

A foszfaurotropin reakciói telítetlen karbonsavakkal és alkil-halogenidekkel

TDK dolgozat

Készítette: Szolnoki Csenge Tamara

kémia BSc. hallgató

Témavezetők:

Dr. Kathó Ágnes tudományos főmunkatárs

Dr. Udvardy Antal tudományos munkatárs



Debreceni Egyetem

Természettudományi és Technológiai Kar

Fizikai Kémiai Tanszék

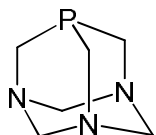
Debrecen, 2014.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1.
2. Irodalmi előzmények	2.
2.1. A pta előállítása és jellemzése	2.
2.2. A pta, a trifenilfoszfin, valamint származékaik reakciói savakkal és alkil-halogenidekkel	2.
2.3. A szulfonált trifenilfoszfinok és a pta reakciói olefinkarbonsavakkal	5.
2.4. Spirofoszforánok képződése	8.
3. Célkitűzés	9.
4. Kísérleti körülmények	10.
4.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek	10.
4.2. Az új vegyületek előállítása	11.
4.2.1. A pta és acetiléndikarbonsav reakciójában képződő foszfóniumsó(6) előállítása	10.
4.2.2. 1(-metil),3,5-triaza-7-(-2-karboxiletil)-foszfaadamantán (7)	11.
4.2.3. A pta N-alkilezett származékainak előállítása oldószermentes közegben	11.
4.3. Vizsgálati módszerek	12.
4.3.1. Multinukleáris NMR mérések	12.
4.3.2. Tömegspektrometriai mérések	12.
4.3.3. Elemanalízis mérések	12.
4.3.4. Egykristály röntgendiffrakciós mérések	12.
5. Eredmények és értékelésük	13.
5.1. A pta reakciója acetilén származékokkal	13.
5.2. A pta és az acetiléndikarbonsav kölcsönhatásában képződött adduktum szerkezete	15.
5.3. N- és P-alkilezett pta származékok előállítása oldószermentes közegben	17.
5.4. Spirofoszforánok képződése oldószermentes közegben	19.
6. Összefoglalás	23.
7. Summary	24.
8. Köszönetnyilvánítás	25.
9. Irodalomjegyzék	26.

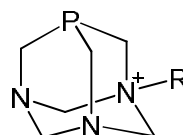
A dolgozatban szereplő rövidítések magyarázata

pta:	1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán
dmsO:	dimetil-szulfoxid
PPh₃:	trifenilfoszfin
triflát:	CF ₃ SO ₃
(mtp_{ppms}-Na):	3-difenilfoszfinobenzolszulfonsav nátrium-sója
(mtp_{ppts}-Na₃):	3,3',3''-foszfinotriilbenzolszulfonsav nátrium-sója
Foszfa-urotropinok:	



pta: 1,3,5-triaza-7-foszfaticiklo-[3.3.1.1]dekán

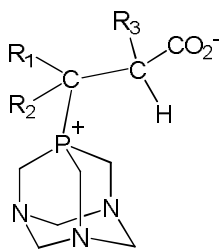
ptaO: 1,3,5-triaza-7-foszfaticiklo-[3.3.1.1]dekán-7-oxid



pta-Me: R = -CH₃

N-metil-1,3,5-diaza-7-foszfaticiklo-[3.3.1.1]dekán

Foszfóniumsók:



R₁=H, R₂=COOH, R₃=H:

1,3,5-triaza-7-(1,2-dikarboxiletil)-foszfaadamantán(**1**)

R₁=H, R₂=CH₂COOH, R₃=H:

1,3,5-triaza-7-(1,3-dikarboxil-propil)-foszfaadamantán(**2**);

R₁=R₂=H, R₃=CH₂COOH:

1,3,5-triaza-7-(2,3-dikarboxil-propil)-foszfaadamantán(**3**);

R₁=CH₃, R₂=COOH, R₃=H:

1,3,5-triaza-7-(1,2-dikarboxil-1 metil-etil)-foszfaadamantán(**4**)

R₁=R₂=R₃=H:

