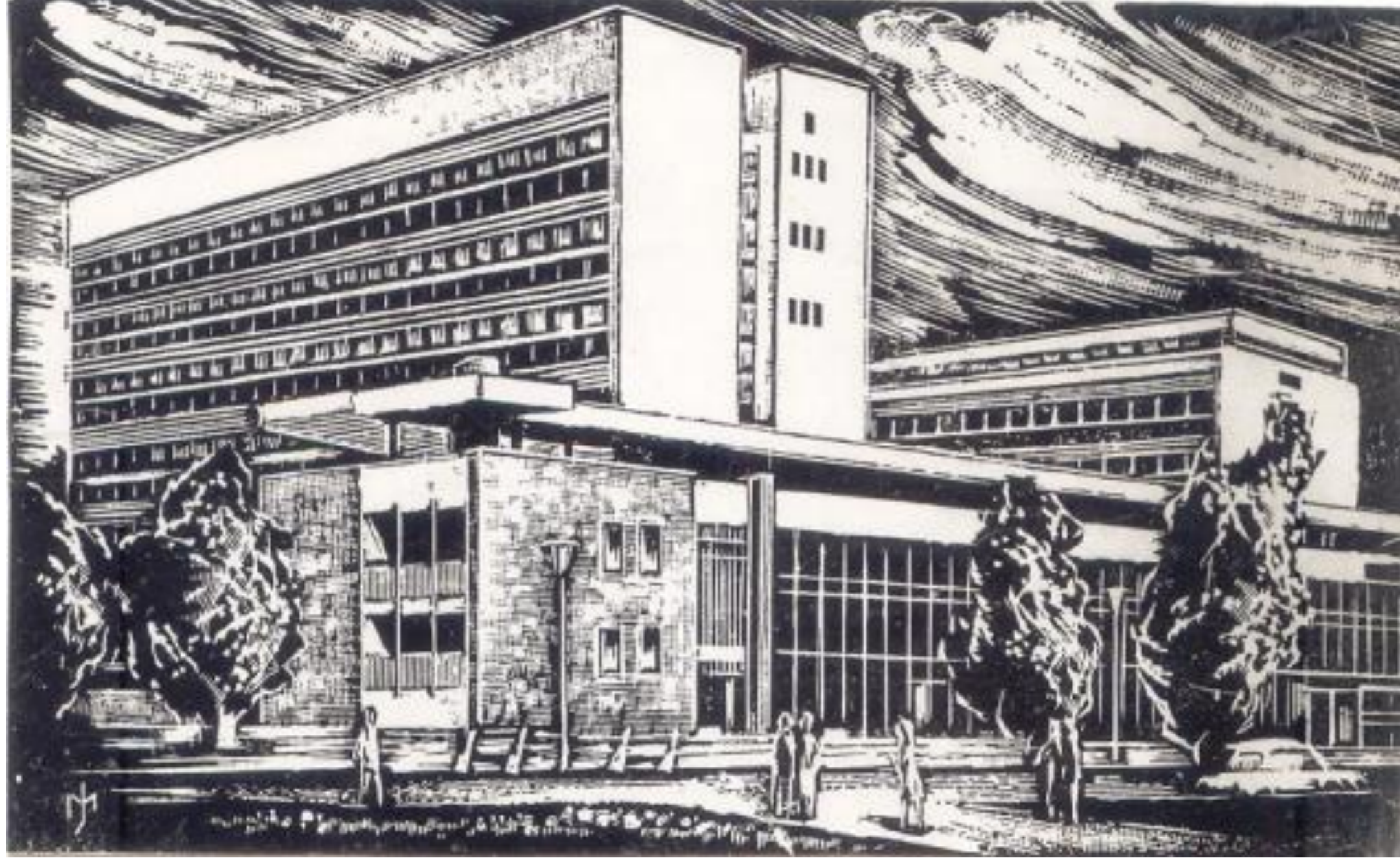


Foszfa-urotropinok ezüst(I)-tartalmú koordinációs polimerei



Dr. UDVARDY Antal, SZOLNOKI Csenge Tamara, Dr. CZÉGÉNI Csilla Enikő, Dr. HORVÁTH Henrietta, Dr. PAPP Gábor
Prof. Dr. JOÓ Ferenc, Dr. KATHÓ Ágnes

Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék,
Pf. 400, H-4002, Hungary. tel.: +3652-512900,
e-mail: kathoagnes@yahoo.com, web: fizkem.unideb.hu

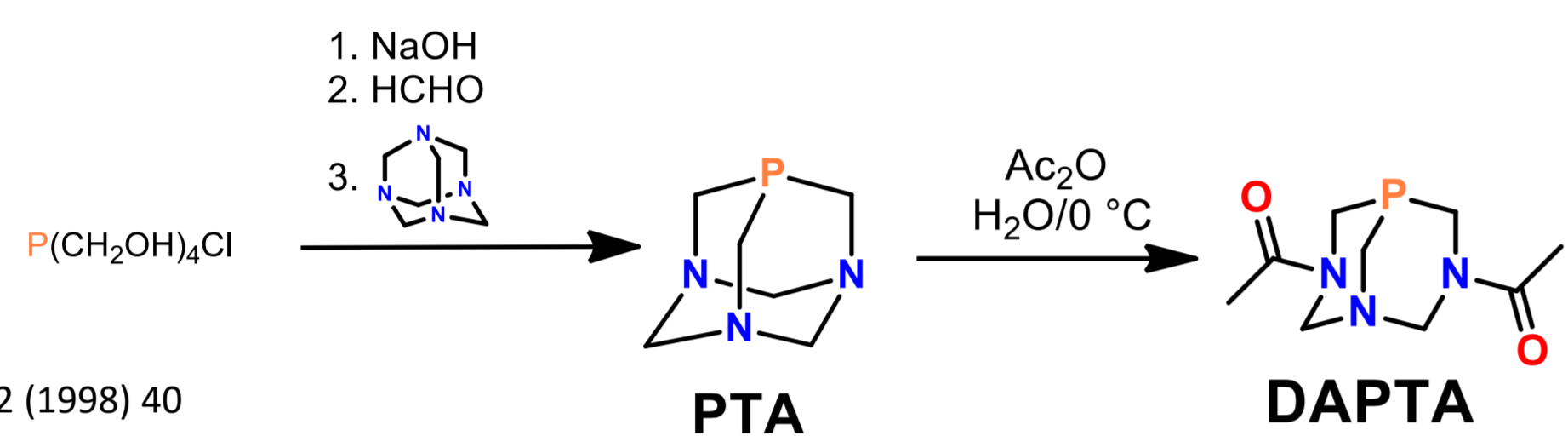
Az urotropin-analóg (egyik N helyett P-t tartalmaz), az 1,3,5-triaza-7-foszfa-adamantán (PTA) több és többféle donoratomja révén képes különböző átmenetifém-ionokhoz kapcsolódni, és ennek eredményeként pl. Ag-nitráttal $[\text{Ag}(\kappa\text{OH}_2)(\mu_3\text{-PTA-}\kappa^3\text{P:N:N})]_n(\text{NO}_3)_n$ kétdimenziós koordinációs képződik [1]. A PTA-nak a telítetlen dikarbonsavakkal képzett P-szubsztituált származékai ugyancsak kétdimenziós hálózatot alakítanak ki AgCF_3SO_3 vizes oldatában, azonban a P-atom szerepét az O-atomok veszik át [2]. Egydimenziós polimert kaptunk azonban akkor, amikor a PTA akrilsavval képzett adduktumát reagáltattuk AgX-sókkal ($\text{X} = \text{PF}_6^-, \text{CF}_3\text{SO}_3^-, \text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3^-$), és az anion változatossága befolyásolta a koordinációban résztvevő N-, illetve O-atomok számát [3].

Célul tűztük ki annak megvizsgálását, hogy a) változik-e a koordinációs mód, ha a PTA-t AgNO_3 helyett más Ag-sókkal reagáltatjuk?

b) a PTA és az ecetsavanhidrid reakciójában keletkező 1,3-diacetil-1,3,7-triaza-5-foszfabicyclo[3.3.1]nonán (DAPTA) [4] milyen polimert képez, ha AgPF_6 vagy AgCF_3SO_3 vizes oldatával reagáltatjuk.

