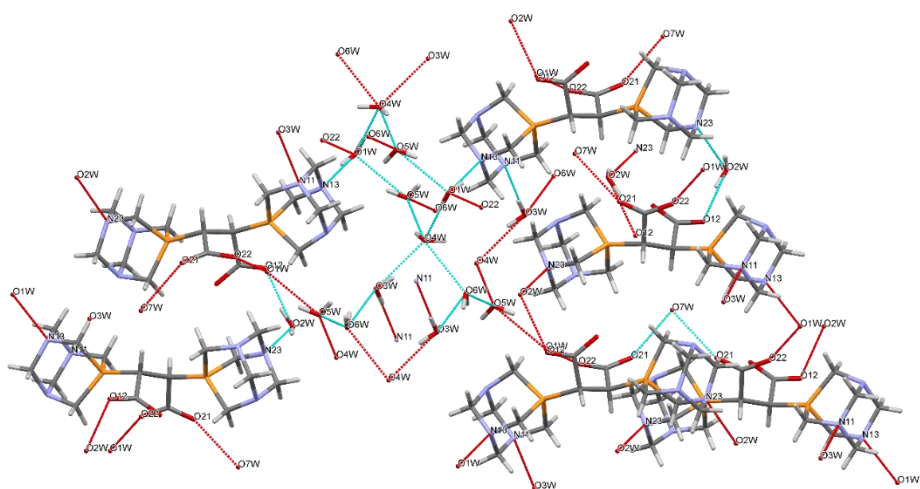
M1 táblázat: A **13** és a **CP13** krisztallográfiai adatai

Identification code	13	CP13
Empirical formula	C ₃₂ H ₇₆ N ₁₂ O ₂₁ P ₄	C ₁₇ H ₂₆ AgF ₃ N ₆ O ₇ P ₂ S
Formula weight	1088.92	685.31
Temperature/K	293(2)	150.15
Crystal system	monoclinic	orthorhombic
Space group	<i>C2/c</i>	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> /Å	13.449(2)	12.8804(3)
<i>b</i> /Å	11.7490(10)	27.4926(9)
<i>c</i> /Å	32.041(4)	13.9577(5)
α /°	90	
β /°	101.901(10)	90
γ /°	90	
Volume/Å ³	4954.0(11)	4942.6(3)
<i>Z</i>	4	8
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.460	1.842
μ/mm^{-1}	0.240	1.104
<i>F</i> (000)	2320.0	2768.0
Crystal size/mm ³	0.45 × 0.35 × 0.2	0.432 × 0.192 × 0.078
Radiation	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
2 Θ range for data collection/°	4.994 to 50.34	4.552 to 52.1
Index ranges	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 16,	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15,
	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 0,	-33 ≤ <i>k</i> ≤ 33,
	-38 ≤ <i>l</i> ≤ 37	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Reflections collected	4758	52308
Independent reflections	4444 [<i>R</i> _{int} = 0.0199, <i>R</i> _{sigma} = 0.0249]	4865 [<i>R</i> _{int} = 0.0628, <i>R</i> _{sigma} = 0.0275]
Data/restraints/parameters	4444/0/312	4865/497/408
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.132	1.182
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0741, <i>wR</i> ₂ = 0.1931	<i>R</i> ₁ = 0.1575, <i>wR</i> ₂ = 0.3686
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0798, <i>wR</i> ₂ = 0.2023	<i>R</i> ₁ = 0.1739, <i>wR</i> ₂ = 0.3777
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.06/-0.63	7.02/-2.15

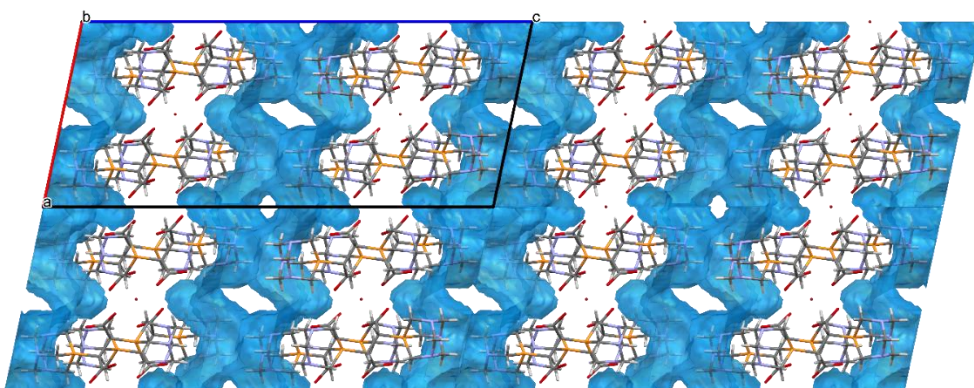
M2 táblázat: A 13 vegyület legfontosabb kötéstávolságai

Atom Atom		Length/Å	Atom Atom		Length/Å
P1	C1	1.826(3)	N12	C16	1.463(5)
P1	C11	1.826(3)	N13	C13	1.476(4)
P1	C12	1.838(3)	N13	C15	1.474(5)
P1	C13	1.813(3)	N13	C16	1.474(5)
P2	C2	1.825(3)	N21	C21	1.476(4)
P2	C21	1.815(3)	N21	C24	1.469(5)
P2	C22	1.831(3)	N21	C25	1.460(5)
P2	C23	1.814(3)	N22	C22	1.466(4)
O11	C10	1.243(4)	N22	C25	1.471(4)
O12	C10	1.233(4)	N22	C26	1.473(4)
O21	C20	1.243(4)	N23	C23	1.469(4)
O22	C20	1.240(4)	N23	C24	1.468(4)
N11	C11	1.479(4)	N23	C26	1.471(4)
N11	C14	1.471(4)	C1	C2	1.515(4)
N11	C15	1.465(4)	C1	C10	1.559(4)
N12	C12	1.468(5)	C2	C20	1.540(4)
N12	C14	1.461(5)			

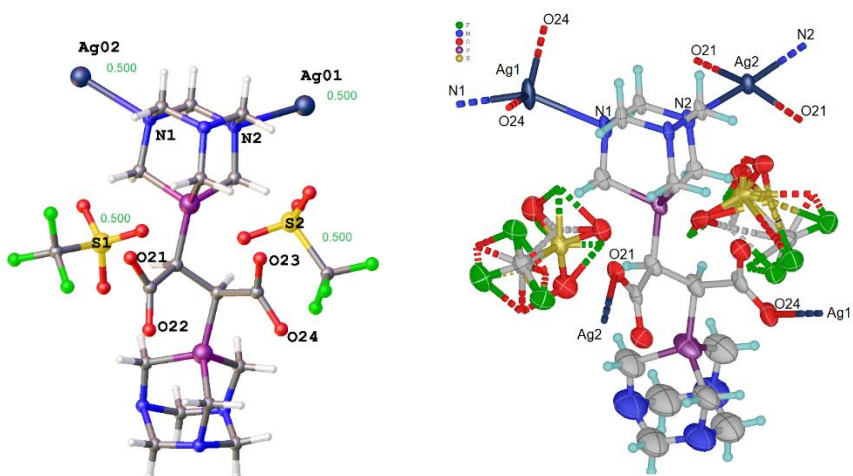
M3a ábra: Hidrogénkötések a 13-as vegyületben



M3b ábra: A 13 csomagolási diagramja a „b” tengely irányában, a vízmolekulák által képzett csatornákkal



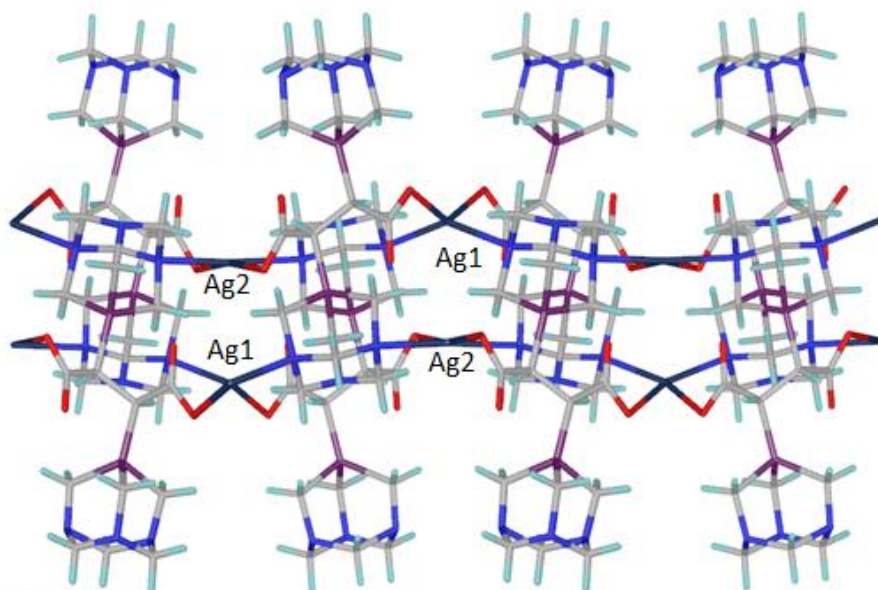
M4a ábra: A CP13 elemi cellája a kristallográfiai betöltöttség (b) és az Ag(I)-ionok koordinációs környezetei



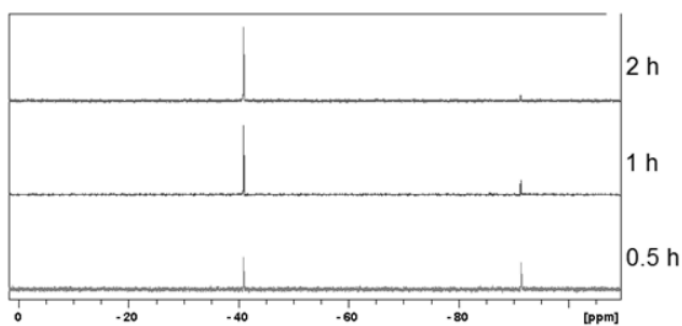
M4b táblázat: A feles betöltöttségű atomok a CP13-ban

Atom	Occupancy	Atom	Occupancy	Atom	Occupancy
C17	0.5	F1	0.5	F3	0.5
F2	0.5	S1	0.5	O5	0.5
O6	0.5	O7	0.5	C18	0.5
F6	0.5	F4	0.5	F5	0.5
S2	0.5	O10	0.5	O8	0.5
O9	0.5				

M4c táblázat: A CP13 csomagolási diagramjának egy részlete



M5a. A **11a** vegyület képződése a ^{31}P NMR spektrumok alapján

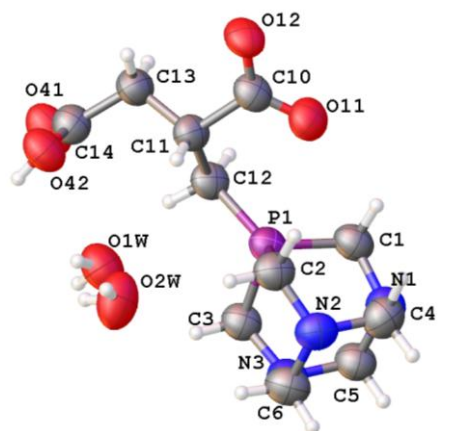


Körülmények: PTA (157 mg, 1,0 mmol) itakonsav (130 mg, 1,0 mmol), 2,5 ml víz, $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

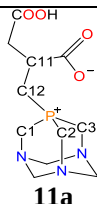
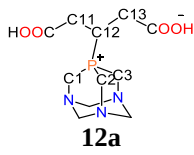
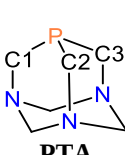
M5b táblázat: A 11a és a CP11 krisztallográfiai adatai

