

Doktori (PhD) értekezés tézisei

**Az 1,3,5-triaza-7-foszfatriciklo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]dekán  
mechanokémiai átalakításai és Ag(I)-, valamint  
Ru(II)-ionokkal képzett komplexei**

Szolnoki Csenge Tamara

Témavezető: Dr. Udvardy Antal



DEBRECENI EGYETEM

Kémiai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2024

## Rövidítések magyarázata

acetilén-dikarbonsav: but-2-indisav

akrilsav: prop-2-énsav

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

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>: *p*-cimol, 1-izopropil-4-metilbenzol

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

ESI-MS: elektropray ionizációs tömegspektrometria

glutakonsav: pent-2-éndisav

itakonsav: 2-propén-1,2-dikarbonsav

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

NMR: mágneses magrezonancia spektroszkópia

P-(2-karboxietil)-PTA: 7-(2-karboxietil)-1,3,5-triaza-7-foszfoniatriciklo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]-dekán

ppm: parts per million, a kémiai eltolódás mértéke

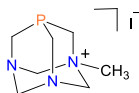
PTA: 1,3,5-triaza-7-foszfatriciklo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]-dekán

rpm: egy percre eső fordulatok száma (rad min<sup>-1</sup>)

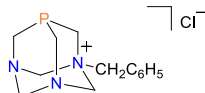
## A tézisben szereplő vegyületek



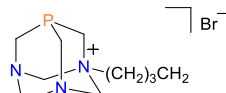
**PTA**



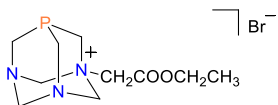
**1**



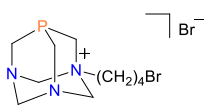
**2**



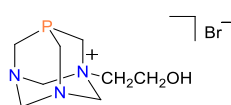
**3**



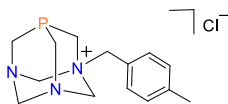
**4**



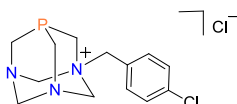
**5**



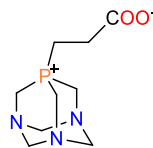
**6**



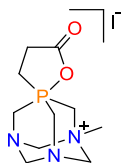
**7**



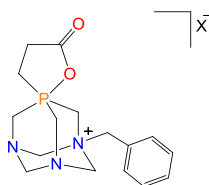
**8**



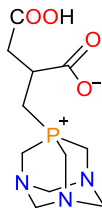
**9**



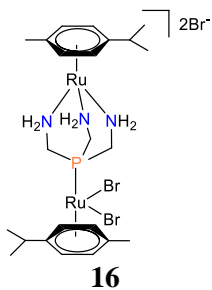
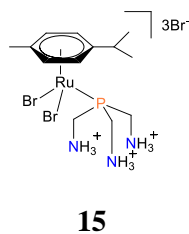
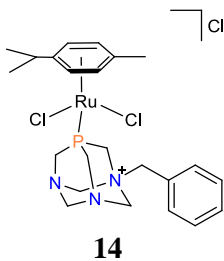
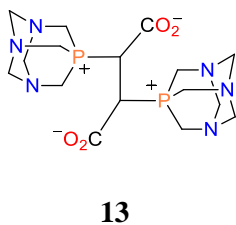
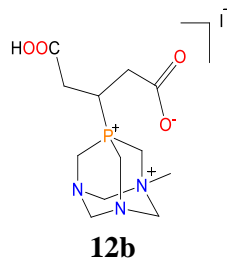
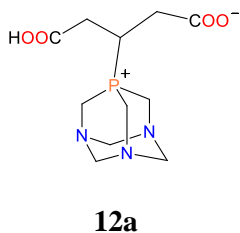
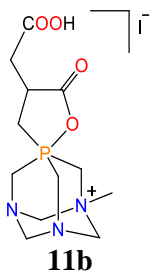
**10a**



**10 b) X=Br;  
c) X= Cl;  
d) X= BPh<sub>4</sub>**



**11a**



## I. Bevezetés és célkitűzés

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. Az ipari folyamatok nagy részét drága, mérgező és gyúlékony szerves oldószerekben hajtják végre. Mi is lehetne annál zöldebb, mintha egyáltalán nem is használunk oldószert a reakciók kivitelezéséhez? Golyósmalomok segítségével lehetőségünk nyílik olyan termékek előállítására, melyek klasszikus oldószeres körülmények között nem képződnek, így új lehetőséget kapunk akár új vegyületsaládok kialakítására.

Doktori értékezésem középpontjában egy triciklusos vízoldható foszfín, az urotropin foszfort tartalmazó analógja, az 1,3,5-triaza-7-foszfatriciklo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]dekán (PTA) oldószentermentes átalakításai állnak. Napjainkban nagy igény mutatkozik új antimikrobiális hatású szerek kifejlesztésére, mivel számos mikroorganizmus ellenálló lett a piacon elérhető antibiotikumokkal szemben. 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.