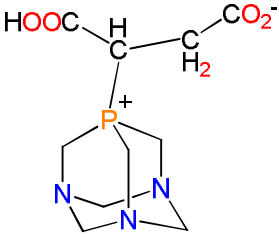
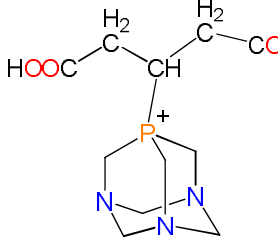
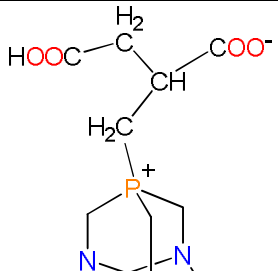
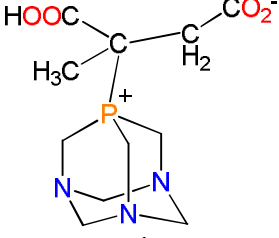
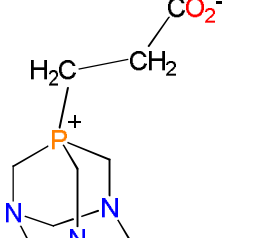
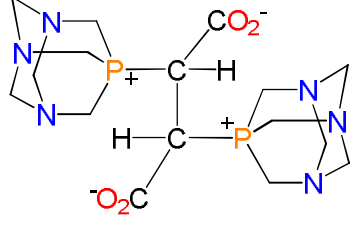
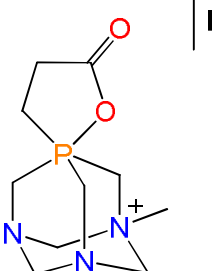
1,3,5-triaza-7-(2-karboxiletil)-foszfaadamantán(**5**);

NMR: mágnes magrezonancia spektroszkópia

ESI: elektronspray ionizáció

MS: tömegspektrometria

Vegyületjegyzék:

 1	 2	 3
 4	 5	 6
 7		

1. Bevezetés

A fenntartható fejlődés érdekében környezetkímélő kémiai eljárásokra van szükség. Az ún. zöld kémia 12 alapelvéből az 5. így szól: „Segédanyagok (oldószer, elválasztást segítő reagensek stb.) használatát minimalizálni kell, s amennyiben szükséges ilyeneket alkalmazni, akkor azok zöldek legyenek”. Az ipari folyamatok legtöbbször azonban olyan szerves oldószerekben játszódnak le, amelyeknek igen sok káros tulajdonsága van. Ezzel szemben a Földön legnagyobb mennyiségben előforduló, legőszibb oldószer, a víz környezetbarát. Miért nem fedezte fel az ipar a vizet oldószerként, miért használják csak elvétve pl. a homogén katalitikus folyamatokban?

E folyamatokban a katalizáló fémkomplexek sokszor különböző foszfinokat tartalmaznak ligandumként. Legtöbbször, így a széles körben használt trifenilfoszfin (PPh_3) is, nem oldódik vízben. Esetenként vízérzékenyek is, ezért átalakításukat pl., a P-atomjuk alkilezéssel történő módosítását szigorúan vízmentes közegben (és általában erélyes körülmények között) végzik.

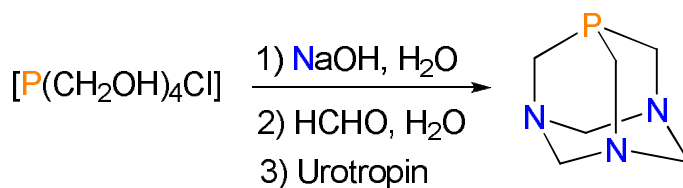
Ezzel szemben a trifenilfoszfin mono- és triszulfonált változata (mtpms-Na és mtppts-Na_3) vizes közegben enyhe körülmények között reagál nemcsak az alkil-halogenidekkel, de az aktivált olefinekkel és acetilénekkel is. Természetesen, a víz terméktől való elválasztása növeli a technológiai lépések számát, ezért az oldószermentes reakció a legzöldebb: irodalmi példa van arra, hogy a trifenilfoszfin ilyen körülmények között is alkilezhető.