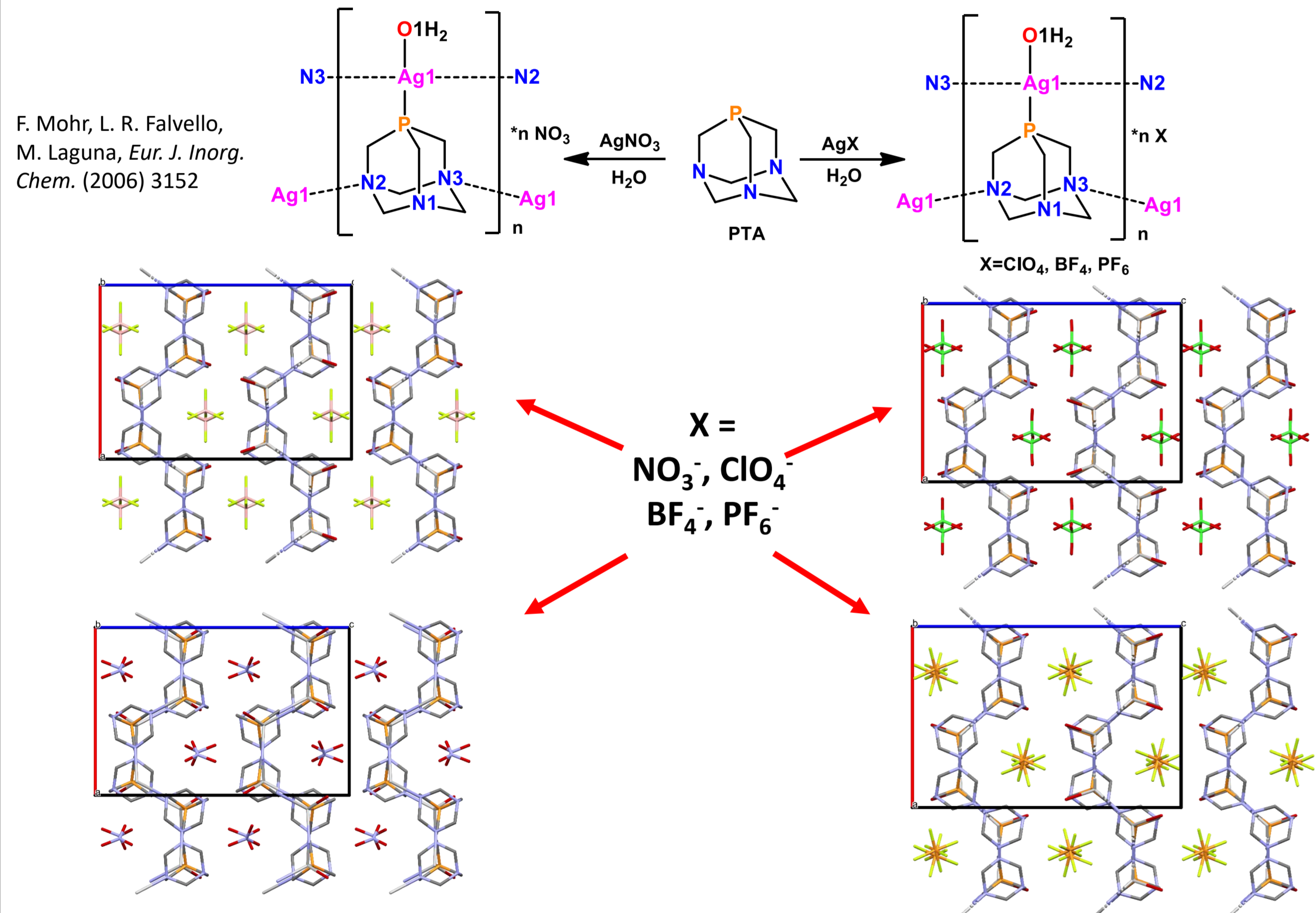
[1] F. Mohr, L.R. Falvello, M. Laguna, *Eur. J. Inorg. Chem.* 16 (2006) 3152 ; [2] A. Udvardy, Cs. T. Szolnoki, R. Gombos, G. Papp, É. Kováts, F. Joó, Á. Kathó, *Molecules* 25 (2020) 5352; [3] A. Udvardy, Cs. T. Szolnoki, É. Kováts, D. Nyul, Gy. T. Gál, G. Papp, F. Joó, Á. Kathó, *Inorg. Chim. Acta* 520 (2021) 120299 [4] D.J. Darensbourg, C.G. Ortiz, J.W. Kamplain, *Organometallics* 23 (2004) 1747