	11a	CP11
Chemical formula	C₁₁H₁₈N₃O₄P×2H₂O	C₂₄H₃₉Ag₄F₆N₆O₁₆P₂S₂ ×2(C₃H₆O)
Formula weight	323.28	1455.3
Crystal size [mm]	0.3 × 0.21 × 0.07	0.2 × 0.15×0.1
<i>T</i> [K]	293(2)	298(2)
λ [Å]	0.71073	0.71073
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Crystal habit, colour	colourless, plate	colourless, block
<i>a</i> [Å]	7.117(3)	7.8300(3)
<i>b</i> [Å]	9.744(4)	15.7385(9)
<i>c</i> [Å]	10.281(4)	19.5242(6)
α [°]	87.770(10)	86.073(3)
β [°]	79.100(6)	89.732(3)
γ [°]	89.18(2)	76.740(4)
<i>V</i> [Å ³]	699.2(5)	2336.22(18)
<i>Z</i>	2	2
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	1.535	2.069
μ [mm ⁻¹]	0.23	1.910
2 Θ range [°]	5.706 – 51.95	5.59 – 59.41
Index ranges	$-2 \leq h \leq 8$ $-17 \leq k \leq 33$ $-9 \leq l \leq 8$	$-10 \leq h \leq 9$ $-21 \leq k \leq 19$ $-25 \leq l \leq 26$
Total reflections	2787	20535
Unique reflections	2535 [<i>R</i> _{int} =0.027]	10957 [<i>R</i> _{int} = 0.0328,
Data/restraints/parameters	2535/166/205	10957/549/629
Final <i>R</i> indices [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]	0.0946	0.0620
<i>R</i> indices (all data, <i>wR</i> (<i>F</i> ²))	0.224	0.1994
Goodness of fit (GOF) on <i>F</i> ²	1.148	1.043
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ [eÅ ⁻³]	0.35/−0.36	1.70–1.26
CCDC	2038454	2038457

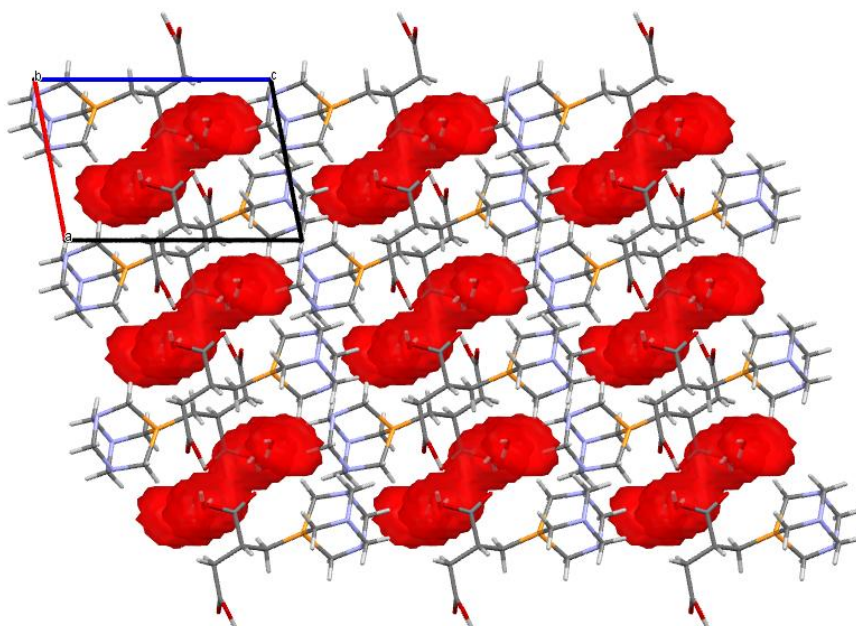
M5c ábra: A $11a \times 2H_2O$ vegyület elemi cellája az atomok számozásával



M5d táblázat: A $11a$, $12a$ és PTA válogatott kötéstávolságai és szögei

	 11a	 12a	 PTA
Bond distances (Å)			
C1–P	1.788(7)	1.823(3)	1.856(5)
C2–P	1.806(6)	1.827(2)	1.856(4)
C3–P	1.796(7)	1.825(3)	1.856(5)
C12–P; or C15–P	1.778(6)	1.823(2)	N/A
C11–C12 and C12–C13	1.526(8)	1.530(4) 1.532(3)	N/A
C12–C15	-	-	N/A
Bond angles (°)			
C1–P–C2	102.8(3)	103.26(11)	96.06
C1–P–C3	100.3(3)	100.99(12)	96.06
C2–P–C3	101.3(3)	100.39(12)	96.06
C1–P–C12	121.7(3)	120.74(11)	N/A
C2–P–C12	118.7(3)	120.54(10)	N/A
C3–P–C12	108.8(3)	107.43(11)	N/A

M5e ábra: A szolvátcsatornák **11a** kristályában

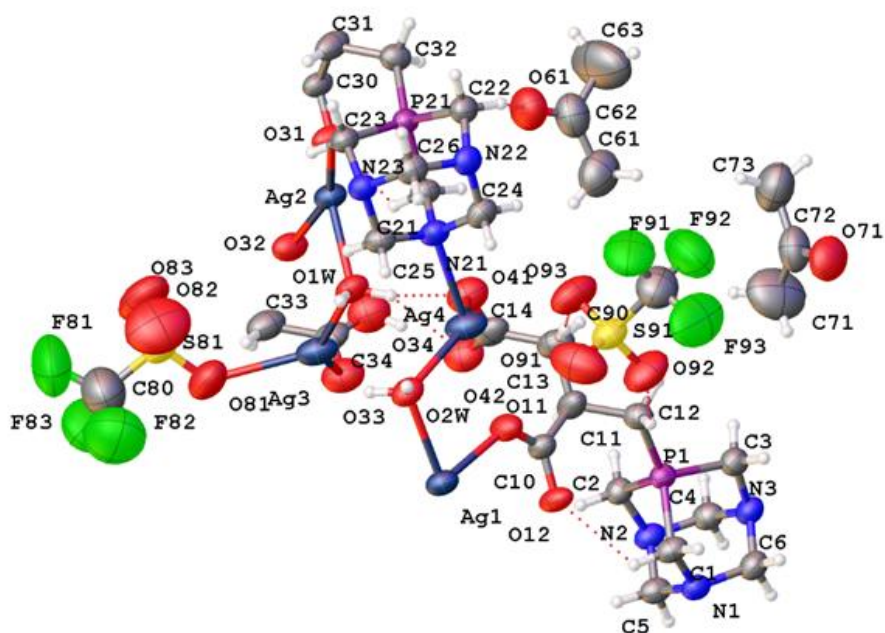


M5f táblázat: A **11a**×2H₂O vegyület fontosabb hidogénkötései

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O1W – H1WA .. O41 ⁽ⁱ⁾	0.86(5)	2.10(5)	2.934(7)	164(4)
O1W – H1WB .. O11 ⁽ⁱⁱ⁾	0.85(5)	2.28(5)	3.046(7)	151(6)
O2W – H2WA .. O11 ⁽ⁱⁱ⁾	0.84(5)	1.89(5)	2.725(8)	172(5)
O2W – H2WB .. O12 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.84(4)	2.00(4)	2.806(8)	162(7)
O42 – H42 .. O12 ⁽ⁱⁱ⁾	0.85(5)	1.73(5)	2.515(7)	153(7)
C1 – H1A .. O41 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.9700	2.4400	3.229(9)	138.00
C1 – H1B .. O11	0.9700	2.4100	2.981(8)	117.00
C2 – H2B .. O2W	0.9700	2.3900	3.202(9)	141.00
C3 – H3A .. O2W	0.9700	2.5200	3.299(9)	138.00
C12 – H12B .. O1W	0.9700	2.5400	3.434(8)	153.00