Ezért 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<sup>3.7</sup>]dekán (PTA):

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

Így mechanokémiai aktiválással állítok elő ismert PTA származékokat, melyeket korábban oldószerben állítottak elő, 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 PTA-származékoknak, vagy magának a PTA-nak és különböző aniont tartalmazó ezüstsók kölcsönhatásában képződő Ag(I)-tartalmú, potenciálisan bioaktív hatású koordinációs polimereit.

## II. Alkalmazott vizsgálati módszerek

A szilárd fázisú reakciókhoz RETSCH PM 100 típusú nagyhatékonyságú bolygóműves golyósmalmot használtam. Néhány esetben „házi készítésű” golyósmalmot alkalmaztam, azaz egy 5 ml-es jól záródó üvegedénybe 2-3 db teflonbevonatú mágneses keverőmagot helyeztem, majd ebben kevertetem a reaktánsokat.

Az oldószeres és az oldószermentes közegben előállított vegyületek képződésének követését, valamint tisztaságának ellenőrzését a legtöbb esetben  $^{31}\text{P}$  NMR spektroszkópiai mérésekkel végeztem.

Az előállított vegyületek szerkezeteinek felderítése érdekében  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$ , és  $^{13}\text{C}$  NMR méréseket végeztem BRUKER DRX 360 spektrométeren, valamint kiegészítettem elemanalízis, tömegspektrometriás, infravörös spektroszkópiás és egykristály röntgenkristallográfiai mérésekkel is.

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

Az ESI-MS spektrumokat Dr. Nagy Cynthia Nóra egyetemi tanársegéd CE-qTOF/MS készülékkal mérte, a Debreceni Egyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén.

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

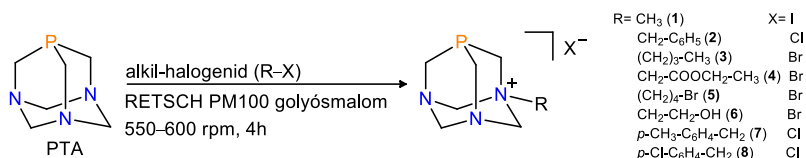
Az előállított vegyületek röntgenkrisztallográfiai adatainak gyűjtését *a)* Bruker D8 VENTURE térdetektoros készülékkel *b)* Bruker-Nonius MACH3 négykörös pontdetektoros diffraktométerrel Dr. Bényei Attila egyetemi docens (Debreceni Egyetem) *c)* SuperNova CCD diffraktométerrel Dr. Kováts Éva tudományos főmunkatárs (HUN-REN Wigner Fizikai Kutatóközpont) végezte el.

### III. Új tudományos eredmények

#### 1. Az *N*-akilezett PTA származékok előállítása mechanokémiai körülmények között bolygóműves golyósmalomban

Kidolgoztam egy környezetbarát, nagy hatékonyságú, zöld szintézismódszert a PTA ismert *N*-alkil származékainak előállítására golyósmalomban.

A PTA-t különböző alkil-halogenidekkel őrltem (1. ábra) RETSCH PM 100 típusú bolygóműves golyósmalomban.



1. ábra. A PTA reakciója különböző alkil-halogenidekkel bolygóműves golyósmalomban

A mechanokémiai úton képződő *N*-alkilezett PTA származékok <sup>31</sup>P NMR kémiai eltolódásai megegyeztek az oldatfázisban előállított vegyületekével.

A mechanokémiai aktiválással végrehajtott reakciók hozamát az 1. táblázatban foglaltam össze, összehasonlításképp az oldószerben végrehajtott, ismert reakciók hozamát is feltüntettem.

A bolygóműves golyósmalomban kiemelkedő hozammal sikerült előállítanom a megfelelő kationos PTA-származékokat, valamint a termékek nem igényelnek további tisztítást.

**1. táblázat.** A PTA *N*-alkilezése különböző reakciókörülmények között

	<b>Hozam szerves oldószerben*</b> (%)	<b>Zöld hozam</b> (%) <sup>b</sup>
<b>1</b>	66	95
<b>2</b>	43	95
<b>3</b>	80	98
<b>4</b>	78	91
<b>5</b>	43 <sup>a</sup>	97
<b>6</b>	66 <sup>a</sup>	91
<b>7</b>	79 <sup>a</sup>	93
<b>8</b>	73 <sup>a</sup>	90

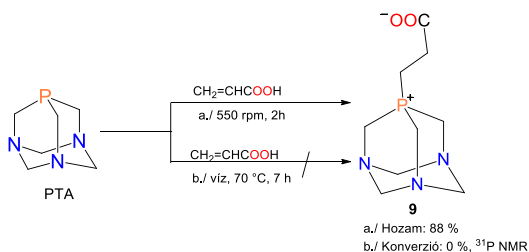
*Körülmények:* bolygóműves golyósmalom, 550-600 rpm, 12 ml-es rozsdamentes acél őrlődény, 6 db ( $\varnothing = 5$  mm) őrlőtest, 4 h, 0,64 mmol PTA (100 mg),  $n_{RX} : n_{PTA} = {}^a2,3-2,5; {}^b1,6-1,9$ , \* irodalmi hozamok

A PTA az 1,4-dibrom-butánnal mind forró acetonban, mind bolygóműves golyósmalomban csak a monoszubsztituált *N*-alkilezett terméket (**6**) képezte.