♣ A foszfa-urotropinok előállítása



D.J. Daigle, *Inorg. Synth.* 32 (1998) 40

♣ $[(\text{Ag}(\kappa\text{OH}_2)(\mu_3\text{-PTA-}\kappa^3\text{P:N:N}))_n(\text{X})_n]$ polimer előállítása



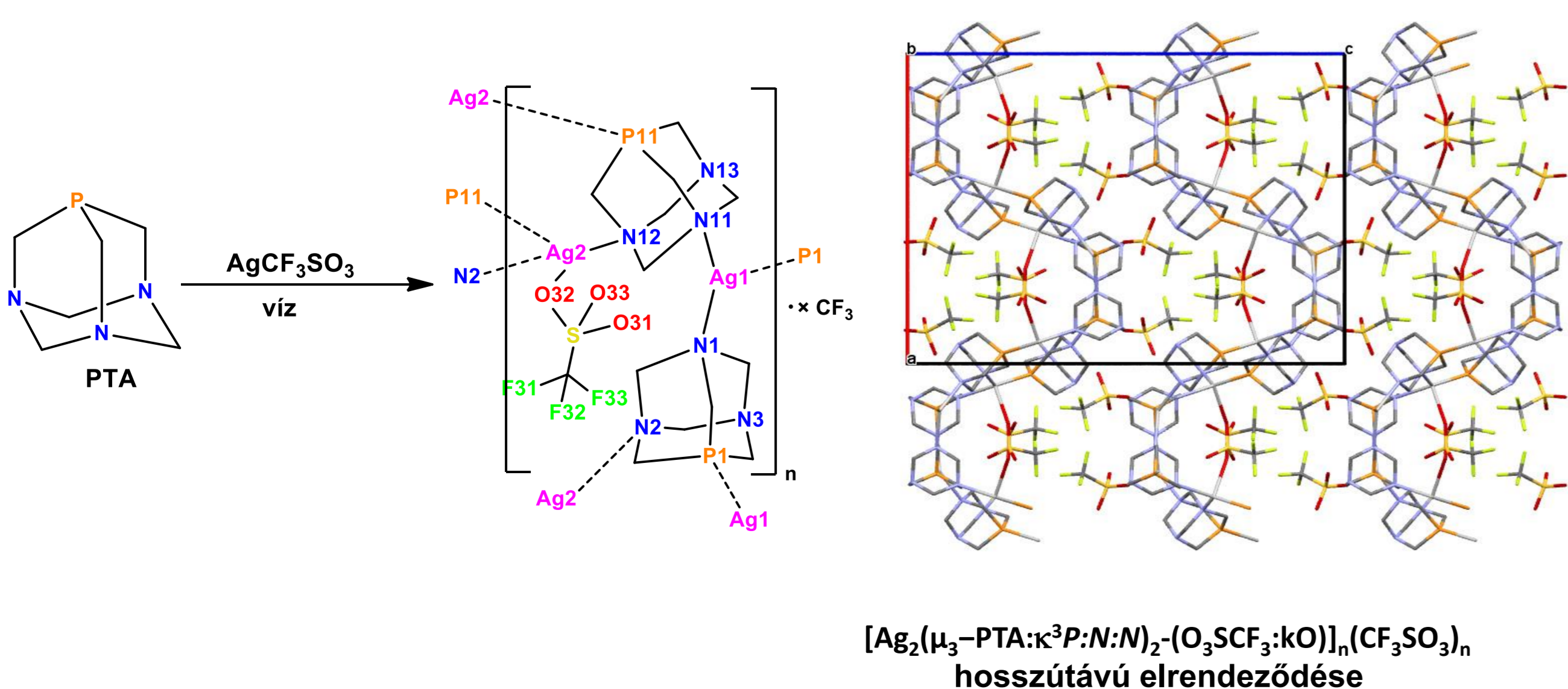
F. Mohr, L. R. Falvello, M. Laguna, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 3152

$[(\text{Ag}(\kappa\text{OH}_2)(\mu_3\text{-PTA-}\kappa^3\text{P:N:N}))_n(\text{X})_n]$ két dimenziós polimerek hosszútávú elrendeződései