A vizes közegű katalízisben a szulfonált foszfinok mellett egyre sűrűbben alkalmazzák az alifás, triciklusos foszfin, a 1,3,5-triaza-7-foszfá-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. A pta oldószermentes átalakítására eddig még egyáltalán nem találtunk utalást.

2. Irodalmi előzmények

2.1. A pta előállítása és jellemzése

Az 1,3,5-triaza-7-foszfadamantánt (pta) először 1974-ben egy D. J. Daigle által vezetett amerikai kutatócsoport állította elő új égésgátló polimerek kutatása során^[1]. Előállításához a tetrakis(hidroximetil)foszfónium-klorid (THPC) oldatot NaOH-oldattal semlegesítjük, majd az így kapott trisz-hidroximetil-foszfint reagáltatjuk formaldehiddel és urotropinnal jeges vízben (1. ábra).



1. ábra: A pta előállítása

A pta forró etanolból, vagy acetontól történő átkristályosítás után jó hozammal és általában analitikai tisztaságban nyerhető^[2].

Ma már a pta mellett különféle származékait is előszeretettel alkalmazzák fémorganikus katalízisben, leginkább homogén kétfázisú reakciók kivitelezésénél^[3ab].

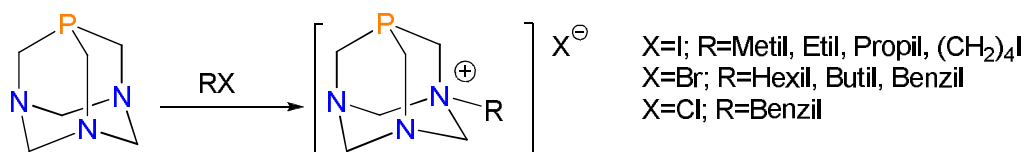
A pta népszerűségéhez kiváló fizikai- kémiai tulajdonságai is hozzájárulnak. A vegyület 260 °C hőmérsékletig termikusan stabil. A szulfonált foszfinokkal ellentétben kevésbé oxigén érzékeny, ezért inert atmoszféra nélkül is előállítható és eltartható. A pta-t oxidálni csak erélyes körülmények között lehetséges pl. forró hidrogén-peroxiddal^[2].

Az 1,3,5-triaza-7-foszfadamantán nagyon jól oldódik vízben (235g/l), továbbá DMSO-ban, acetonban, kloroformban és diklórmétánban. Jól oldódik metanolban és etanolban is, de nagyobb szénatomszámú alkoholokban (már 2-propanolban, ill. *n*-butanolban is) kisebb az oldékonysága. Apoláros oldószerekben (pl. toluolban, benzolban, hexánban), pedig egyáltalán nem oldódik.

2.2. A pta, a trifenilfoszfin, valamint származékaik reakciói savakkal és alkil-halogenidekkel

A pta egyik nitrogén atomja híg savakkal protonálható^[4], tömény HBr-oldatban pedig mindhárom N-atomhoz csatlakozik egy-egy proton^[5]. A pta egyik N-atomja könnyen alkilezhető is: acetonos oldatát alkil-halogenidekkel forralva ammóniumsók válnak ki

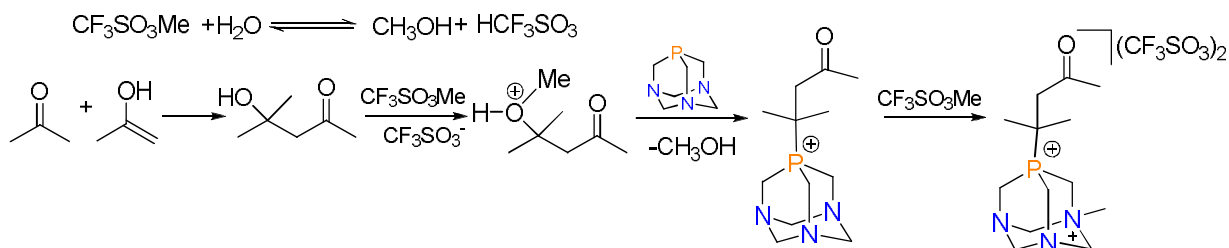
az oldatból. Számos N-alkil származékot állítottak elő az elmúlt évtizedekben, néhány példát a 2. ábrán is feltüntettem^[3ab,5]:



2. ábra: N-alkil pta származékok előállítása

Ezek a származékok szilárd állapotban, levegőn stabilak, és más oxidálószerekkel szembeni stabilitásuk is nagyobb, mint az alapvegyületé: pl. a pta hidrogén-peroxiddal oxidálható, de a [pta-Me]I nem. Ionos karakterüknek köszönhetően az N-alkilezett foszfinok a pta-nál jobban oldódnak vízben, de kevésbé szerves oldószerekben.

