

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

SZOLNOKI Csenge Tamara¹, Dr. KOVÁTS Éva³, NYUL Dávid¹, Dr. PAPP Gábor¹,
Dr. JOÓ Ferenc^{1,2}, Dr. KATHÓ Ágnes¹, Dr. UDVARDY Antal¹

¹Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék, 4032 Debrecen, Egyetem tér 1.

²MTA-DE Redoxi- és Homogén Katalitikus Reakciók Mechanizmusa Kutatócsoport

³Wigner Fizikai Kutatóközpont, Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet, 1121 Budapest Konkoly-Thege Miklós út 29-33.

♣ Bevezetés

A zöld kémia 12 alapelvéből az 5. így szól: „Segédanyagok (oldószerek, elválasztást segítő reagensek stb.) használatát minimalizálni kell, s amennyiben szükséges ilyeneket alkalmazni, akkor azok zöldek legyenek” [1]. Az ipari átalakítások legtöbbször azonban drága, illékony, tűzveszélyes és általában mérgező szerves oldószerekben játszódnak le. Ezek kiváltására egyre gyakrabban alkalmazzák a Földön legnagyobb mennyiségben előforduló, legősbibbi oldószert a vizet.

Lehetőségünk van azonban az oldószert elhagyására is, azaz szilárd fázisú reakciók kivitelezésére pl. golyósmalomban. A mechanokémiai eljárások alkalmazása a IUPAC szerint a 10 leggyorsabb fejlődő és legígéretesebb kutatási területek között szerepel [2].

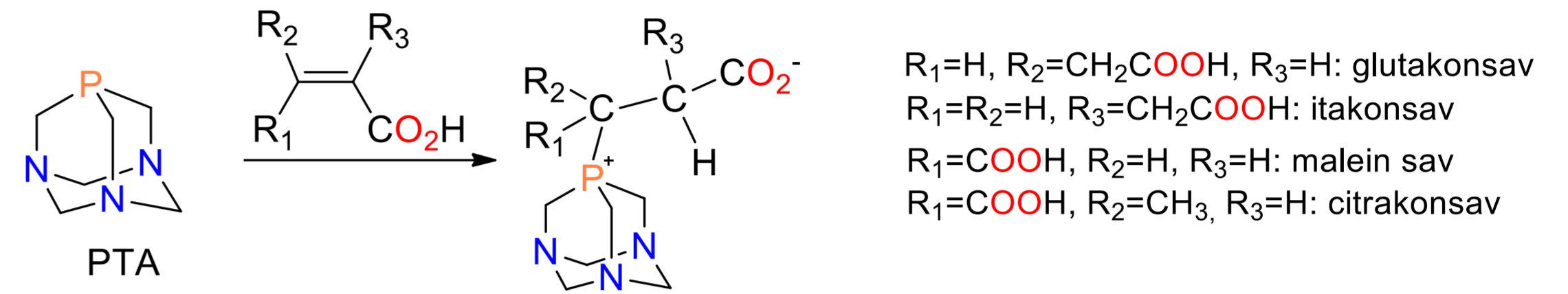
A vizes közegű katalízisben a szulfonált foszfinok mellett egyre gyakrabban alkalmazzák az alifás, triciklusos foszfin, a vízdoldható 1,3,5-triaza-7-foszfa-adamantánt (PTA). Számos olyan származéka ismert, amelyet vagy a N-, vagy a P-atomján történő módosítással állítottak elő, de ezek között alig van olyan, amely vízben képződött.

Korábban beszámoltunk olyan stabilis foszfóniumsókrol is, melyek a PTA és a maleinsav vagy a metil-maleinsav reakciójában képződött vizes közegben [4]. Azonban legjobb tudomásunk szerint a PTA-t még nem reagáltatták telített karbonsavakkal szilárd fázisú körülmények között.

A kialakuló foszfóniumsók építőelemei lehetnek PTA tartalmú koordinációs polimereknek, ugyanis a PTA és P-alkilezett származékai több és többféle donoratomja révén ilyen molekula-hálózatok képzésére is alkalmas.