A mechanokémiai előállítás előnyeit kihasználva fehér mikrokristályos formában állítottam elő a **6** vegyületet, míg oldószeres körülmények között csak olajként izolálható a vegyület.

## 2. A P-(2-karboxietil)-PTA (9) előállítása hagyományos és oldószermentes körülmények között

Bizonyítottam, hogy az ismert P-(2-karboxietil)-PTA (9) előállítható a PTA és az akrilsav golyósmalomban végrehajtott reakciójában, míg hagyományos oldószeres körülmények között nem képződik foszfóniumsó (2. ábra).



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

A P-(2-karboxietil)-PTA (9) golyósmalomban történő előállítása is a mechanokémiai szintézis hatékonyságát támasztja alá.

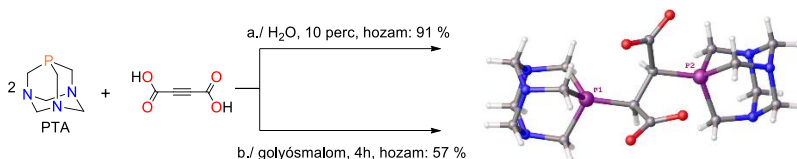
### 3. A PTA és az acetilén-dikarbonsav kölcsönhatásában képződő adduktum (13) előállítása és Ag(I)-tartalmú koordinációs polimere

**3.1.** Elsőként állítottam elő két PTA egységet tartalmazó ikerionos foszfóniumsót (**13**) az acetilén-dikarbonsav és két ekvivalens foszfin

a./ vizes közegű reakciójában,

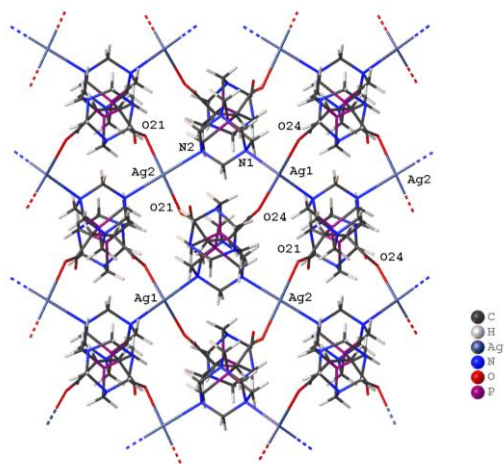
b./ a reaktánsok száraz őrlésével (3. ábra).

A **13**-as foszfóniumsó szerkezetét multinukleáris NMR, ESI-MS spektroszkópiával határoztam meg, tisztaságát égetéses elemvizeléssel bizonyítottam. Az ikerionos vegyület szilárd fázisú szerkezetét is felderítettük (3. ábra).



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

**3.2.** Kétdimenziós önszerveződő koordinációs polimert állítottam elő az ikerionos foszfóniumsó (**13**) vizes oldata és Ag-triflát vizes oldatának kölcsönhatásában. A fényérzékeny koordinációs polimer szerkezetét a 4. ábra mutatja. Legnagyobb igyekezetünk ellenére is nagy szerkezeti hibával tudtuk meghatározni a polimer szerkezetét.



**4. ábra.** Az ikerionos foszfóniumsó (**13**) és  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  reakciójában képződő kétdimenziós koordinációs polimer

Kijelenthető, hogy az új két PTA egységet tartalmazó ikerionos foszfóniumsó szupramolekuláris szintenként alkalmazható –nagyszámú nitrogén és oxigén donoratoma miatt–  $\text{Ag(I)}$ -alapú koordinációs polimerek kialakítására vizes közegben.

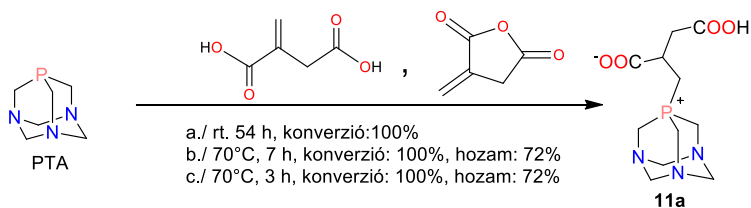
#### **4. A PTA reakciója olefinkarbonsavakkal vízben és oldószermentes közegben**

A Fizikai Kémiai Tanszék munkatársai korábban beszámoltak levegőn stabilis vízdoldható foszfabetainok képződéséről a PTA és olefinkarbonsavak vizes közegű kölcsönhatásában.

#### 4.1. Az itakonsav reakciója PTA-val vizes közegben

Új foszfóniumsót különítettem el PTA és az itakonsav (öt szénatomos olefindikarbonsav, a kettős kötést *exo* helyzetben tartalmazza), illetve gyűrűs itakonsav-anhidrid vizes közegű reakciójában (5. ábra).

Kimutattam, hogy a PTA már szobahőmérsékleten is reagál az itakonsavval és a reakció 54 óra alatt teljesen végbemegy (a). Magasabb hőmérsékleten az itakonsavval 7 óra alatt (b), míg a gyűrűs itakonsav-anhidriddel 3 óra alatt teljes átalakulást tapasztaltam (c).