A pta-t nemcsak metil-jodiddal, de metil-trifláttal (CF_3SO_3Me) is N-metilezték. A reakció vízmentes acetonban reflux hőmérsékleten olyan származékhoz vezet, melyben nemcsak egy, de két N-atom kvaternerizálódik^[6]. Ha azonban víz is jelen van, akkor csak egy N-atom metileződik, és ugyanakkor bekövetkezik a P-atom kvaternerizálódása is (3. ábra)^[7]:

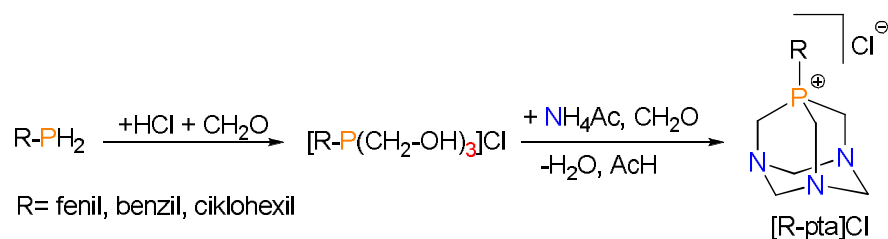


3. ábra: Az N-metil-3,5-diaza-1-azonia-7-foszfatriciklo[3.3.1.1]dekán-7-(4-metilpentán-2-on)triflát képződése

A képződő N-metil-3,5-diaza-1-azonia-7-foszfatriciklo[3.3.1.1]dekán-7-(4-metil-pentán-2-on)triflát molekulaszervezetét is meghatározták.

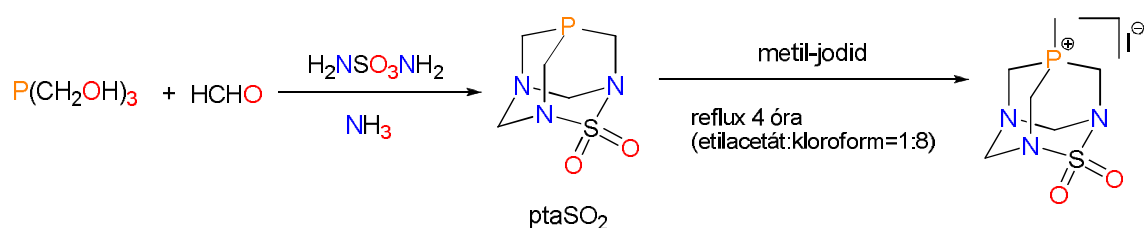
P-metil vagy P-etil származékokhoz úgy jutottak hozzá, hogy a *trisz*-hidroximetil-foszfint P-alkilezték metil- vagy etil-halogeniddel^[8], és azt reagáltatták ammónium-acetáttal formaldehid jelenlétében^[9]. A [(P-metil)pta]BF₄-nek ismert a molekulaszervezete is^[10].

Az etilcsoportnál hosszabb szénláncú alkilcsoportot tartalmazó, P-alkilezett pta-származékok előállításakor hasonlóan jártak el, de a $[R-(CH_2-OH)_3]Cl$ -t a megfelelő alkilcsoportot tartalmazó primer foszfinból (RPH_2 , $R = \text{benzil, propil, ciklohexil}$) sósav és formaldehid jelenlétében ($[R-(CH_2-OH)_3]Cl$) nyerték (4. ábra)^[11].