A kordinációs polimer elemi celláinak adatai

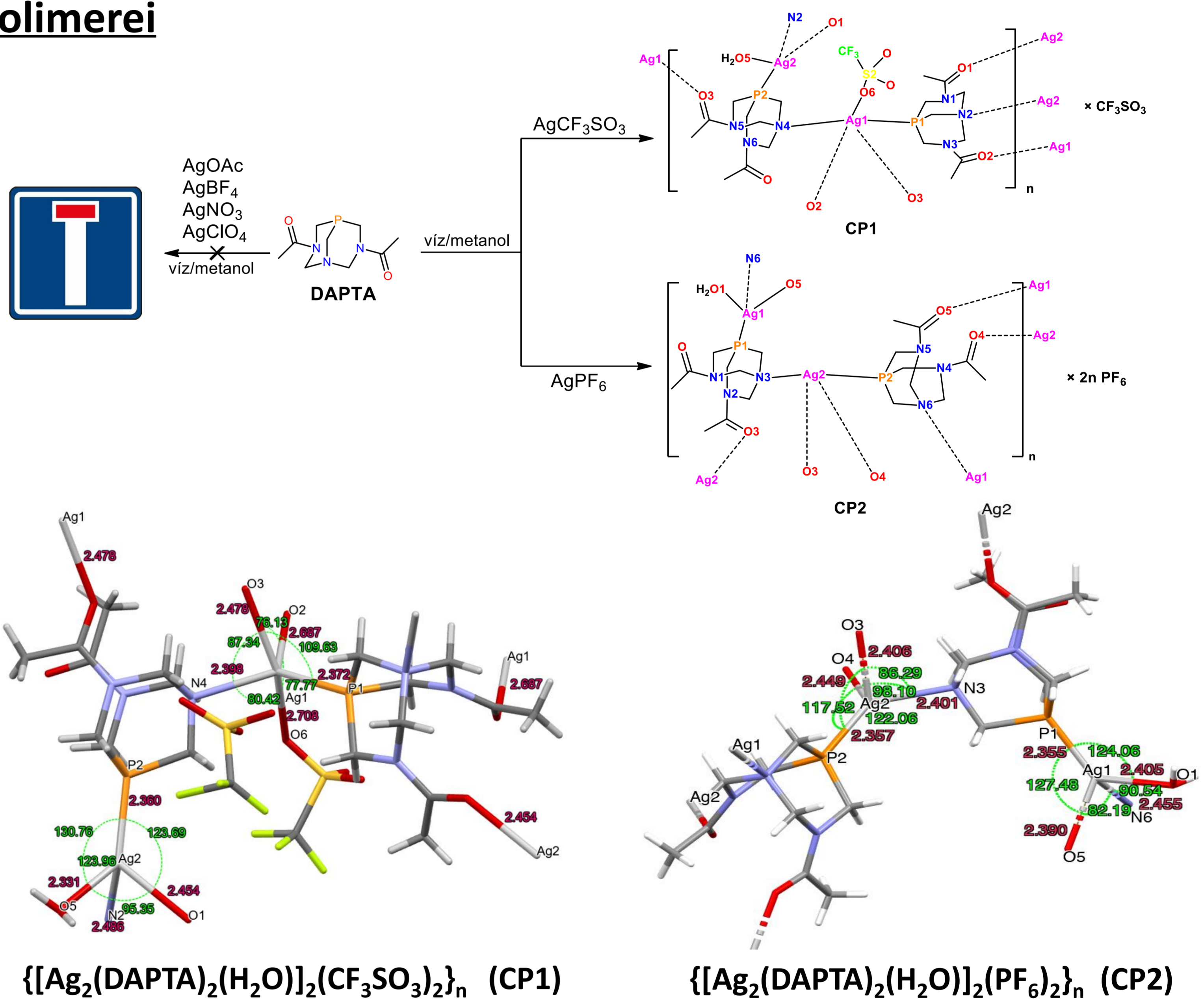
Koordinációs polimer	Tércepcsoport	Cella térfogata(Å ³)	Élek hossza(Å)
$[(\text{Ag}(\kappa\text{OH}_2)(\mu_3\text{-PTA-}\kappa^3\text{P:N:N}))_n(\text{NO}_3)_n]$	Pbca	2151,21(12)	11,1798(4)
			11,3646(3)
			16,9315(6)
$[(\text{Ag}(\kappa\text{OH}_2)(\mu_3\text{-PTA-}\kappa^3\text{P:N:N}))_n(\text{BF}_4)_n]$	Pbca	2270,6(2)	11,6518(6)
			11,6148(7)
			16,7777(11)
$[(\text{Ag}(\kappa\text{OH}_2)(\mu_3\text{-PTA-}\kappa^3\text{P:N:N}))_n(\text{ClO}_4)_n]$	Pbca	2312,3(5)	11,6860(15)
			11,6020(15)
			16,938(2)
$[(\text{Ag}(\kappa\text{OH}_2)(\mu_3\text{-PTA-}\kappa^3\text{P:N:N}))_n(\text{PF}_6)_n]$	Pbca	2534,1(2)	11,7112(6)
			12,4564(6)
			17,3712(9)