5. ábra. A 11a vegyület vizes közegű előállítása  
(konverzió: <sup>31</sup>P NMR spektrumaik alapján)

Az olefindikarbonsavak reakciókészségére a PTA-val a következő reaktivitási sorrendet tudtam felállítani irodalmi és saját tapasztalatok alapján: maleinsav >> *itakonsav* > transz-glutakonsav > citrakonsav >> fumársav > mezakonsav.

## 4.2. A PTA reakciója olefin-dikarbonsavakkal oldószermentes körülmények között bolygóműves golyósmalomban

Bizonyítottam, hogy a PTA és olefin-dikarbonsavak (maleinsav, glutakonsav és itakonsav) bolygóműves golyósmalomban való őrlése ugyanazokat a foszfóniumsókat eredményezi, mint a vizes közegű előállítások.

A foszfin és az olefin-dikarbonsavak szilárd fázisú közegben végzett reakciója során már 4 óra alatt 100%-os volt a konverzió (2. táblázat). A maleinsav és az itakonsav PTA-val való őrlése után nagyobb hozamot értem el, mint a foszfóniumsó vízből történő izolálása során. A foszfin és a glutakonsav reakciójában képződött vegyületet vízből tudtam elkülöníteni eredményesebben.

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

Telítetlen karbonsav	Vizes közegű szintézis		Mechanokémiai szintézis	
	Konverzió*, % (Reakcióidő, óra)	Kitermelés (%)	Konverzió*, % (Őrlési idő, óra)	Kitermelés (%)
glutakonsav	100 (3)	87 <sup>c</sup>	100 (4)	74
itakonsav	100 (7)	72 <sup>c</sup>	100 (4)	77
maleinsav	100 (3)	74 <sup>a</sup>	100(4)	91
citrakonsav	40 (48)	40 <sup>b</sup>	5 (8)	nem határoztam meg

*Körülmények:* Vizes közegű szintézis: 1 mmol PTA, 1 mmol telítetlen karbonsav 2,5 ml víz, <sup>a</sup>1 °C 3 h, <sup>b</sup>70 °C, 48 h, <sup>c</sup>70 °C, 3h. Mechanokémiai szintézis RETSCH PM 100 bolygóműves golyósmalommal: 550 rpm, rozsdamentes 12 ml-es őrlőedény, 6–8 db (Ø = 8 mm) csapágygolyó, 4 óra őrlésidő, 1 mmol PTA, 1 mmol karbonsav. <sup>\*31</sup>P NMR spektrumaik alapján.

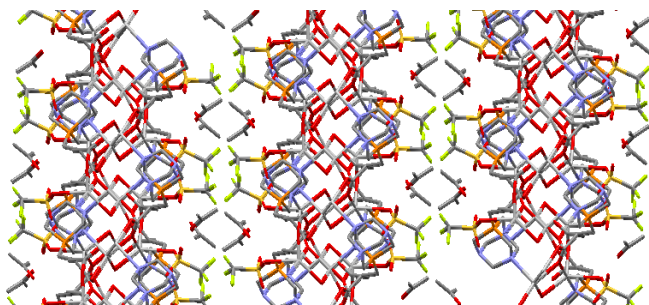
A **11a** foszfóniumsónak meghatároztam a szerkezetét is, amelyben a jelenlévő protonált és deprotonált karboxilát-csoportok, valamint a vízmolekulák erős hidrogénkötéseket alakítanak ki egymással, így alakítva ki a réteges szerkezetet.

### 4.3. A **11a** és $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ reakciója vizes közegben

Új, fényérzékeny kétdimenziós koordinációs polimert, az  $[\text{Ag}_4(\mathbf{11a})_2(2\text{H}_2\text{O})(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{aceton})_2]_n$ -t sikerült előállítanom.

A **11a**-t és az  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ -ot vízben oldottam, majd acetont rétegeztem rá. Két hét után, a fény kizárása mellett többféle termék képződött: pl. kristályosodási készséget nem mutató, fényérzékeny ezüst-tartalmú porállagú vegyület, fém ezüst, valamint kevés fényérzékeny kristály, melynek felderítettük a szerkezetét egykristály röntgendiffrakcióval.

Az  $[\text{Ag}_4(\mathbf{11a})_2(2\text{H}_2\text{O})(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{aceton})_2]_n$  polimer réteges szerkezetű (6. ábra), amelyben  $\text{Ag}\dots\text{Ag}$  kölcsönhatások is jelen vannak.