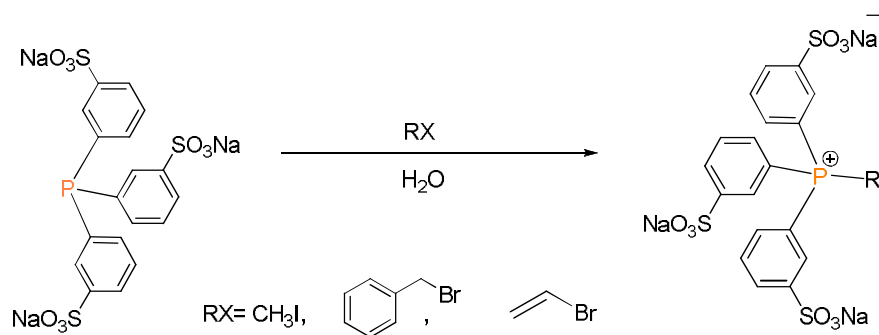
4. ábra: A P-alkilezett pta előállítása

A trisz-hidroximetil-foszfint ammóniával, szulfamiddal és formaldehiddel reagáltatva egy olyan vízdoldható pta-származék állítható elő, amelyben a -N-CH₂-N- csoportok egyike helyett -N-SO₂-N- van (5. ábra). Ez a vegyület – a foszfinok legtöbbjéhez hasonlóan – metil-joddal reagáltatva P-metileződik. Az alkil-halogenid feleslegben történő alkalmazása esetén a nitrogén atomok is alkileződnek^[12].



5. ábra: A P-metil ptaSO₂ előállítása és P-metilezése

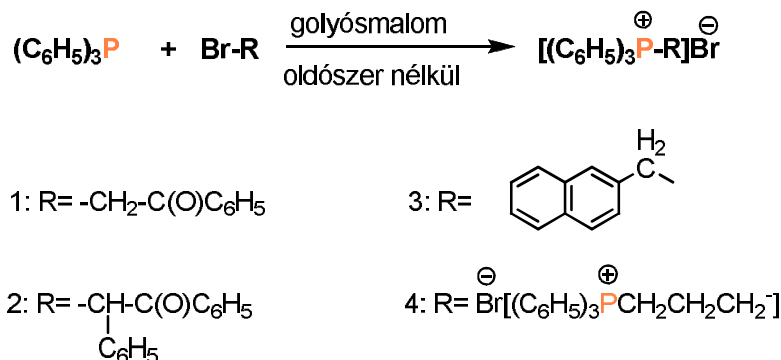
A mono- és triszulfonált trifenilfoszfin (mtppps-Na; mtppts-Na₃) is P-alkil származékot ad alkil-halogenidekkel (metil-jodid; benzil-bromid, allil-bromid). A reakció vizes közegben és szobahőmérsékleten egy éjszaka alatt végbemegy (6. ábra)^[13].



6. ábra: A mtppts-Na₃ reakciója alkil-halogenidekkel

A trifenilfoszfin azonban csak vízmentes szerves közegben és erélyes reakciókörülmények között alakít ki ilyen só^[14]. Találunk azonban példát a trifenilfoszfin oldószermentes alkilezésére is. Ez egy rendkívül érdekes reakció, hiszen nem bevett eljárás, hogy egy reakciót oldószer nélkül végzünk, és mechanikai úton aktiváljuk. A trifenilfoszfint és 2-brómacetofenont 1:1 mol arányban mérték be egy olyan reakcióedénybe, melyben

acélgolyókat helyeztek el, majd hélium atmoszférában egy órán át őrlték a keveréket (7. ábra)^[15].