[1] Anastas, P.T.; Warner, J.C., Green chemistry: theory and practice; Oxford University Press, Oxford, 1998
[2] Comolli-Bell, F. Chem. Int. 2019, 41, 12-17.
[3] Phillips, A.D.; Gonsalvi, L.; Romero, A.; Vizza, F.; Peruzzini, M. Coord. Chem. Rev. 2004, 248, 955-993.
Bravo, J.; Bolaño, S.; Gonsalvi, L.; Peruzzini, M. Coord. Chem. Rev. 2010, 254, 555-607.
Guarnero, A.; Peruzzini, M.; Gonsalvi, L. Coord. Chem. Rev. 2018, 355, 328-361.
[4] Udvardy, A.; Purgel, M.; Szarvas, T.; Joó, F.; Kathó, Á. Struct. Chem. 2015, 26, 1323-1334.

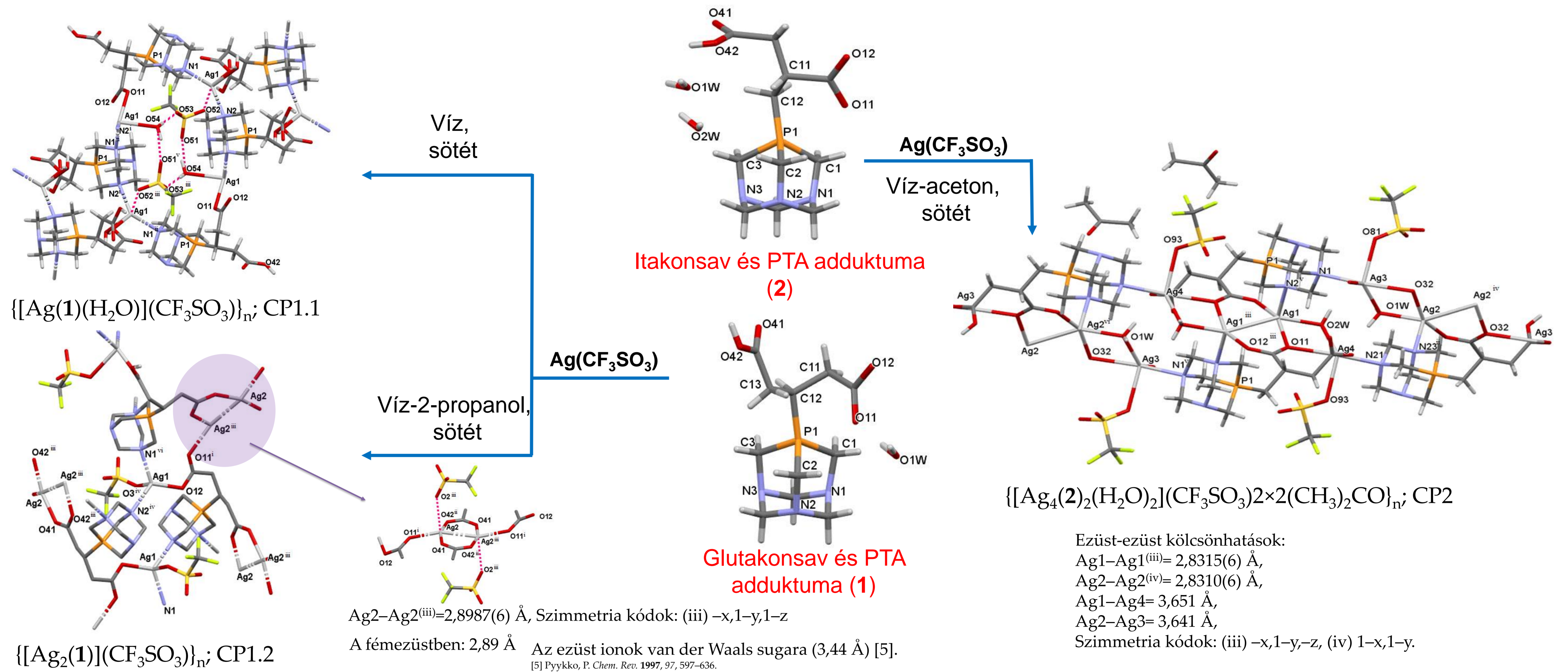
♣ A PTA reakciója telítetlen dikarbonsavakkal vízben és oldószertmentes közegben („zöld szintézis”)



Telítetlen dikarbonsav	Reakció vízben		Reakció golyósmalomban	
	Konverzió, % (reakcióidő, h)	Kitermelés (%)	Konverzió, % (őrlési idő, h)	Kitermelés (%)
glutakonsav (1)	100 (3)	87 ^a	100 (4)	74
itakonsav (2)	100 (2)	71 ^a	100 (4)	77
maleinsav	100 (3)	74 ^b [4]	100(4)	91
citrakonsav	n.a.	40 ^c [4]	5 (8)	n.a.