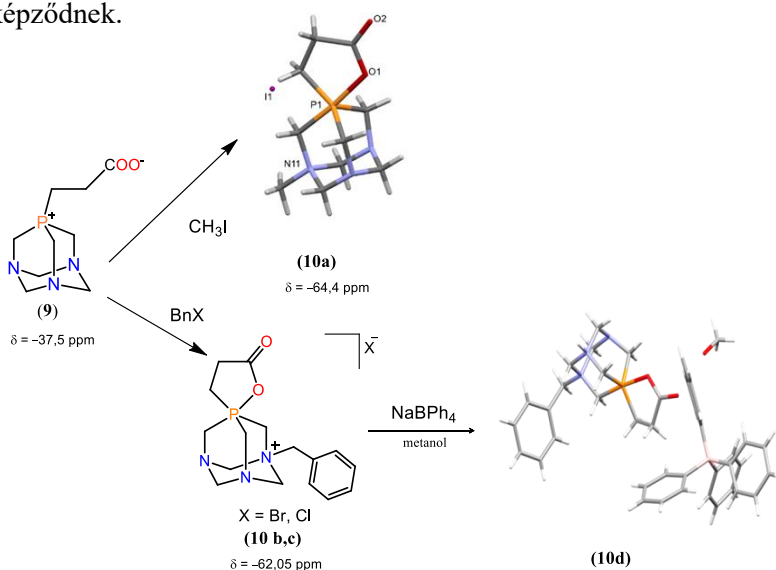


6. ábra. A polimer rétegek a kétdimenziós koordinációs polimerben

## 5. PTA tartalmú P(V)-spirofoszforánok képződése mechanokémiai körülmények között

### 5.1. A P-(2-karboxietil)-PTA (9) N-metilézése és N-benzilezése golyósmalomban

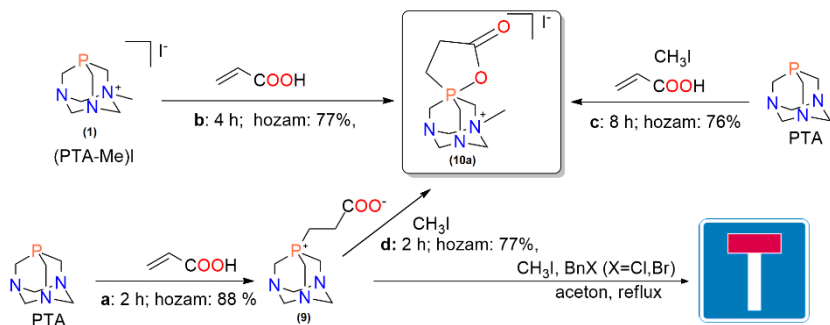
Kimutattam, hogy a P-(2-karboxietil)-PTA (9) egyik nitrogén atomja mechanokémiai reakcióban („házi készítésű”, vagy bolygóműves golyósmalomban) N-metilézhető vagy N-benzilezhető (7. ábra). A golyósmalomban végrehajtott reakciók során P(V)-spirofoszforánok képződnek.



7. ábra. P(V)-spirofoszforánok képzése a P-(2-karboxietil)-PTA-ból

A 10a és a 10d vegyületek szilárdfázisú szerkezete rámutatott arra, hogy a foszfóniumsó nitrogén atomjának módosítása közben

gyűrűzáródás is végbemegy a molekulában. Az ötös gyűrű atomjai egy síkban vannak, és a **10a** vegyületben a metil-csoport is a gyűrű által kifeszített síkba esik.



**8. 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 ( $\varnothing = 8$  mm) csapágygolyó, 1 mmol PTA, 1 mmol akrilsav, 1 mmol metil-jodid.

Termékek azonosítása:  $^{31}\text{P}$  NMR spektroszkópia

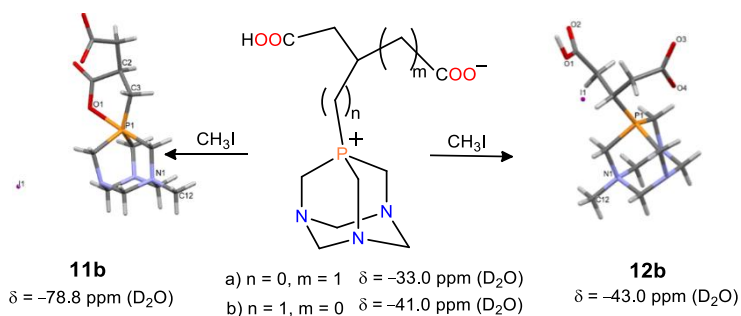
A **10a** vegyület előállítása különböző reakcióutakon (**a-d**) keresztül (**8. ábra**):

- a PTA-t akrilsavval reagáltattam golyósmalomban (**a**), majd ezt örölem metil-jodiddal (**d**) (4 h, hozam: 77%)
- a (PTA-Me)I és az akrilsav őrlésével (**b**), (4 h, hozam: 77 %),
- „one jar” reakció, azaz a PTA, az akrilsav és a metil-jodid őrlésével (**c**) (8 h, hozam: 76%),
- kimutattam, hogy metil-jodiddal, benzil-koriddal vagy bromiddal szerves oldószerben történő forralással nem sikerült P(V)-spirofoszforánt előállítanom.

Mindhárom reakcióúton ugyanazt az egységes szilárd anyagot (8. ábra) állítottam elő, melyek  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumaik alapján egyértelműen azonosak (9).

## 5.2. Telítetlen dikarbonsavak PTA-val képzett adduktumainak (11a, 12a) *N*-metilezése „házi készítésű” golyósmalomban

Megmutattam, hogy a **11a** és a **12a** foszfabetainok is metilezhetőek  $\text{CH}_3\text{I}$ -dal mechanokémiai körülmények között „házi készítésű” golyósmalomban (9. ábra).