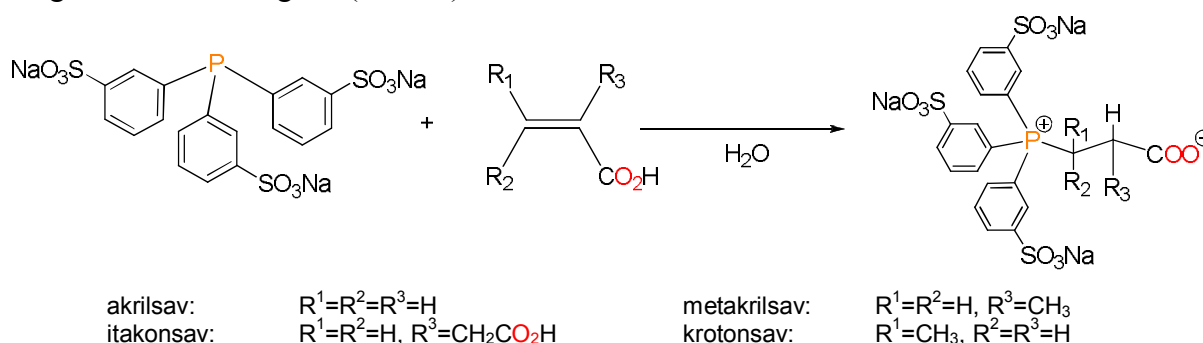


7. ábra: A P-alkil trifenilfoszfin előállítása oldószermentes körülmények között

A foszfóniumsót szilárd fázisú ^{31}P -NMR-rel, valamint porröntgen mérésekkel azonosították.

2.3. A szulfonált trifenilfoszfinok és a pta reakciói olefinkarbonsavakkal

A *mtpms*-Na és a *mtppts*-Na₃ P-atomja nemcsak az alkil-halogenidekkel kvaternerizálható, és ezek a foszfinok az aktivált olefinkarbonsavakkal is pillanatszerűen reagálnak vizes közegben (8. ábra)^[13].

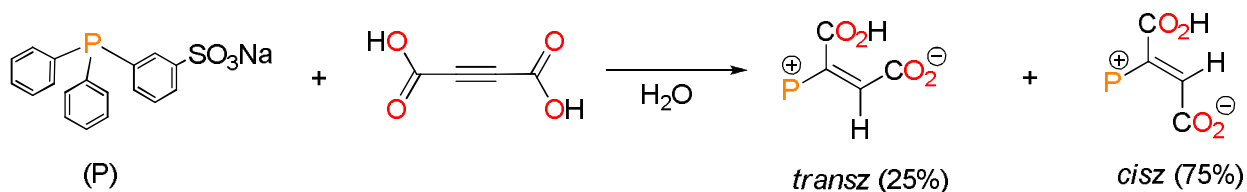


8. ábra: A *mtppts*-Na₃ reakciója aktivált olefinkarbonsavakkal

A reakció során a foszfin nemkötő elektronpárja addicionálódik az olefinre, miközben az a vízből felvesz egy protont. Az erősen poláris közeg képes stabilizálni a képződő adduktumot, és sav pl. HCl használata a reakciót elősegíti. Joó és munkatársai a maleinsav $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3\text{-Na}]$ katalizátorral történő, vizes közegű hidrogénezésekor arra is felfigyeltek, hogy a maleinsav még a Rh^+ -ion környezetéből is elvonja a foszfint, hogy azzal adduktumot képezzen^[16].

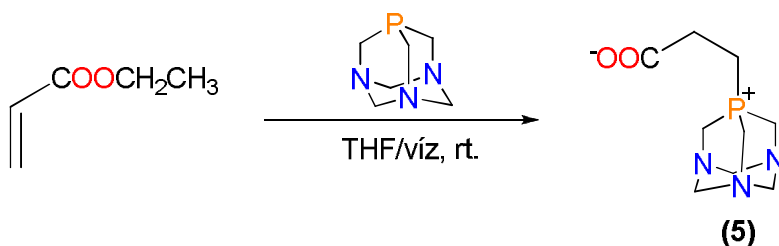
Az aktivált olefinek mellett acetilénszármazékokkal is szívesen reagálnak az utóbbi foszfinok: vinil-foszfóniumsók képződnek (9. ábra). A *mtpms*-Na és az acetiléndikarbonsav reakciójában, a ^{31}P -NMR spektrumban két izomer jele észlelhető: a *transz*-adduktumban

a foszfor atom kémiai eltolódása $\delta = 24,5$ ppm, míg a *cisz* változaté $\delta = 25,4$ ppm^[17]. Az integrálértékek alapján 25 % *transz*- és 75 % *cisz*-adduktum képződik. A vinil-foszóniumsók tartalmaznak C=C kötést, és elvileg ez is adicionálódhat egy másik foszfinra, de ilyen reakcióról eddig még nem számoltak be.