Symmetry codes: (i) 3–x,1–y,1–z; (ii) 1+x,y,z; (iii) 2–x,1–y, 1–z

M6a ábra: A CP11 vegyület elemi cellája az atomok számozásával

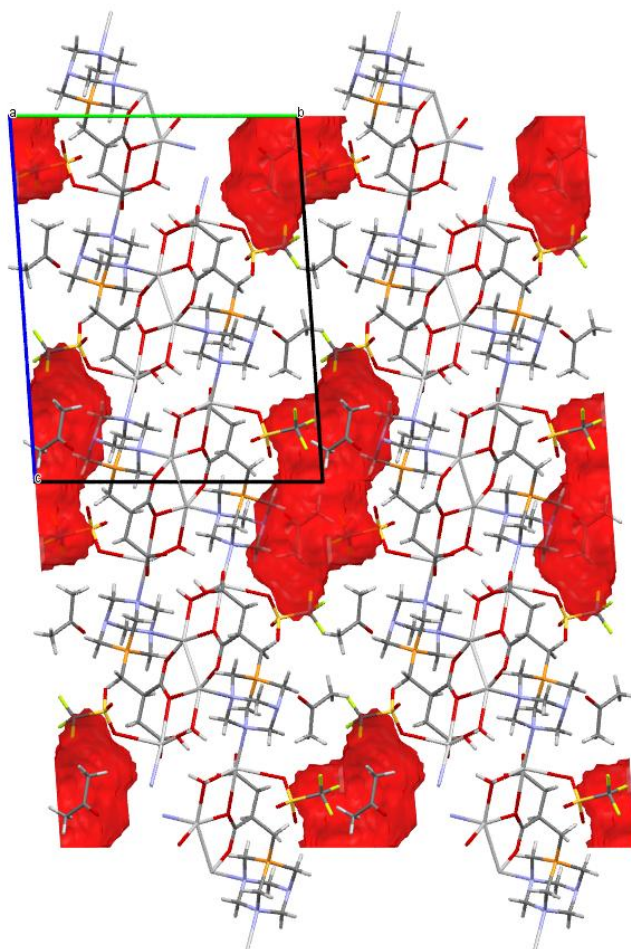


M6b táblázat: A CP11 vegyület legfontosabb kötéstávolságai

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
C1	N1	1.495 (8)	C61	C62	1.478 (15)
C1	P1	1.829 (7)	C62	C63	1.469 (18)
C2	N2	1.494 (8)	C62	O61	1.164 (12)
C2	P1	1.813 (6)	C71	C72	1.412 (16)
C3	N3	1.469 (9)	C72	C73	1.511 (16)
C3	P1	1.827 (7)	C72	O71	1.198 (11)
C4	N2	1.467 (9)	C80	F81	1.329 (13)
C4	N3	1.459 (9)	C80	F82	1.429 (15)
C5	N1	1.465 (8)	C80	F83	1.247 (14)
C5	N2	1.464 (8)	C80	S81	1.668 (16)
C6	N1	1.498 (9)	C90	F91	1.312 (13)
C6	N3	1.462 (9)	C90	F92	1.295 (16)
C10	C11	1.537 (10)	C90	F93	1.349 (14)
C10	O11	1.236 (8)	C90	S91	1.788 (12)
C10	O12	1.259 (7)	N1	Ag ³ ²	2.458 (5)
C11	C12	1.540 (10)	N2	Ag ¹ ²	2.481 (6)
C11	C13	1.446 (10)	N21	Ag ⁴	2.449 (5)
C12	P1	1.796 (6)	N23	Ag ² ³	2.493 (6)
C13	C14	1.530 (12)	O1W	Ag ²	2.377 (5)
C14	O41	1.254 (10)	O1W	Ag ³	2.357 (6)
C14	O42	1.241 (10)	O2W	Ag ¹	2.382 (5)
C21	N21	1.483 (8)	O2W	Ag ⁴	2.351 (6)
C21	P21	1.824 (6)	O11	Ag ¹	2.319 (5)
C22	N22	1.461 (9)	O12	Ag ¹ ⁴	2.253 (5)
C22	P21	1.828 (7)	O31	Ag ²	2.241 (5)
C23	N23	1.481 (8)	O32	C30 ¹	1.249 (8)
C23	P21	1.809 (7)	O32	Ag ²	2.301 (5)
C24	N21	1.485 (9)	O33	Ag ³	2.342 (6)
C24	N22	1.460 (9)	O41	Ag ⁴	2.343 (6)
C25	N21	1.482 (9)	O81	S81	1.412 (7)
C25	N23	1.479 (8)	O81	Ag ³	2.584 (8)
C26	N22	1.479 (9)	O82	S81	1.306 (11)
C26	N23	1.481 (9)	O83	S81	1.437 (9)
C30	C31	1.539 (10)	O91	S91	1.411 (9)
C30	O31	1.253 (8)	O92	S91	1.406 (7)
C30	O32 ¹	1.249 (8)	O93	S91	1.402 (7)
C31	C32	1.539 (10)	Ag ¹	N2 ²	2.481 (6)
C31	C33 ¹	1.443 (10)	Ag ¹	O12 ⁴	2.253 (5)
C32	P21	1.792 (7)	Ag ¹	Ag ¹ ⁴	2.8316 (10)
C33	C31 ¹	1.442 (10)	Ag ²	N23 ⁵	2.493 (6)
C33	C34	1.508 (12)	Ag ²	Ag ² ¹	2.8309 (10)
C34	O33	1.226 (10)	Ag ³	N1 ²	2.458 (5)
C34	O34	1.233 (11)			

¹1-X,1-Y,-1-Z; ²1-X,1-Y,-Z; ³-1+X,+Y,+Z; ⁴-X,1-Y,-Z; ⁵1+X,+Y,+Z

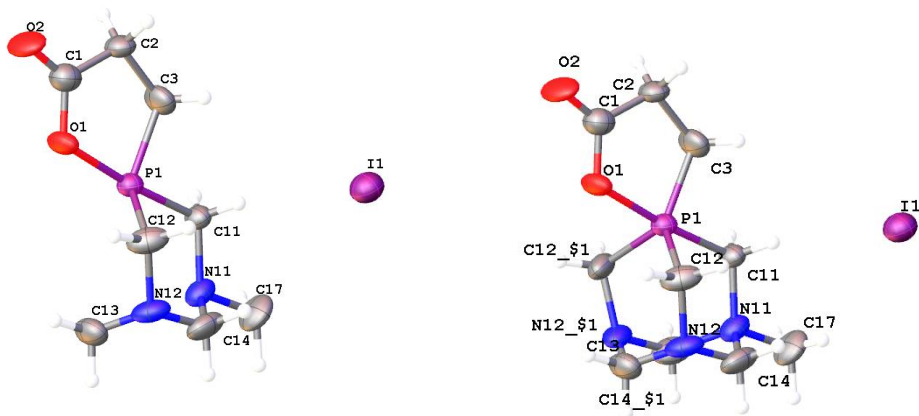
M6c ábra: A CP13 vegyületben a triflát ionok helyzete



M7a táblázat: A 10a és a 10b és 10d krisztallográfiai adatai

Identification code	10a	10b	10d
Empirical formula	C ₁₀ H ₁₉ IN ₃ O ₂ P	Br ₂ C ₃₇ N ₆ OP ₂	C ₄₁ H ₄₈ BN ₃ O ₃ P
Formula weight	371.15	766.19	672.60
Temperature/K	293(2)	100.05	298.15
Crystal system	orthorhombic	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>Pnma</i>	<i>Cc</i>	<i>Cc</i>
a/Å	15.812(5)	15.1908(9)	15.3631(6)
b/Å	6.723(5)	12.1799(6)	14.0027(6)
c/Å	12.966(5)	21.8294(10)	17.4975(7)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	90	107.656(2)	102.996(2)
$\gamma/^\circ$	90	90	90
Volume/Å ³	1378.3(12)	3848.7(3)	3667.7(3)
Z	4	4	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.789	1.322	1.218
μ/mm^{-1}	2.435	2.224	0.117
F(000)	736.0	1488.0	1436.0
Crystal size/mm ³	0.3 × 0.25 × 0.1	0.27 × 0.22 × 0.13	
Radiation	MoK α (λ = 0.71069)	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
2 θ range for data collection/ $^\circ$	5.152 to 50.618	4.37 to 51.416	4.318 to 52.086
Index ranges	-1 ≤ <i>h</i> ≤ 19, - 2 ≤ <i>k</i> ≤ 8, -3 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, - 17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, - 21 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Reflections collected	1409	22983	25471
Independent reflections	1373 [R _{int} = 0.0139, R _{sigma} = 0.0623]	6599 [R _{int} = 0.0578, R _{sigma} = 0.0598]	6752 [R _{int} = 0.0656, R _{sigma} = 0.0650]
Data/restraints/parameters	1373/0/101	6599/2/434	6752/2/444
Goodness-of-fit on F ²	1.110	1.983	1.030
Final R indexes [I ≥ 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0641, wR ₂ = 0.1248	R ₁ = 0.1661, wR ₂ = 0.4283	R ₁ = 0.0498, wR ₂ = 0.1151
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0867, wR ₂ = 0.1380	R ₁ = 0.2095, wR ₂ = 0.4768	R ₁ = 0.0668, wR ₂ = 0.1278
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.79/-0.6	5.82/-1.37	0.16/-0.31

M7b ábra: A **10a** vegyület elemi cellája az atomok számozásával és a teljes molekula



\$1:+X, \frac{1}{2}-Y, +Z\$

M7c táblázat: A **10a** vegyület legfontosabb kötéstávolságai

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
C1	C2	1.490 (16)	C12	P1	1.825 (8)
C1	O1	1.306 (13)	C13	N12 ¹	1.457 (9)
C1	O2	1.220 (14)	C13	N12	1.457 (9)
C2	C3	1.521 (14)	C14	N11	1.518 (10)
C3	P1	1.816 (11)	C14	N12	1.429 (10)
C11	N11	1.508 (13)	C17	N11	1.494 (16)
C11	P1	1.879 (10)	O1	P1	1.939 (8)
C12	N12	1.486 (9)			

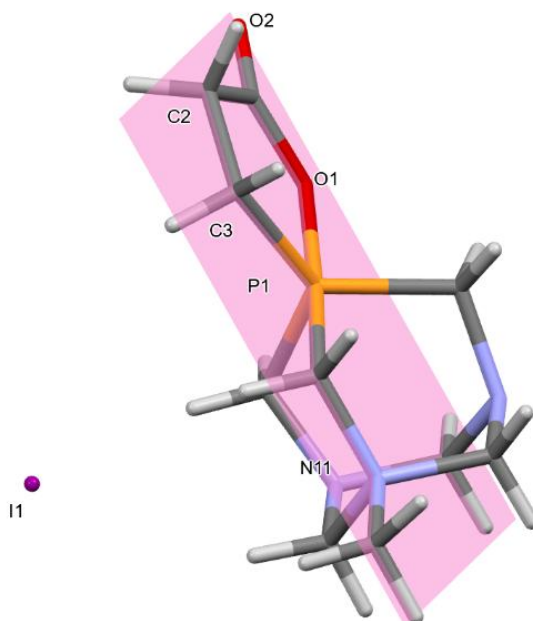
¹+X, 1/2-Y, +Z

M7d táblázat: A 10a vegyület legfontosabb kötésszögei

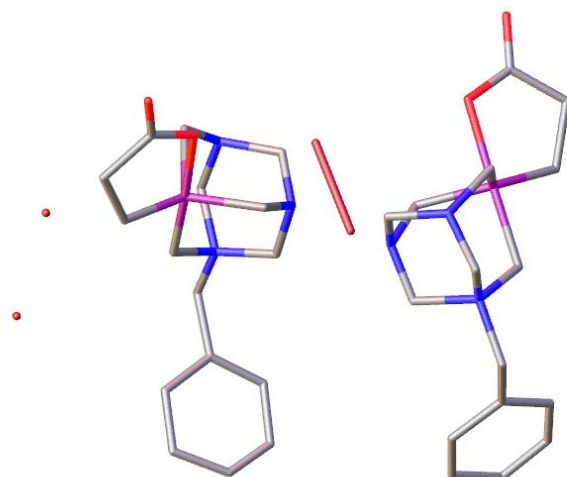
Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
O1	C1	C2	113.8 (10)	C13	N12	C12	112.2 (8)
O2	C1	C2	122.2 (10)	C14	N12	C12	114.5 (7)
O2	C1	O1	124.1 (11)	C14	N12	C13	109.7 (8)
C1	C2	C3	110.4 (9)	C1	O1	P1	116.5 (7)
C2	C3	P1	113.5 (8)	C3	P1	C11	88.9 (5)
N11	C11	P1	115.7 (7)	C3	P1	C12 ¹	127.4 (3)
N12	C12	P1	109.9 (6)	C3	P1	C12	127.4 (3)
N12 ¹	C13	N12	113.5 (9)	C3	P1	O1	85.8 (4)
N12	C14	N11	112.0 (7)	C11	P1	O1	174.7 (4)
C11	N11	C14 ¹	109.1 (5)	C12	P1	C11	94.5 (3)
C11	N11	C14	109.1 (5)	C12 ¹	P1	C11	94.5 (3)
C14	N11	C14 ¹	106.9 (9)	C12 ¹	P1	C12	104.6 (6)
C17	N11	C11	111.2 (10)	C12	P1	O1	88.7 (3)
C17	N11	C14 ¹	110.2 (6)	C12 ¹	P1	O1	88.7 (3)
C17	N11	C14	110.2 (6)				

¹+X,1/2-Y,+Z

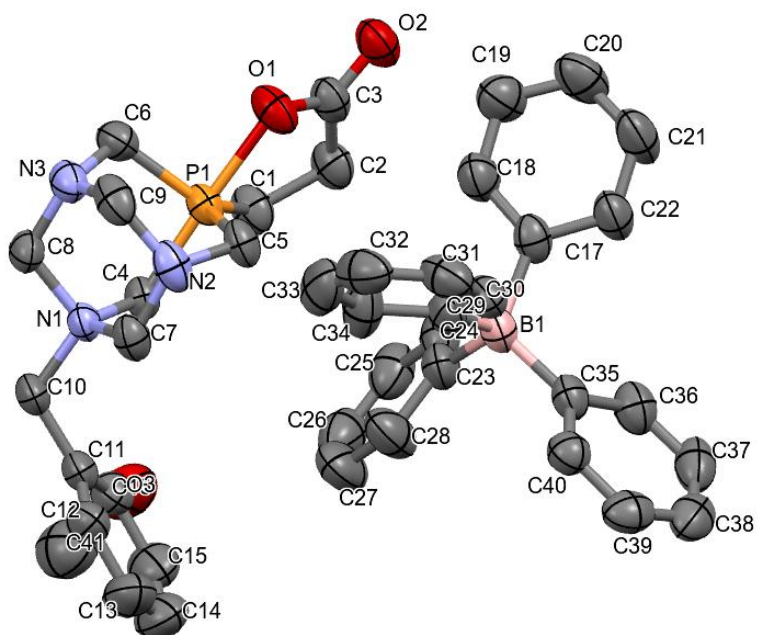
M7e ábra: A P1-N1-C10 által kifeszített sík.