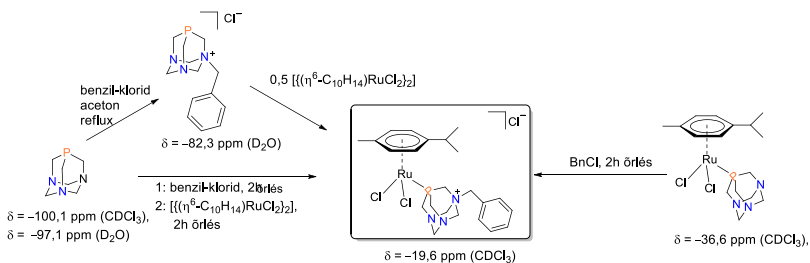
9. ábra. **11b** és **12b** vegyület előállítása

A vegyületek molekulaszervezeteiből megállapítottam, hogy a **11b** esetén gyűrűzáródás is végbement az *N*-metileződéssel együtt, míg a **12b** képződésekor nem ment végbe gyűrűzáródás. Erre a **12b**  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumából is következtettem, ugyanis  $-43 \text{ ppm}$  kémiai eltolódásnál észleltem a szinglett jelet, amely jelentősen különbözik a többi *N*-alkilezett foszfóniumsó kémiai eltolódásától (**10a**, **10c**, **11b**).

## 6. PTA származékokkal képzett félszendvics Ru- komplexek

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

Különböző reakciúton keresztül előállítottam a  $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{PTA-Bn})]\text{Cl}$ -t (14):



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

- a./ a  $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{PTA})]$  benzil-kloriddal való őrlésével, így bizonyítottam, hogy koordinált PTA is benzilezhető mechanokémiai úton (hozam: 66%),
- b./ „one jar” reakció, azaz a foszfint és a benzil-kloridot 2 órán keresztül őrltem, majd hozzáadtam a  $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2]_2$ -t és további 2 órán át őrltem (hozam: 52%) (10. ábra).

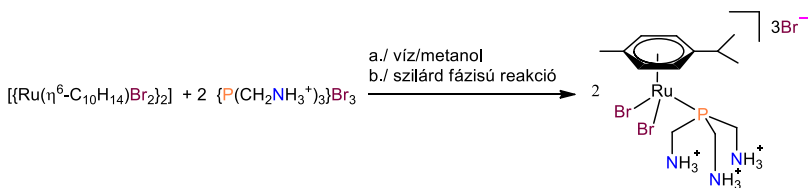
A mechanokémiai úton előállított  $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}_2(\text{PTA-Bn})]\text{Cl}$  komplex azonosságát az irodalmi vegyülettel  $^{31}\text{P}$  NMR spektroszkópiával bizonyítottam.

## 6.2. Trisz-(aminometil)-foszfint tartalmazó új félszendvics Ru(II)-komplexek

Szilárd formában elkülönítettem a  $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuBr}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_3)_3]\text{Br}_3$ -t (**15**) a  $[\{\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{Br}_2\}_2]$  és két ekvivalens  $\{\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_3^+)_3\}\text{Br}_3$

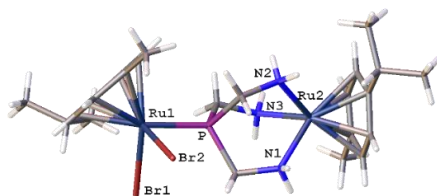
a./ metanol/víz elegyében szobahőmérsékleten, majd az elegy szárazra párlásával,

b./ őrlésével bolygóműves golyósmalomban (11. ábra).



**11. 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 elegy

A mechanokémiai úton előállított  $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuBr}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_3)_3]\text{Br}_3$  vízben történő kristályosítása során átalakult 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**) vegyületté. A kétmagvú komplex szerkezetét (12. ábra) multinukleáris NMR mérésekkel és röntgendiffrakciós módszerekkel bizonyítottunk.



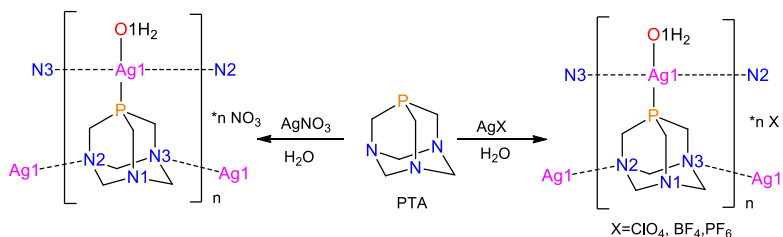
**12. ábra.** A  $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuBr}_2\{\text{P}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_3\}\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]^{2+}$  (16) molekulaszerkezete

A vegyületek (15, 16) szerkezetét multinukleáris NMR spektroszkópiával és HR-ESI-MS módszerrel is bizonyítottam.