♣ $[\text{Ag}_2(\mu_3\text{-PTA-}\kappa^3\text{P:N:N})_2(\text{O}_3\text{SCF}_3\text{:}\kappa\text{O})]_n(\text{CF}_3\text{SO}_3)_n$ előállítása, szerkezete



$[\text{Ag}_2(\mu_3\text{-PTA-}\kappa^3\text{P:N:N})_2(\text{O}_3\text{SCF}_3\text{:}\kappa\text{O})]_n(\text{CF}_3\text{SO}_3)_n$ hosszútávú elrendeződése

♣ A DAPTA AgX sókkal alkotott három dimenziós koordinációs polimerei



♣ Kísérleti módszerek

Az előállítások során nem alkalmaztunk inert atmoszférát. Az ¹H-, ¹³C- és ³¹P-NMR mérésekhez Bruker DRX360 típusú készüléket használtunk.

A szilárd fázisú molekulaszervezeteket Bruker Ventrure D8 diffraktométerrel és az Olex2-be integrált SHELLX programok segítségével határoztuk meg. A kötésszögeket és távolságokat a Platon programmal számoltuk ki.

♣ Összefoglalás:

$[(\text{Ag}(\kappa\text{OH}_2)(\mu_3\text{-PTA-}\kappa^3\text{P:N:N}))_n(\text{X})_n]$ összetételű, 2 dimenziós koordinációs polimeret kristályosítottunk PTA és különböző AgX ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{ClO}_4, \text{PF}_6$) vizes oldataiból. Az ortorombos kristályosztály Pbca tércepcsoportjában kristályosuló vegyületek elemi cellája az anionon kívül egy olyan ezüst-iont tartalmaz, melyhez egy víz és egy P,N,N' koordinációs módú PTA kötődik. Hosszútávú elrendeződésük is hasonló az ismert $[(\text{Ag}(\kappa\text{OH}_2)(\mu_3\text{-PTA-}\kappa^3\text{P:N:N}))_n(\text{NO}_3)_n]$ hálózatáéhoz.

Az Ag-trifláttal képzett $[\text{Ag}_2(\mu_3\text{-PTA-}\kappa^3\text{P:N:N})_2(\text{O}_3\text{SCF}_3\text{:}\kappa\text{O})]_n(\text{CF}_3\text{SO}_3)_n$ azonban különbözik, mert az előbbieknél nagyobb térkitöltésű anion maga is koordinálódik a fémionhoz.

Elsőként állítottunk elő DAPTA tartalmú, 3 dimenziós koordinációs polimeret. Az $[\text{Ag}_2(\text{DAPTA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{CF}_3\text{SO}_3)_n$ és a $[\text{Ag}_2(\text{DAPTA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{PF}_6)_n$ szilárd fázisú szerkezete alapján ezekben a térbeli koordinációs polimerekben a foszfin ligandumok acetyl csoportjai is koordinálnak az ezüst(I)-ionhoz az oxigén atomjaikon keresztül.

♣ Köszönetnyilvánítás:

A kutatás az RRF-2.3.1-21-2022-00009, azonosítószámú, Megújuló Energiák Nemzeti Laboratórium megnevezésű projekt a Széchenyi Terv Plusz program keretében, az Európai Unió Helyreállítási és Ellenállóképességi Eszközének támogatásával valósult meg.