M8a ábra: A **10b** vegyület elemi cellája (A hidrogén atomokat nem tüntettem fel).



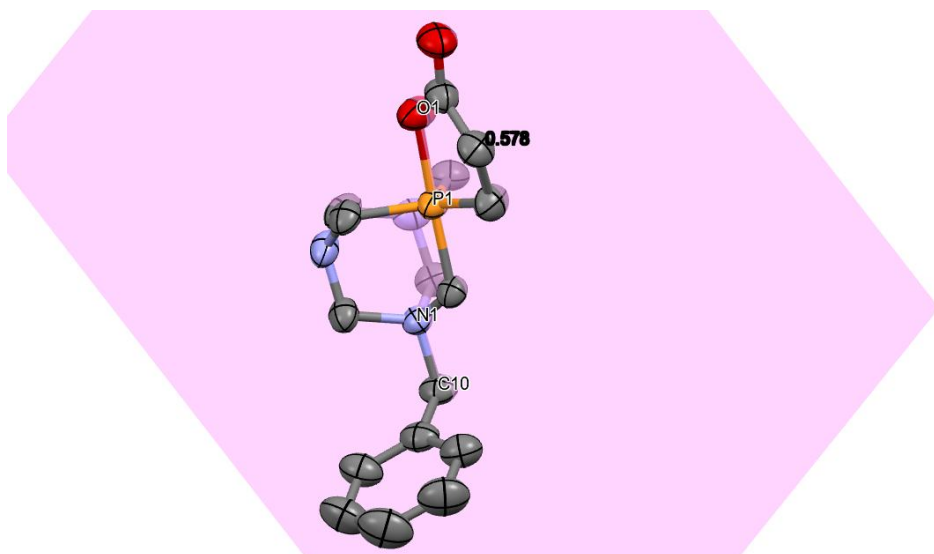
M8b ábra: A **10d** vegyület elemi cellája az atomok számozásával (A hidrogén atomokat nem tüntettem fel)



M8c táblázat: A 10a vegyület legfontosabb kötősszögei

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
P1	O1	1.965 (3)	C35	B1	1.642 (7)
P1	C4	1.890 (4)	C40	C39	1.394 (7)
P1	C6	1.832 (5)	C37	C36	1.382 (8)
P1	C1	1.821 (4)	C18	C19	1.382 (7)
P1	C5	1.834 (4)	C24	C23	1.386 (7)
O2	C3	1.226 (5)	C24	C25	1.396 (7)
O1	C3	1.293 (5)	C33	C32	1.356 (9)
N3	C6	1.463 (5)	C33	C34	1.392 (8)
N3	C8	1.420 (5)	C32	C31	1.369 (9)
N3	C9	1.455 (6)	C29	C34	1.394 (7)
N1	C4	1.494 (5)	C29	C30	1.392 (7)
N1	C8	1.528 (5)	C29	B1	1.652 (7)
N1	C10	1.519 (5)	C22	C21	1.392 (7)
N1	C7	1.536 (5)	C23	B1	1.652 (7)
O3	C41	1.380 (9)	C23	C28	1.401 (7)
C17	C18	1.391 (7)	C16	C15	1.387 (7)
C17	C22	1.386 (6)	C16	C11	1.393 (6)
C17	B1	1.657 (7)	C12	C11	1.385 (7)
C20	C19	1.364 (8)	C12	C13	1.386 (7)
C20	C21	1.372 (8)	C15	C14	1.370 (9)
C38	C37	1.364 (8)	C10	C11	1.494 (6)
C38	C39	1.358 (8)	C1	C2	1.515 (6)
C3	C2	1.485 (7)	C31	C30	1.380 (7)
N2	C7	1.421 (5)	C14	C13	1.360 (9)
N2	C5	1.474 (5)	C25	C26	1.358 (9)
N2	C9	1.466 (6)	C26	C27	1.373 (11)
C35	C40	1.399 (6)	C28	C27	1.394 (9)
C35	C36	1.397 (6)			

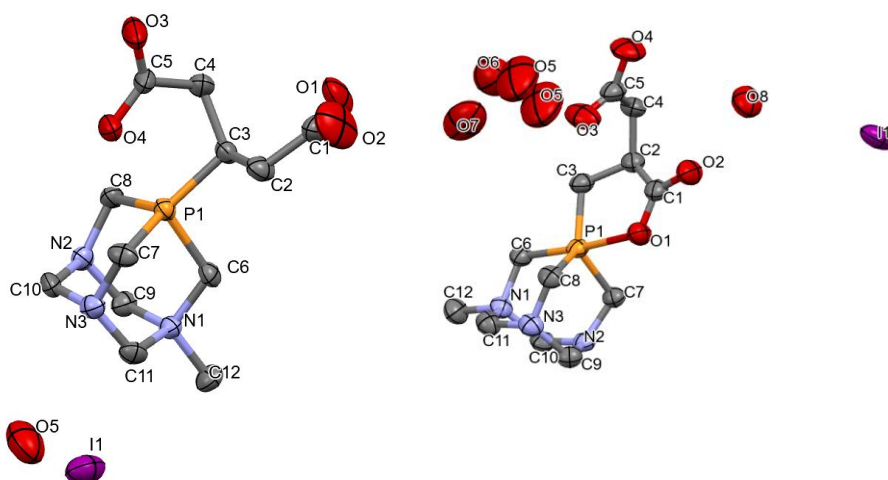
M8d ábra: A P1-N1-C10 által kifeszített sík.



M9a táblázat: A 11b és a 12b krisztallográfiai adatai

Compound	12b	11b
Empirical formula	C ₁₂ H ₂₁ IN ₃ O ₅ P	C ₂₄ H ₄₄ IN ₆ O ₁₄ P ₂
Formula weight	445.19	829.49
Temperature/K	297.98	118.25
Crystal system	orthorhombic	triclinic
Space group	Pbca	P-1
a/Å	10.5468(2)	7.7892(12)
b/Å	16.2527(4)	9.0351(14)
c/Å	19.4176(5)	13.3135(19)
$\alpha/^\circ$	90	79.236(7)
$\beta/^\circ$	90	88.776(7)
$\gamma/^\circ$	90	70.719(7)
Volume/Å ³	3328.45(13)	868.0(2)
Z	8	1
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.777	1.587
μ/mm^{-1}	2.046	1.086
F(000)	1776.0	425.0
Crystal size/mm ³	0.31 × 0.24 × 0.12	0.305 × 0.248 × 0.17
Radiation	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
2 θ range for data collection/ $^\circ$	5.434 to 52.766	6.042 to 72.786
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -20 ≤ k ≤ 20, -23 ≤ l ≤ 24	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, -22 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	40562	47527
Independent reflections	3384 [R _{int} = 0.1140, R _{sigma} = 0.0451]	8370 [R _{int} = 0.1246, R _{sigma} = 0.1014]
Data/restraints/parameters	3384/0/204	8370/0/228
Goodness-of-fit on F ²	1.116	0.988
Final R indexes [I ≥ 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0644, wR ₂ = 0.0997	R ₁ = 0.0711, wR ₂ = 0.1612
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.1113, wR ₂ = 0.1216	R ₁ = 0.1902, wR ₂ = 0.2243
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.13/-1.12	0.95/-0.90

M9b ábra: A $11b \times 2H_2O$ és a $12b \times 3H_2O$ vegyület elemi cellája az atomok számozásával



M9c táblázat: A $11b$ vegyület legfontosabb kötéstávolságai

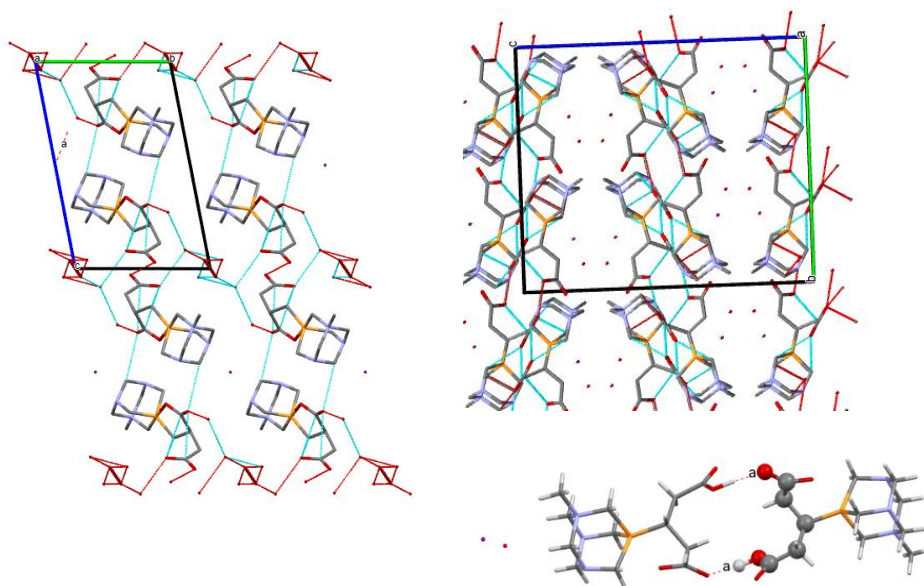
Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
P1	C6	1.841 (7)	N2	C10	1.467 (8)
P1	C3	1.838 (6)	N3	C7	1.471 (8)
P1	C7	1.814 (6)	N3	C11	1.426 (8)
P1	C8	1.818 (6)	N3	C10	1.454 (8)
O4	C5	1.249 (8)	O1	C1	1.284 (10)
N1	C6	1.500 (7)	O3	C5	1.248 (8)
N1	C9	1.531 (8)	C3	C4	1.525 (9)
N1	C11	1.537 (8)	C3	C2	1.522 (9)
N1	C12	1.494 (8)	O2	C1	1.206 (10)
N2	C9	1.434 (8)	C5	C4	1.509 (9)
N2	C8	1.480 (7)	C2	C1	1.498 (10)

M9d táblázat: A 12b vegyület legfontosabb kötéstávolságai

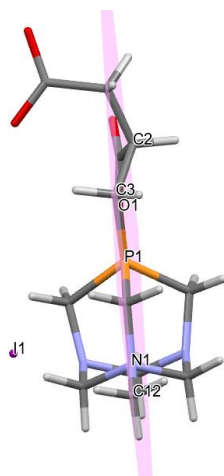
Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
P1	O1	2.105 (3)	N1	C11	1.517 (5)
P1	C7	1.829 (3)	N1	C12	1.503 (5)
P1	C6	1.881 (3)	N3	C9	1.470 (4)
P1	C3	1.819 (3)	N3	C8	1.469 (4)
P1	C8	1.833 (4)	N3	C11	1.431 (5)
O1	C1	1.288 (4)	O3	C5	1.223 (5)
N2	C7	1.461 (4)	O4	C5	1.280 (5)
N2	C10	1.426 (4)	C1	C2	1.525 (5)
N2	C9	1.464 (5)	C3	C2	1.513 (5)
O2	C1	1.226 (4)	C2	C4	1.522 (5)
N1	C10	1.542 (4)	C4	C5	1.498 (6)
N1	C6	1.501 (4)	O5	O5 ¹	1.74 (4)