## 7. A PTA és a P-(2-karboxietil)-PTA (9) Ag(I)-sókkal képezett koordinációs polimerei

### 7.1. A PTA koordinációs polimerei nem koordinálódó aniont tartalmazó Ag-sókkal

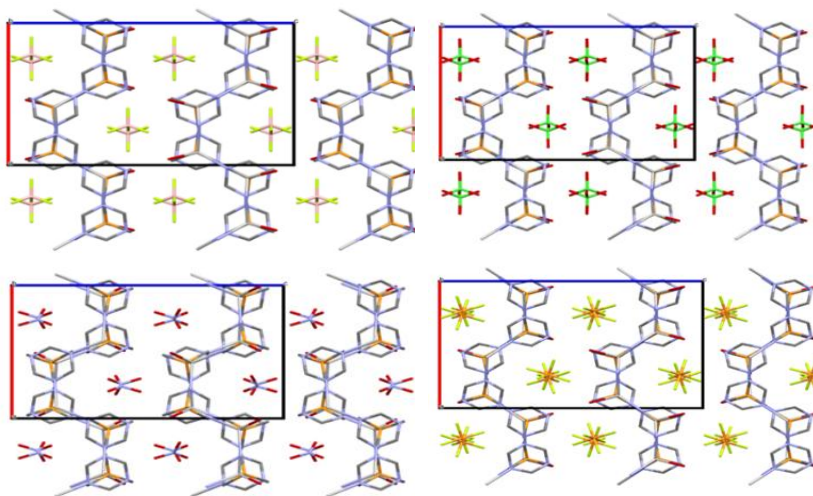
Izostrukturális kristályokat különítettem el a PTA és különböző  $\text{AgX}$ -sók ( $\text{X} = \text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) vizes közegű reakciójában (13. ábra).



**13. ábra.** PTA alapú koordinációs polimerek előállítás

Az általam előállított és az ismert  $[(Ag(\kappa OH_2)(\mu_3\text{-PTA-}\kappa^3P:N:N)]_n(NO_3)_n$  koordinációs polimerek mindegyike az ortorombos kristályosztály  $Pbca$  pontcsoportjába kristályosodnak. A vegyületek elemi celláinak élhosszai hasonlóak. Az elemi cellák térfogata  $BF_4^- < ClO_4^- < NO_3^- < PF_6^-$  irányba kissé változik az aniontól függően.

A  $[(Ag(\kappa OH_2)(\mu_3\text{-PTA-}\kappa^3P:N:N)]_n(X)_n$  ( $X = BF_4^-, ClO_4^-, NO_3^-, PF_6^-$ ) összetételű koordinációs polimerek hosszútávú elrendeződései nagyfokú hasonlóságot mutatnak (14. ábra).



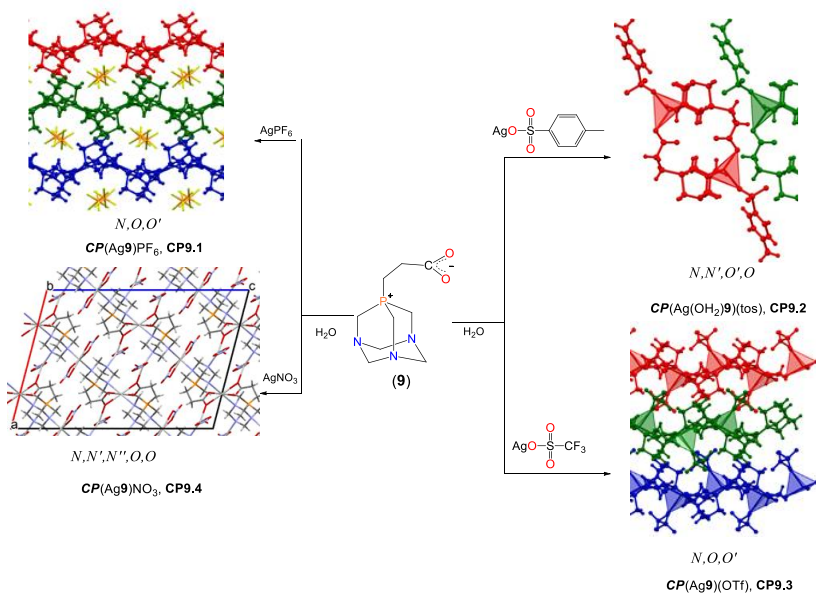
14. ábra. A  $[(Ag(\kappa OH_2)(\mu_3\text{-PTA-}\kappa^3P:N:N)]_n(X)_n$  ( $X = BF_4^-, ClO_4^-, NO_3^-, PF_6^-$ ) izostruktúrális koordinációs polimerek csomagolási diagramja

Az ESI-MS mérések is mutatják, hogy ezek a koordinációs polimerek vízben nem stabilak, disszociáltak.

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

## 7.2. A P-(2-karboxietil)-PTA (9) ezüst(I)-tartalmú koordinációs polimerei

Változatos szerkezetű koordinációs polimereket kristályosítottam a P-(2-karboxietil)-PTA (9) és különböző AgX sók ( $X=PF_6^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $CH_3C_6H_4SO_3^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ) vizes közegű kölcsönhatásában (15. ábra).