Reakciókörülmények: Reakció vízben: 1 mmol PTA, 1 mmol telítetlen dikarbonsav, 2,5 ml víz; *70 °C, 3h; ^b70 °C, 48 h; Szilárd fázisú reakció: 1 mmol PTA, 1 mmol telítetlen dikarbonsav; 12,5 ml őrlőedény, 8 rozsdamentes acél golyók Ø 8 mm, 550 rpm, 4 h, 80 ciklus (2 perc őrlés + 1 perc hűlés). A konverzió értékeket ³¹P NMR spektrumuk alapján számoltuk.

♣ Az ezüst(I)-tartalmú koordinációs polimerek előállítása vizes közegben



♣ Disszociálnak-e a koordinációs polimerek vízben?

(PGSE-NMR vizsgálatok)

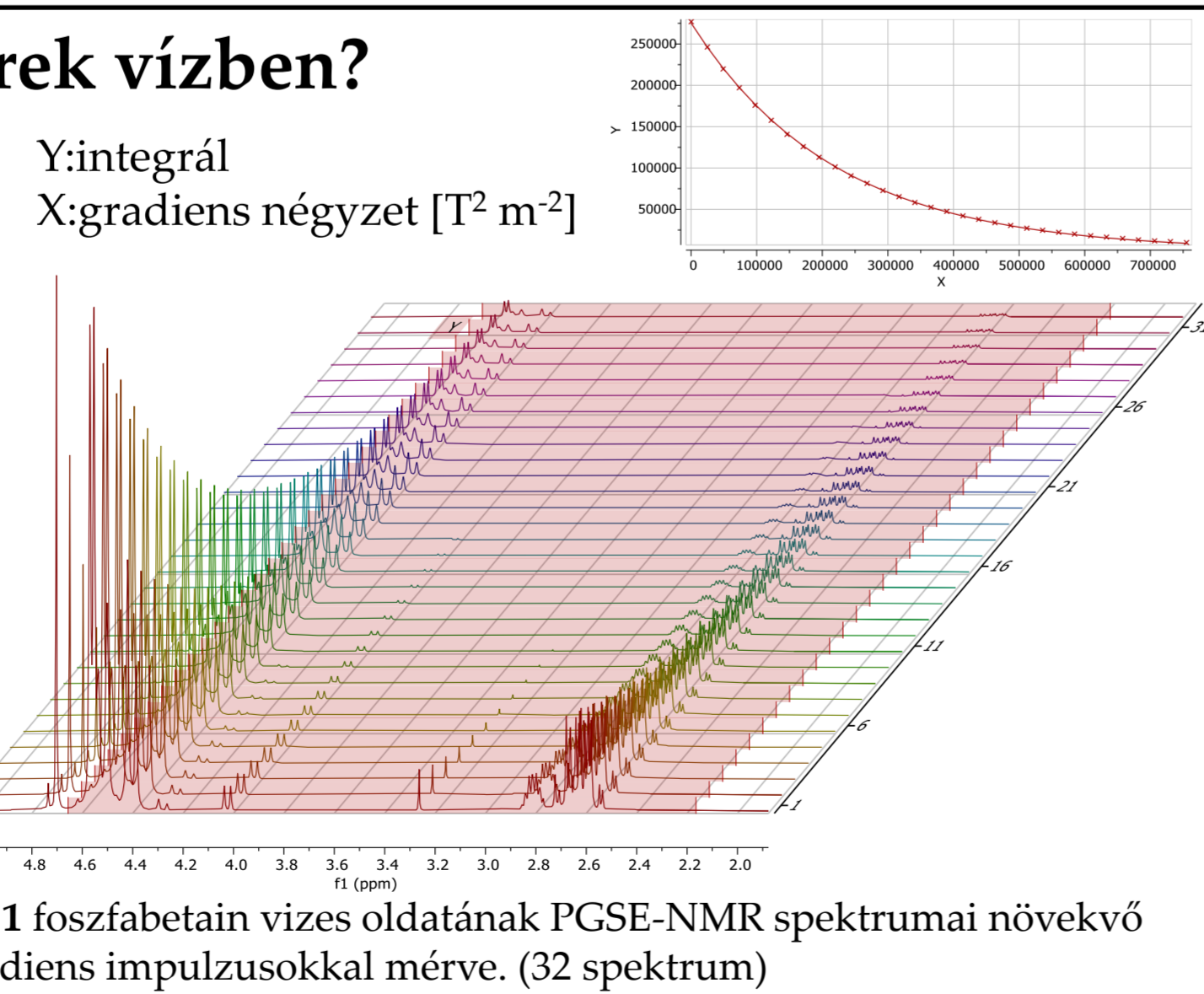
Az 1-es foszfabtain és a CP1.2 koordinációs polimer vizes oldatát mértük. A jelintenzitás csökkenését leíró egyenlet a következő:

$$I = I_0 \times \exp(-G^2 \gamma^2 \Delta^2 D (\Delta - \delta / 3))$$

I és I₀ az integrál az adott pontban és a kezdeti integrál
G: gradiens impulzus erőssége [T m⁻¹]
γ: giromágneses hányados [MHz T⁻¹]

A D, diffúziós állandó meghatározható, és az Einstein-Stokes formulát használva kiszámolhatjuk a hidrodinamikai sugarat.

	Diffúziós együttható (m ² s ⁻¹)	hidrodinamikai átmérő (nm)
1	4.54×10 ⁻¹⁰	0,876
CP1.2	5.53×10 ⁻¹⁰	0,834



♣ Kísérleti módszerek

Az előállítások során nem alkalmaztunk inert atmoszférát.

Az ¹H-, ¹³C- és ³¹P-NMR mérésekhez Bruker DRX360 és Bruker DRX400 típusú készülékeket használtunk. A diffúziós NMR mérésekhez végeztük a gradiens tekercsel ellátott mérőfejjel.

A szilárd fázisú reakciókat RETSCH PM100 típusú bolygóműves golyósmalomban hajtottuk végre.

A szilárd fázisú molekulaszervezetek meghatározásához Bruker Nonius, Bruker Venture D8 és Rigaku Supernova diffraktométereket és az OLEX² rendszerbe beépített SHELLX programok segítségével határoztuk meg. A vegyületek molekulaszervezetét a PLATON rendszerrel értékeltük. A képi megjelenítéshez a Mercury programot alkalmaztuk.



♣ Összefoglalás

Az 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán (PTA) és a telítetlen dikarbonsavak (maleinsav, glutakonsav, itakonsav) vizes oldataiban új foszfabtainokat állítottunk elő. Ugyanezekhez az adduktumokhoz jutottunk akkor is, ha a reaktánsokat bolygóműves golyósmalomban őrlöttük.

A termékek vizes oldataiban Ag(CF₃SO₃)⁺ adva olyan fényre nem érzékeny koordinációs polimereket különítettünk el, melyekben az Ag(I)-ion nemcsak a ligandum N- és O-donoratomjaihoz koordinálódik, de Ag(I)...Ag(I) kölcsönhatásokat is azonosítottunk.

A glutakonsav és a PTA adduktumának, valamint az azzal képzett Ag-polimernek vizes oldataiban diffúziós NMR vizsgálatokat is végeztünk és azt tapasztaltuk, hogy a koordinációs polimer vízben összetevőire esik szét.

♣ Köszönetnyilvánítás

A kutatás a GINOP-2.3.2-15-2016-00008 és a GINOP-2.3.3-15-2016-00004 számú projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósult meg. A szerzők köszönik a támogatást a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapnak (NKFI-FK128333) és az Innovációs és Technológiai Minisztérium ED_18-1-2019-0028, Járműipari fejlesztési programjának is.