¹2-X,2-Y,-Z

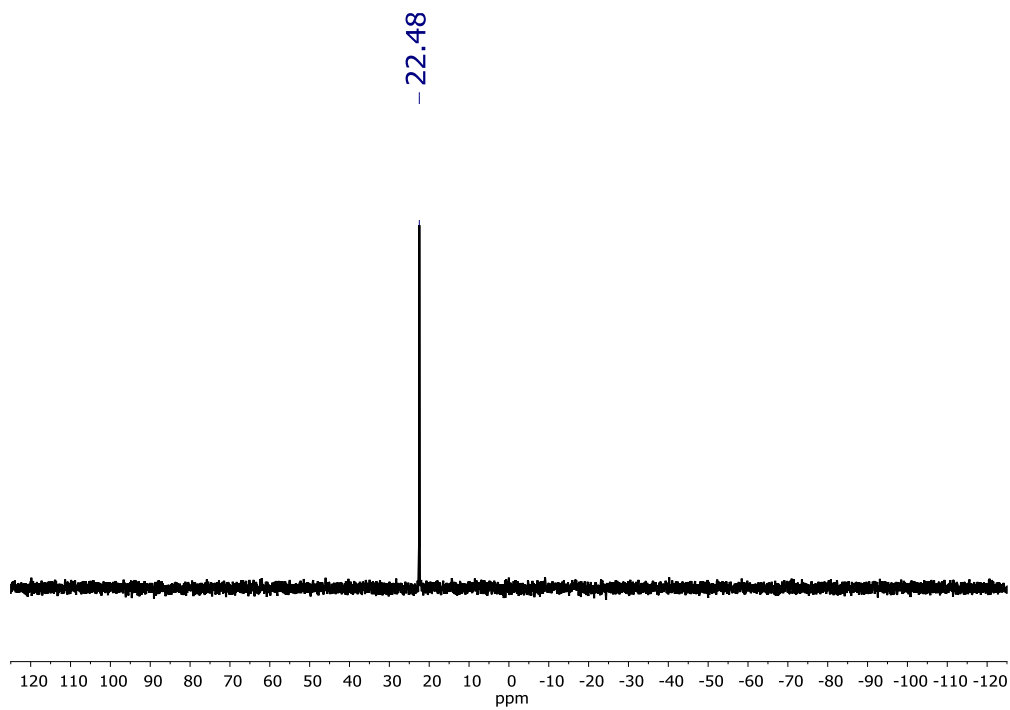
M9e ábra: Hidrogénkötések a 11b és a 12b vegyületben



M9f ábra: A P1-N1-C12 által kifeszített sík a **11b**-ben.

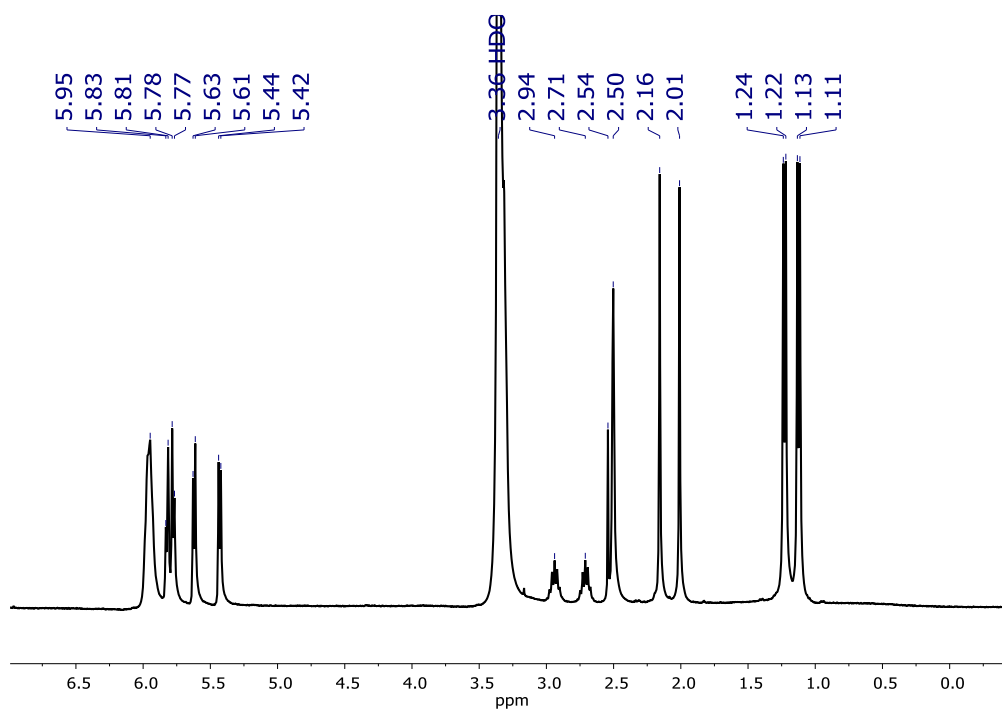


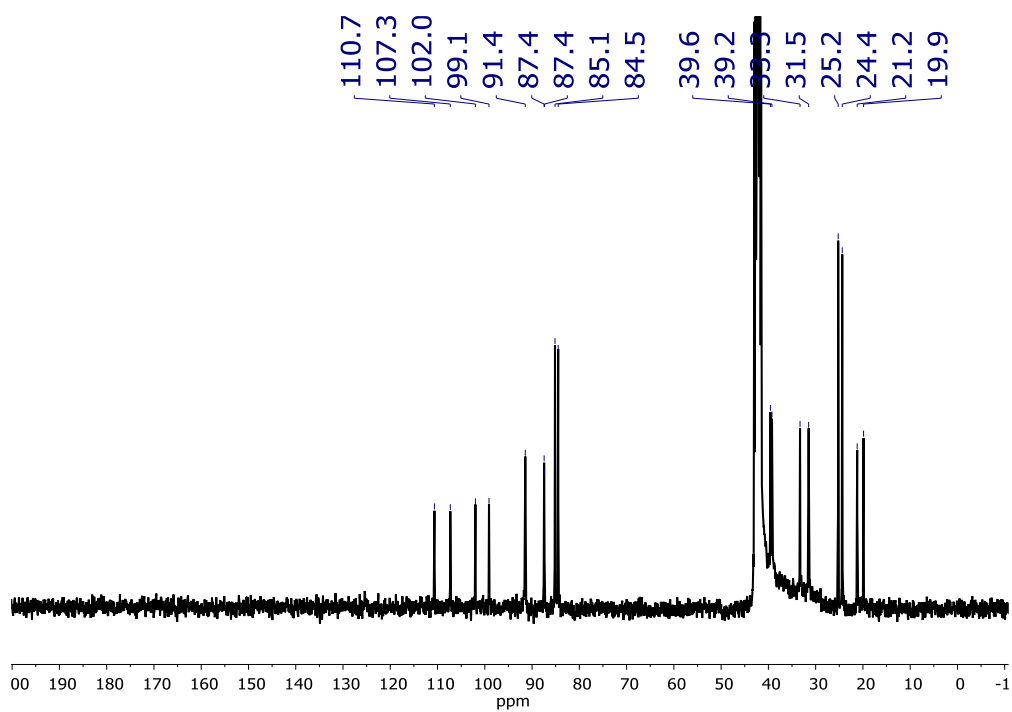
M10a spektrum: Az új Ru(II)-félszendvics vegyület ^{31}P NMR spektruma



M10b spektrumok: $A[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuBr}_2\{\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_3\} \text{Ru}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]\text{Br}_2$

(16) vegyület ^1H , és ^{13}C NMR spektrumai



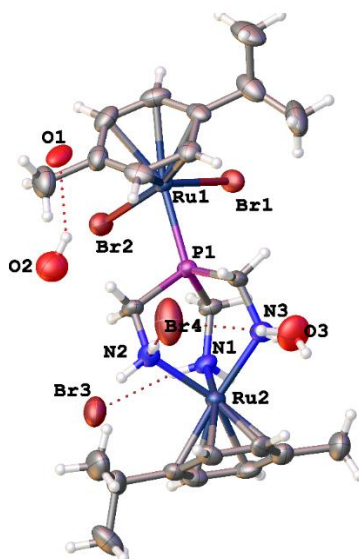


M10c ábra: A $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuBr}_2\{\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_3\}\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]\text{Br}_2$ (**16**)

kristallográfiai adatai

Identification code	16
Empirical formula	$\text{C}_{23}\text{H}_{44}\text{Br}_4\text{N}_3\text{O}_{2.5}\text{PRu}_2$
Formula weight	955.36
Temperature/K	297.83
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	11.2763(16)
$b/\text{\AA}$	9.4537(11)
$c/\text{\AA}$	31.100(4)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	93.123(5)
$\gamma/^\circ$	90
Volume/ $\text{\AA}^3$	3310.4(8)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{g/cm}^3$	1.917
μ/mm^{-1}	5.815
F(000)	1864.0
Crystal size/ mm^3	$0.166 \times 0.127 \times 0.045$
Radiation	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$)
2 Θ range for data collection/ $^\circ$	4.504 to 50.818
Index ranges	$-13 \leq h \leq 13,$ $-11 \leq k \leq 11,$ $-37 \leq l \leq 37$
Reflections collected	42939
Independent reflections	6073 [$R_{\text{int}} = 0.1309,$ $R_{\text{sigma}} = 0.0794$]
Data/restraints/parameters	6073/0/337
Goodness-of-fit on F^2	1.037
Final R indexes [$I \geq 2\sigma$ (I)]	$R_1 = 0.0573,$ $wR_2 = 0.1207$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.1009,$ $wR_2 = 0.1420$
Largest diff. peak/hole / $\text{e \AA}^{-3}$	1.47/-1.74
Flack parameter	
CCDC	2117157

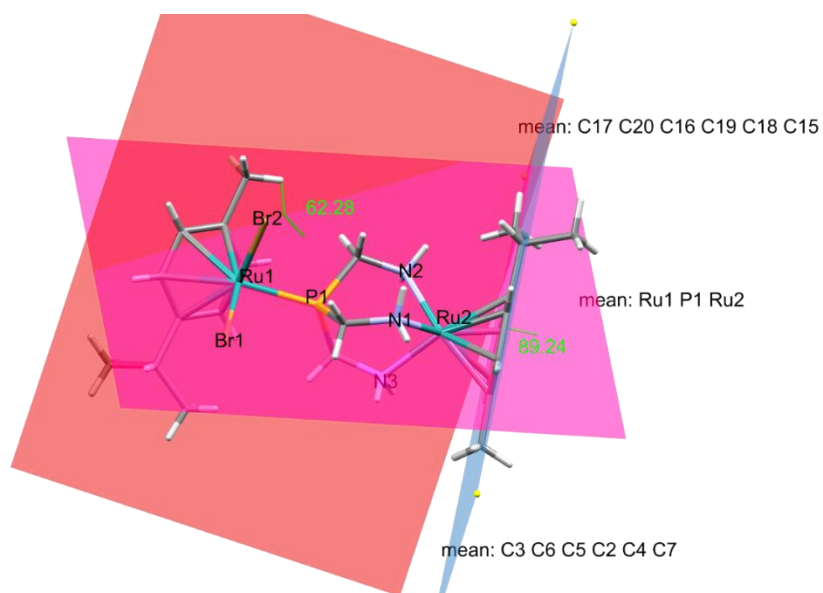
M10d ábra: A 16 vegyület elemi cellája az atomok számozásával