15. ábra. A PTA vizes közegű reakciói AgX sókkal ( $X=PF_6^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $CH_3C_6H_4SO_3^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ )

A P-(2-karboxietil)-PTA (9) foszfóniumsó három nitrogén atomot tartalmaz, hasonlóan a PTA-hoz, azonban a foszfor atom helyett karboxilát-csoportot tartalmaz. A változatos donoratomok és az anion tulajdonságaitól függően eltérő koordinációs módokra kell számítani a 9-es foszfóniumsó Ag(I)-tartalmú koordinációs polimereiben.

Egydimenziós, láncszerű, illetve csőszerű koordinációs polimereket kristályosítottam a P-(2-karboxietil)-PTA (9) és AgX (X= PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, tos ) vizes oldatából.

Az AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> és a P-(2-karboxietil)-PTA (9) reakciójában kétdimenziós láncpolimer épült fel.

Háromdimenziós koordinációs polimert kristályosítottam a P-(2-karboxietil)-PTA (9) és AgNO<sub>3</sub> vizes oldatából. A vegyület szilárd fázisú molekulaszervezete alapján a PTA-egység mindhárom nitrogén atomjához egy-egy Ag(I)-ion koordinálódik.

A fényre nem érzékeny koordinációs polimerek összetételét égetéses elemvizsgálattal is alátámasztottam. Diffúziós NMR mérések igazolták, hogy ezek a vegyületek vízben nem őrzik meg polimer szerkezetüket.

## IV. Felhasználási lehetőségek

Az iparban számos olyan eljárást ismerünk, ahol különböző *P*-, *N*-alkilezett ligandumot alkalmaznak pl. átmenetifém-katalizátorokban.

Dolgozatomban bizonyítottam, hogy ezen ligandumok előállítására korszerű, hatékony módszer lehet a golyósmalmok alkalmazása. A mechanokémiai reakciók kiválthatják a nagy mennyiségű mérgező szerves oldószert, így környezetünkre kevésbé károsá téve számos szerves kémiai szintézist.

A golyósmalmok hasznos alapeszközei lehetnek katalitikus reakciók kivitelezésének, ahol a reakcióidőt és a szintézishez szükséges lépések számát csökkenthetjük. Munkánk során bizonyítottuk, hogy nem véletlenül tartják számon a szilárd fázisú reakciókat a „tíz világmegváltó kémiai eljárás” egyikének.

Az új Ag(I)-tartalmú, PTA egységet tartalmazó koordinációs polimerek potenciális antimikrobiális anyagok lehetnek, melyekre már végeztünk előkísérleteket a Debreceni Egyetem Biotechnológiai Intézet Biomérnöki Tanszékének munkatársainak együttműködésével. Az Ag(I)-tartalmú vegyületeket hatékonyan lehetne alkalmazni felület- és ivóvíz fertőtlenítésére.



Nyilvántartási szám: DEENK/289/2024.PL  
Tárgy: PhD Publikációs Lista

Jelölt: Szolnoki Csenge Tamara  
Doktori Iskola: Kémiai Tudományok Doktori Iskola  
MTMT azonosító: 10071797

## A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

### Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (5)

1. **Szolnoki, C. T.**, Gál, G. T., Kováts, É., Papp, G., Horváth, H., Joó, F., Kathó, Á., Udvardy, A.: A double phosphobetaine formed from 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA) with acetylenedicarboxylic acid and its Ag(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)-based coordination polymer.  
*Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 197 (5-6), 561-563, 2021. ISSN: 1042-6507.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/10426507.2021.2008928>  
IF: 1.052
2. **Szolnoki, C. T.**, Papp, G., Horváth, H., Joó, F., Kathó, Á., Udvardy, A.: 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.* 197 (5-6), 568-570, 2021. ISSN: 1042-6507.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/10426507.2021.2014488>  
IF: 1.052
3. Udvardy, A., **Szolnoki, C. T.**, Kováts, É., Nyul, D., Gál, G. T., Papp, G., Joó, F., Kathó, Á.: 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.  
*Inorg. Chim. Acta.* 520, 1-11, 2021. ISSN: 0020-1693.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2021.120299>  
IF: 3.118
4. Udvardy, A., **Szolnoki, C. T.**, Borsi-Gombos, R., Papp, G., Kováts, É., Joó, F., Kathó, Á.: Mechanochemical P-derivatization of 1,3,5-Triaza-7-Phosphaadamantane (PTA) and Silver-Based Coordination Polymers Obtained from the Resulting Phosphobetaines  
*Molecules.* 25 (22), 1-18, 2020. EISSN: 1420-3049.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/molecules25225352>  
IF: 4.411





5. Udvardy, A., **Szolnoki, C. T.**, Joó, F., Kathó, Á.: Solvent-free N-alkylation of 1,3,5-triaza-7-phospha-adamantane (PTA).

*Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 194 (4-6), 469-470, 2019. ISSN: 1042-6507.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/10426507.2018.1539993>

IF: 1.046

**A közlő folyóiratok összesített impakt faktora: 10,679**

**A közlő folyóiratok összesített impakt faktora (az értekezés alapján szolgáló közleményekre): 10,679**

A DEENK a Jelölt által az iDEa Tudóstérbe feltöltött adatok bibliográfiai és tudományometriai ellenőrzését a tudományos adatbázisok és a Journal Citation Reports Impact Factor lista alapján elvégezte.

Debrecen, 2024.05.22.