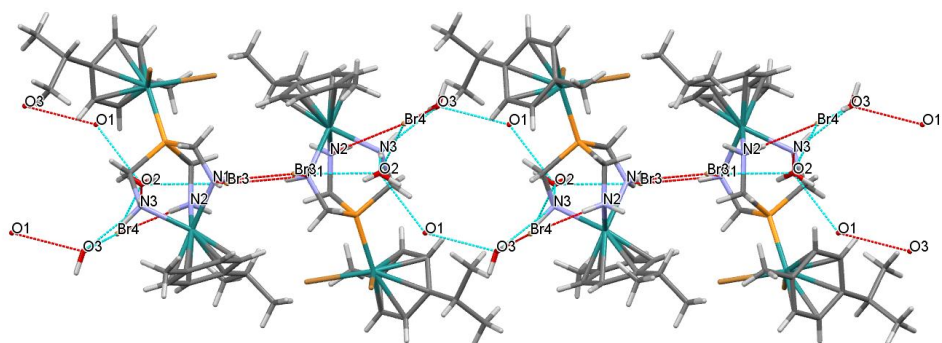
M10e táblázat: A 16b vegyület legfontosabb kötéstávolságai

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Ru1	Br1	2.5429(12)	N2	C12	1.492(12)
Ru1	Br2	2.5418(14)	N3	C13	1.496(12)
Ru1	P1	2.295(3)	C1	C2	1.515(15)
Ru1	C2	2.190(10)	C2	C3	1.405(16)
Ru1	C3	2.231(10)	C2	C7	1.397(15)
Ru1	C4	2.225(11)	C3	C4	1.385(16)
Ru1	C5	2.248(10)	C4	C5	1.424(15)
Ru1	C6	2.201(10)	C5	C6	1.418(14)
Ru1	C7	2.187(9)	C5	C8	1.499(15)
Ru2	N1	2.156(8)	C6	C7	1.421(14)
Ru2	N2	2.140(8)	C8	C9	1.520(16)
Ru2	N3	2.162(8)	C8	C10	1.525(19)
Ru2	C15	2.204(10)	C14	C15	1.507(15)
Ru2	C16	2.178(10)	C15	C16	1.411(15)
Ru2	C17	2.179(10)	C15	C20	1.396(16)
Ru2	C18	2.231(10)	C16	C17	1.398(14)
Ru2	C19	2.170(10)	C17	C18	1.414(15)
Ru2	C20	2.183(10)	C18	C19	1.416(15)
P1	C11	1.831(9)	C18	C21	1.526(14)
P1	C12	1.823(10)	C19	C20	1.401(15)
P1	C13	1.822(10)	C21	C22	1.521(18)
N1	C11	1.471(11)	C21	C23	1.513(17)

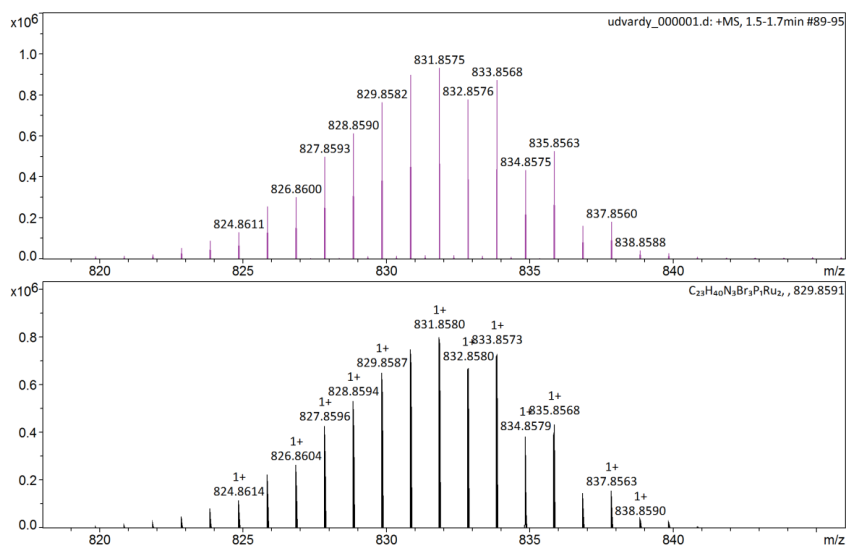
M10f ábra: Válogatott síkok a **16-os** vegyületben



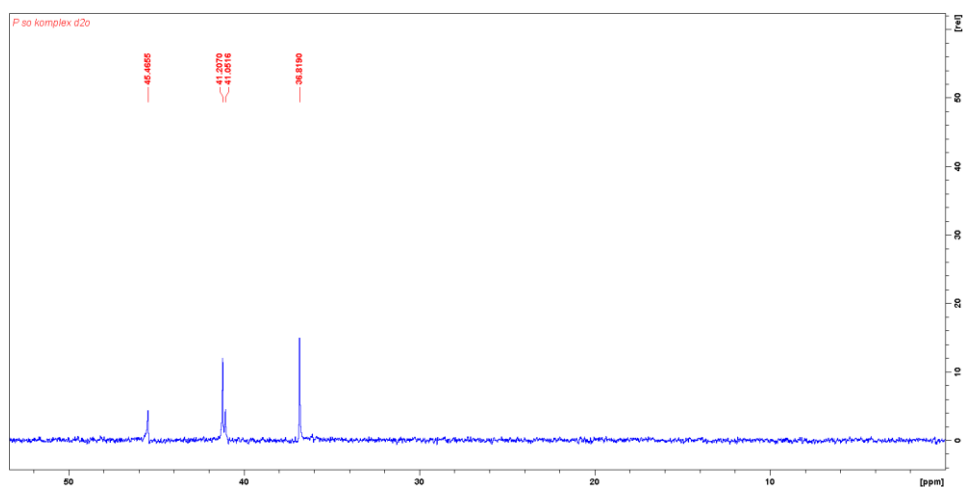
M10g ábra: Hidrogénkötések a **16-os** vegyületben



M10h ábra: $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuBr}_2\{\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_3\}\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]\text{Br}_2$ (**16**) ESI-MS spektrumainak részletei



M10i spektrum: A $\{\text{O}=\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_3\}$ és a $[\{\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_{14})\text{Cl}_2\}_2]$ vízben felvett ^{31}P NMR spektruma

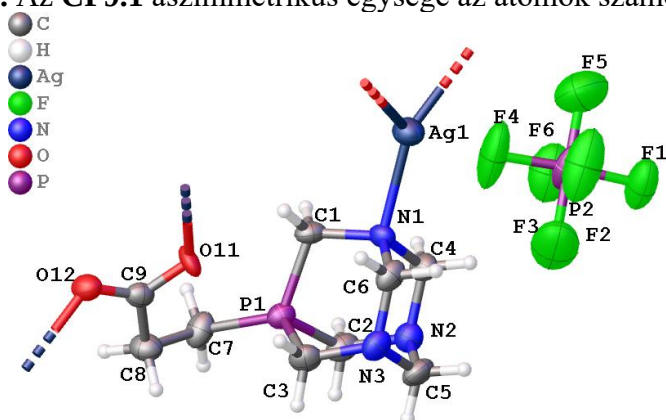


M11 táblázat. A CP1- CP3 röntgenkristallográfiai adatai

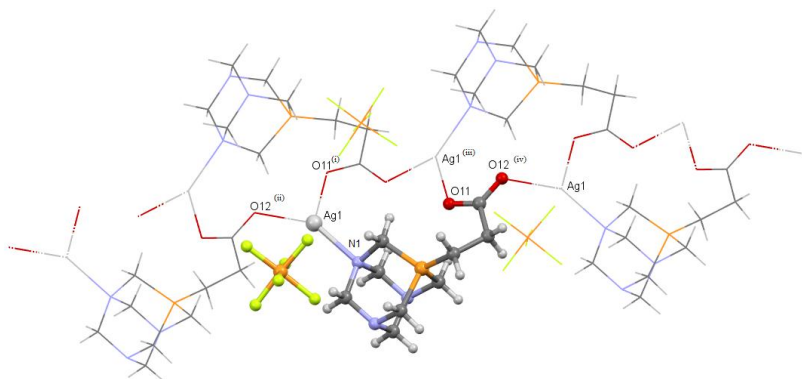
	CP1	CP2	CP3
Empirical formula	C ₆ H ₁₄ AgN ₃ OP, BF ₄	C ₆ H ₁₄ AgN ₃ OP, PF ₆	C ₆ H ₁₄ AgClN ₃ O ₅ P
Formula weight	369.85	428.01	382.49
Crystal size [mm]	0.114 × 0.092 × 0.066	0.254 × 0.111 × 0.094	0.557 × 0.457 × 0.381
<i>T</i> [K]	150.15	300.74	
λ [Å]	Mo-K α , 0.71073	Mo-K α , 0.71073	150.15
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	<i>Pbca</i> (No. 61)	<i>Pbca</i> (No. 61)	<i>Pbca</i> (No. 61)
Crystal habit	colourless, prism	colourless, prism	colourless, prism
<i>a</i> [Å]	11.6518(6)	17.3712(9)	11.6820(15)
<i>b</i> [Å]	11.6148(7)	12.4564(6)	11.6860(15)
<i>c</i> [Å]	16.7777(11)	11.7112(6)	16.938(2)
α [°]	90	90	90
β [°]			
γ [°]			
<i>V</i> [Å ³]	2270.6(2)	2534.1(2)	2312.3(5)
<i>Z</i>	8	8	8
<i>D</i> _{calcd} [Mg m ⁻³]	2.164	2.244	2.197
μ [mm ⁻¹]	1.956	1.912	2.127
2 θ range [°]	2.758 – 26.422	2.345 – 26.378	5.942 – 52.91
Index ranges	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 –14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 –20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	–21 ≤ <i>h</i> ≤ 20 –15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 –14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, –14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, –21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Total reflns.	88326	20624	36071
Unique reflns.	2339 [<i>R</i> _{int} =0.0565]	2597 [<i>R</i> _{int} =0.0425]	2381 [<i>R</i> _{int} = 0.0642]
Data/restraints/ parameters	2339/0/155	2597/57/173	2381/0/154
Final <i>R</i> indices [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]	0.0437	0.0825	0.0607
<i>R</i> indices (all data, <i>wR</i> (<i>F</i> ²))	0.0484	0.902	0.0694
Goodness of fit (<i>GOF</i>) on <i>F</i> ²	1.278	1.195	1.192
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ [eÅ ⁻³]	1.002/–0.950	1.878/–1.219	1.35/–1.31

M12a táblázat. A CP9.1–CP9.4 röntgenkristallográfiai adatai				
	CP9.1	CP9.2	CP9.3	CP9.4
Empirical formula	C ₉ H ₁₆ AgN ₃ O ₃ P, PF ₆	C ₁₆ H ₂₃ AgN ₃ O ₃ PS, H ₂ O	C ₉ H ₁₆ AgN ₃ O ₃ P, CF ₃ SO ₃	C ₉ H ₁₆ AgN ₃ O ₈ P
Formula weight	482.06	526.29	486.16	568.98
Crystal size [mm]	0.24 × 0.3 × 0.35	0.02 × 0.15 × 0.30	0.08 × 0.10 × 0.40	0.12 × 0.20 × 0.35
T [K]	293(2)	293	293	298
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ /n	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	C2/c
Crystal habit	colourless, block	colourless	colourless, block	colourless, prism
a [Å]	9.267(4)	17.6574(6)	9.3209(1)	17.451(5)
b [Å]	11.818(2)	6.4618(2)	12.2181(2)	7.268(5)
c [Å]	13.543(3)	17.1100(5)	13.9406(2)	24.390(5)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	90	92.250(2)	90	104.400(5)
γ [°]	90	90	90	90
V [Å ³]	1483.2(8)	1950.72(11)	1587.61(4)	2996(2)
Z	4	4	4	8
D _{calcd} [g cm ⁻³]	2.159	1.792	2.034	2.523
μ [mm ⁻¹]	1.652	1.262	1.563	2.777
2θ range [°]	5.326 – 52.046	6.6 – 59.3	5.498 to 59.35	5.182 – 50.996
Index ranges	0 ≤ h ≤ 11 –14 ≤ k ≤ 3 –16 ≤ l ≤ 16	–22 ≤ h ≤ 22, –8 ≤ k ≤ 8, –22 ≤ l ≤ 18	–12 ≤ h ≤ 12, –16 ≤ k ≤ 16, –17 ≤ l ≤ 19	–5 ≤ h ≤ 20, 0 ≤ k ≤ 8, –29 ≤ l ≤ 28
Total reflns.	3281	16340	55412	3073
Unique reflns.	2904 [R _{int} = 0.0275]	4847 [R _{int} = 0.0357]	4324 [R _{int} = 0.0540]	2773 [R _{int} = 0.0176]
Data/restraints/parameters	2904/0/208	4847/0/257	4324/0/217	2773/210/229
Final R indices [F ² > 2σ(F ²)]	0.0620	0.0374	0.0495	0.0622
R indices (all data, wR(F ²))	0.2010	0.0827	0.0626	0.1925
Goodness of fit (GOF) on F ²	1.15	1.06	1.012	1.154
Δρ _{max} /Δρ _{min} [eÅ ⁻³]	1.79/–3.18	0.68/–0.75	1.52/–1.04	1.37/–1.77

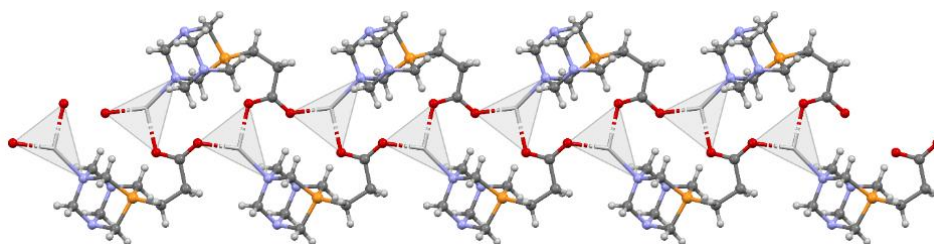
M12b ábra. Az CP9.1 aszimmetrikus egysége az atomok számozásával



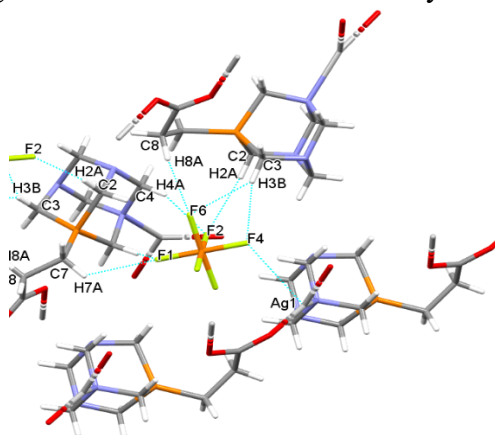
M12c ábra. A CP9.1 részleges csomagolási diagramja. A vegyület elemi celláját „ball and stick” módon ábrázolom



M12d ábra. A CP9.1-ben megfigyelhető láncpolimer



M12e ábra: Gyenge kölcsönhatások a **CP9.1** kristályában

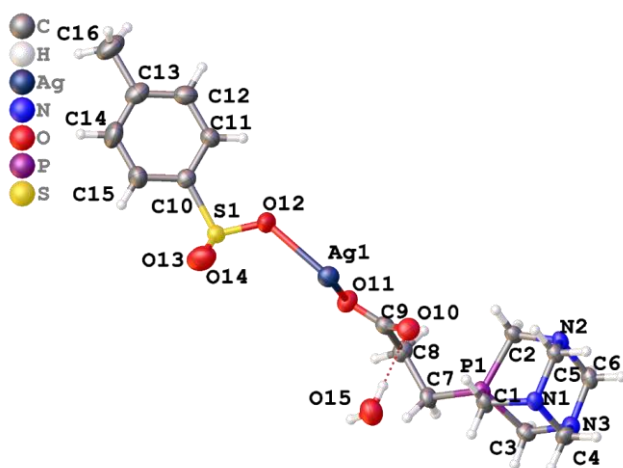


M12f táblázat: A **CP9.1**-ben található hidrogénkötések

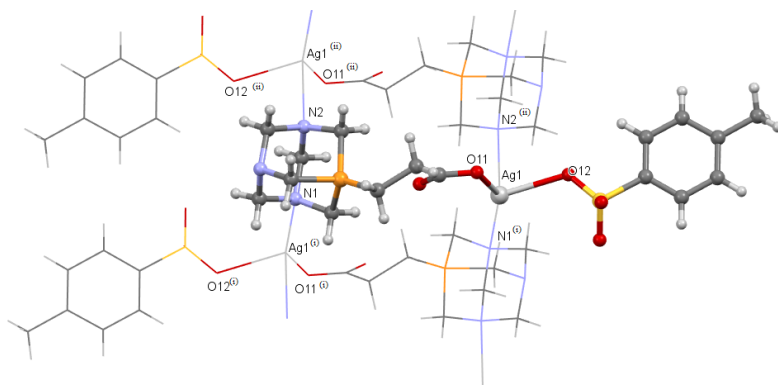
<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> —H··· <i>A</i>
C1 – H1A ... F1 ⁽ⁱ⁾	0.9700	2.5400	3.293(18)	134.00
C1 – H1B ... O11	0.9700	2.2400	2.812(15)	116.00
C1 – H1B ... O12 ⁽ⁱⁱ⁾	0.9700	2.4700	3.290(15)	143.00
C2 – H2A ... F2 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.9700	2.5100	3.47(2)	172.00
C3 – H3A ... O11	0.9700	2.5500	3.043(17)	112.00
C3 – H3B ... F4 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.9700	2.5500	3.43(2)	151.00
C3 – H3B ... F6 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.9700	2.5400	3.34(2)	140.00
C4 – H4A ... F2 ⁽ⁱ⁾	0.9700	2.5400	3.46(2)	159.00
C6 – H6B ... O12 ⁽ⁱⁱ⁾	0.9700	2.4600	3.293(17)	144.00
C7 – H7A ... F1 ⁽ⁱ⁾	0.9700	2.5300	3.16(2)	122.00
C8 – H8A ... F6 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.9700	2.5200	3.27(2)	134.00

[Symmetry codes: (i) 1/2–*x*, 1–*y*, 1/2+*z* (ii) 1/2+*x*, 3/2–*y*, 2–*z* (iii) –1–*x*, –1/2+*y*, 3/2–*z*]

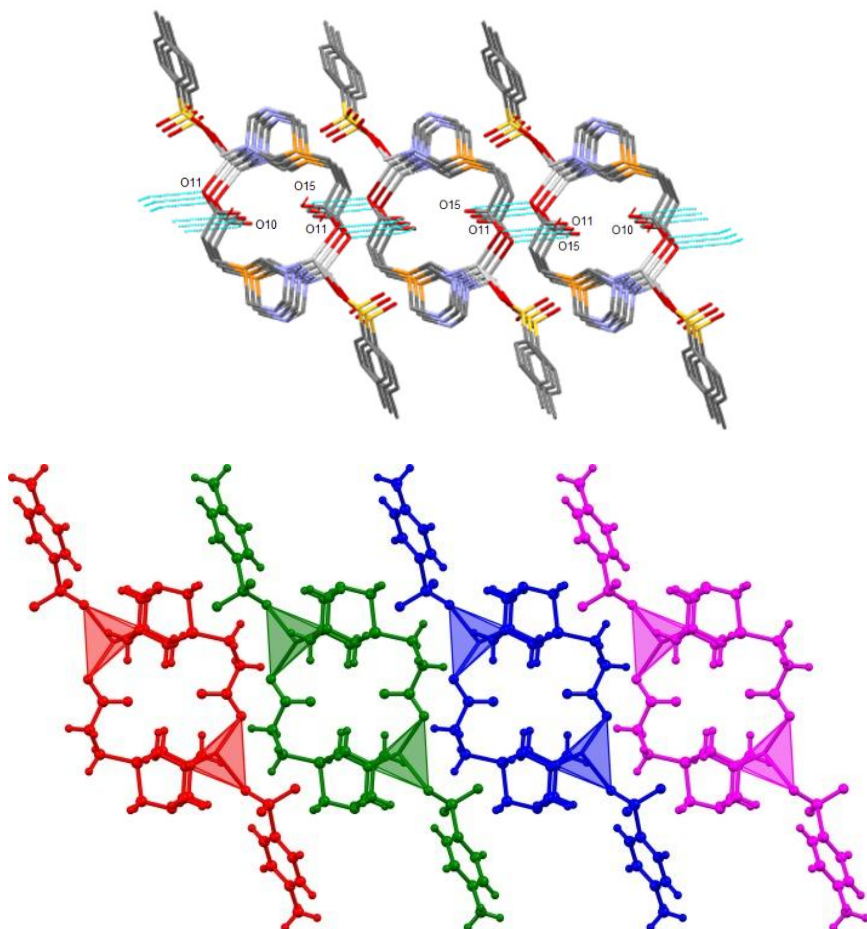
M13a ábra. A CP9.2 asszimmetrikus egysége az atomok számozásával



M13b ábra. A CP9.2 vegyület Ag-ionjának koordinációs környezete. A vegyület elemi celláját „ball and stick” módon ábrázolom

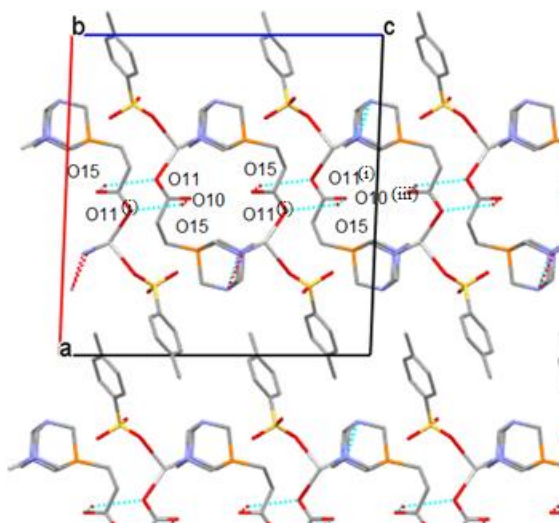


M13c ábra. A CP9.2 vegyületben kialakuló csőszerű architektúrák

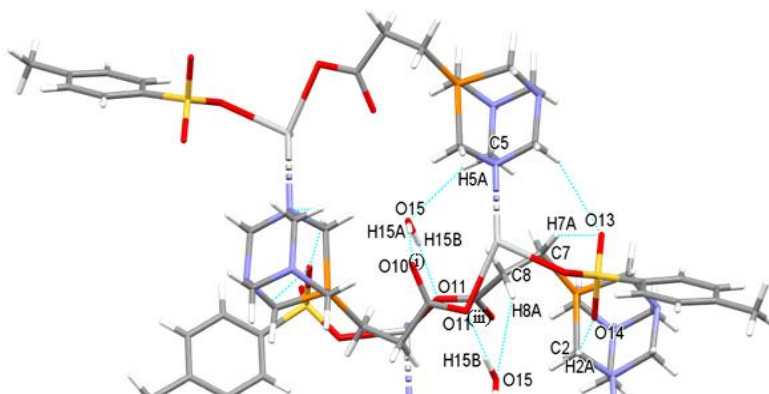


M13d ábra: Hidrogénkötések a **CP9.2-es** vegyületben

Válogatott kötéstávolságok (Å) O15–H15A...O10 =2.832(4), O15–H15B...O11=2.864(3),



M13e ábra: Gyenge kölcsönhatások a **CP9.2** kristályában

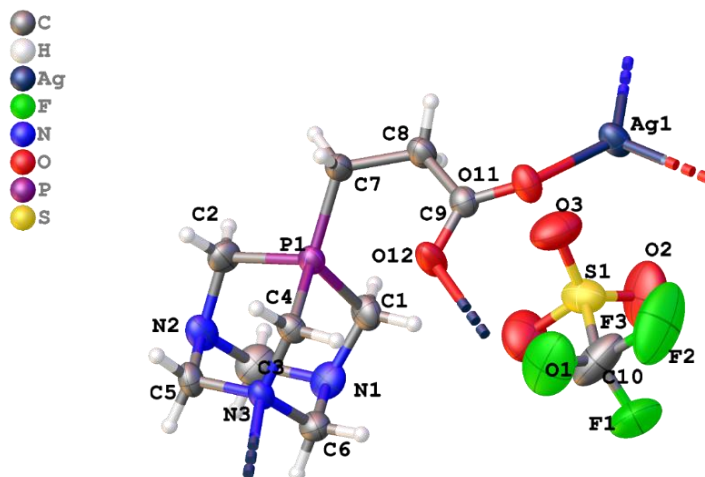


M13f táblázat. A **CP9.2** vegyületben található hidrogénkötések a gyenge kölcsönhatásokkal együtt

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O15 – H15A ... O10	0.8500	1.9900	2.832(4)	170.00
O15 – H15B ... O11 ⁽ⁱ⁾	0.8500	2.0200	2.864(3)	172.00
C1 – H1A ... O10	0.9700	2.5000	3.090(4)	119.00
C2 – H2A ... O14 ⁽ⁱ⁾	0.9700	2.2900	3.169(4)	151.00
C5 – H5A ... O15 ⁽ⁱⁱ⁾	0.9700	2.4200	3.342(4)	158.00
C6 – H6B ... O12 ⁽ⁱⁱ⁾	0.9700	2.4200	3.184(4)	135.00
C7 – H7A ... O13 ⁽ⁱ⁾	0.9700	2.5600	3.421(4)	148.00
C8 – H8A ... O15 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.9700	2.5600	3.324(4)	135.00
C11 – H11 ... O12	0.9300	2.5100	2.896(4)	105.00

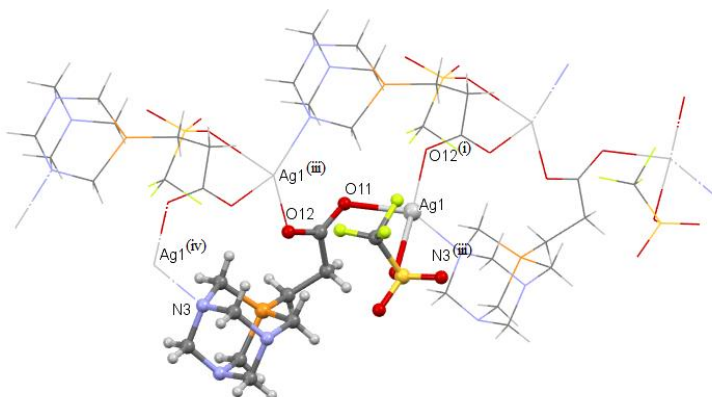
[Symmetry codes: (i) 1-x,-1/2+y,3/2-z (ii) 1-x,1-y,1-z (iii) x,1+y,z

M14a ábra. A CP9.3 aszimmetrikus egysége az atomok számozásával



M14b ábra: A CP9.2 vegyület Ag-ionjának koordinációs környezete.

A vegyület elemi celláját „ball and stick” módon ábrázolom.

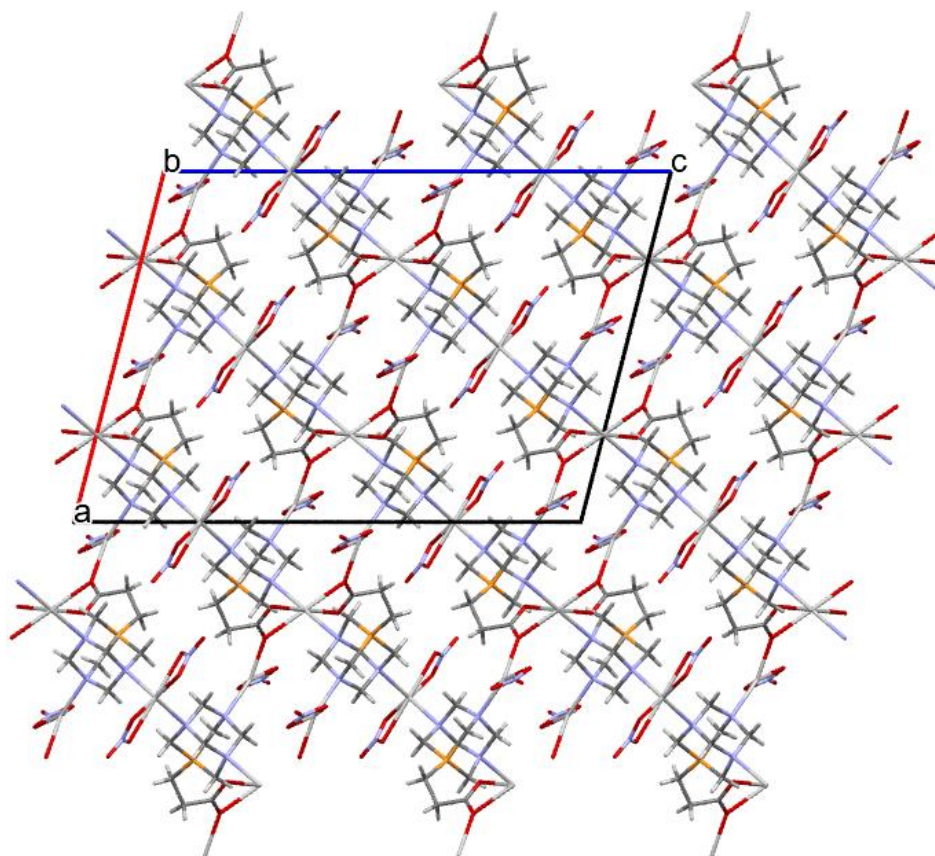


M14c. táblázat. A CP9.3 vegyületben található hidrogén kötések, a gyenge C-H...O kölcsönhatásokat együtt

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C1 – H1A ... F3 ⁽ⁱ⁾	0.9700	2.4000	3.337(14)	161.00
C2 – H2B ... O2 ⁽ⁱⁱ⁾	0.9700	2.4000	3.355(14)	167.00
C3 – H3A ... O12	0.9700	2.2800	2.865(8)	118.00
C3 – H3A ... O11 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.9700	2.4800	3.341(10)	148.00
C3 – H3B ... O1 ^(iv)	0.9700	2.3200	3.104(12)	137.00
C7 – H7B ... O1 ^(iv)	0.9700	2.5500	3.224(13)	127.00

[Symmetry codes: (i) $1-x, 1/2+y, 1/2-z$ (ii) $1+x, y, z$ (iii) $-1/2+x, 1/2-y, 1-z$ (iv) $1/2-x, 1-y, 1/2+z$]

M15 ábra: A CP9.4 csomagolási diagramja a „c” irányban



M16: NMR diffúziometria(PGSE NMR)

Az NMR diffúziós kísérleteket egy bipoláris gradienssel kiegészített stimulált echo impulzusszekvenciával végeztük az örvényáramok (eddy currents) hatásának minimalizálása végett (LEDBPGP2S) 298 ± 0.2 K hőmérsékleten. A hőmérséklet stabilizálásáért egy Bruker BSCU 05 hűtőegység volt felelős. A D_2O és a vizsgált „Ag-foszfóniumsó” diffúziója vizsgálható volt ugyanazon paraméterek mellett. A diffúzióidő (Δ) 30 ms a gradiens impulzus hossza (δ) pedig 6 ms volt. A gradiens térerősség értékét (G) 2–95% tartományban változtattuk négyzetes léptékkel. A maximális térgradiens értéke közelítőleg 50 G cm^{-1} . A mérési pontokat a következő egyenlettel (jelintenzitás csökkenést leíró egyenlet) illesztettük:

$$I = I(0) \times \exp(-G^2 \gamma^2 \Delta^2 D (\Delta - \delta / 3))$$

I és $I(0)$ az integrál az adott pontban és a kezdeti integrál

G: gradiens impulzus erőssége [T/m]

γ : giromágneses hányados [MHz/T]

Δ : diffúzió idő [s]

D: Diffúziós együttható [m^2/s]

δ : gradiens impulzus hossza [s]

A kísérletek 32 pontból álltak, a kapott spektrumsorozatot MestreNova © 14.1.1 szoftver segítségével dolgoztuk fel. A térgradiens kalibrációs állandóját változatlanul hagytuk a kiértékelés során. Ugyanezzel az állandóval tiszta D_2O -t mérve az irodalmi értékkel egyező diffúziós együtthatót határoztunk meg. Így a D , diffúziós állandó meghatározható, majd az Einstein–Stokes formulát használva kiszámolhatjuk a hidrodinamikai sugarat (R_D), ahol k_B a Boltzmann állandó, T a hőmérséklet és a η pedig a híg oldat viszkozitása. Az átmérőt úgy kapjuk, hogy az R_D -t kettővel megszorozzuk

$$D_{meas} = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_D}$$

M16 táblázat Az **9**-es foszfóniumsó és az Ag-ionokkal képzett **CP9.1-3** koordinációs polimerek vizes oldataiban mért diffúziós állandók és hidrodinamikai átmérők

	Diff. együttható (m ² /s)		hidrodinamikai átmérő (nm)
	D ₂ O	részecske	
9	1,62x10 ⁻⁹	5,22x10 ⁻¹⁰	0,762±0,002
CP9.1	1,88x10 ⁻⁹	5,53x10 ⁻¹⁰	0,719
CP9.2	1,89x10 ⁻⁹	5,51x10 ⁻¹⁰	0,722 ±0,002
CP9.3	1,91x10 ⁻⁹	5,57x10 ⁻¹⁰	0,714

- [M16] a, R. Kimmich, NMR-Tomography, Diffusometry, Relaxometry, 1998, Springer, Berlin
- b, I. Ardelean, R. Kimmich, Principles and unconventional aspects of NMR diffusometry, in Annual Reports on NMR Spectroscopy **2003**, 49, 43–115. doi:S0066-4103(03)49002-9
- c, A. Macchioni, G. Ciancaleoni, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, Determining accurate molecular sizes in solution through NMR diffusion spectroscopy, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37 479–489. doi:10.1039/b615067p
- d, S. Bolaño, G. Ciancaleoni, J. Bravo, L. Gonsalvi, A. Macchioni, M. Peruzzini, PGSE NMR studies on RAPTA derivatives: evidence for the formation of H-Bonded dicationic Species, *Organometallics*, **2008**, 27, 1649–1652. doi:10.1021/om701131s
- e, I. Bányai, M. Kéri, Z. Nagy, M. Berka and L. P. Balogh, Self-diffusion of water and poly(amidoamine) dendrimers in dilute aqueous solutions, *Soft Matter*, **2013**, 9 1645–1655. doi:10.1039/C2SM26726H.
- f, M. Kéri, C. Peng, X. Shi, I. Bányai, NMR characterization of PAMAM_G5.NH₂ entrapped Atomic and molecular assemblies *J. Phys. Chem. B* **2015**, 119, 3312–3319. doi:11910.1021/acs.jpcc.5b00272