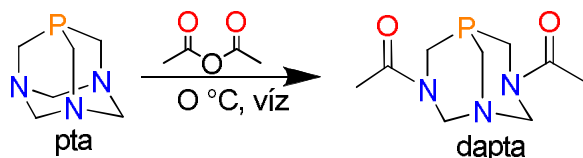
9. ábra: Monoszulfonált trifenilfoszfin reakciója acetiléndikarbonsavval

Az aktivált olefin és a pta reakciójára vonatkozóan az első jelzést kínai kutatók cikkében olvashatjuk^[18]. Szubsztituált allil-alkoholok előállításához az akrilsav etilészterét reagáltattak különböző aldehidekkel, és a Baylis-Hillman típusú reakcióban szerves katalizátorként pta-t alkalmaztak. A reakció lejátszódása után egy zwitterionos szerkezetű foszóniumsót (5) különítették el, melynek molekulaszerkezetét is meghatározták egykristály röntgendiffrakciós módszerrel (10. ábra).



10. ábra: A pta reakciója akrilsav-etilészterrel

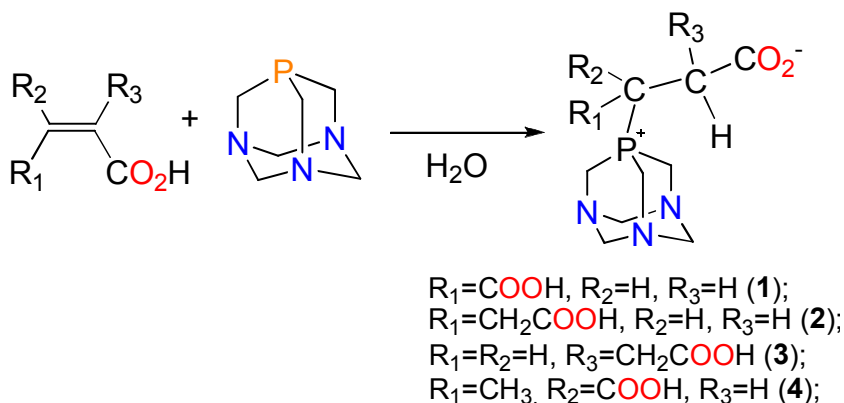
Ezen észleléstől független, más irányból való megközelítést alkalmaztak a Fizikai Kémiai Tanszéken. Ismert, hogy a pta gyűrűje az ecetsavanhidriddel való reakciójában a 11. ábrán látható 3,7-diacetil-1,3,7-triaza-5-foszfabicyclo[3.3.1]nonán, (dapta) képződése mellett felnyílik^[19ab].



11. ábra: A pta reakciója ecetsavanhidriddel

Molnár Henrietta 2010-ben készített szakdolgozatában leírta, hogy propionsavanhidriddel analóg reakció játszódik le, a maleinsavanhidrid azonban nem gyűrűfelnyílást indukál, hanem a 12. ábrán látható 1 jelzésű adduktumot képzí a foszfinnal^[20].

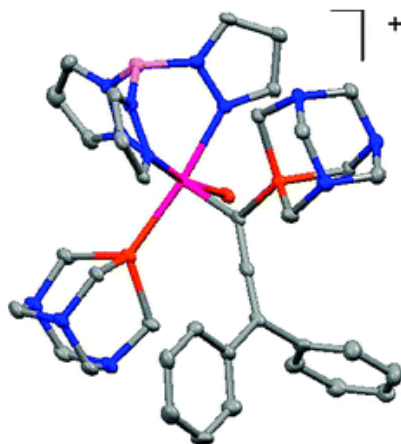
Ugyanez a termék akkor is, ha maleinsavat vagy annak *transz*-változatát, a fumársavat alkalmazta.



12. ábra: A pta reakciója aktivált olefinkarbonsavakkal

Szobahőmérsékletnél nagyobb, 70°C-os kísérletekben glutakonsavból kapták a **2**, itakonsavból pedig a **3** jelzésű adduktumot, míg a **4** jelzésű vegyület a citrakonsav- és mezakonsav bármelyikéből előállítható, lévén ezek az olefin karbonsavak geometriai izomerek. A reakciók lejátszódását ^{31}P -NMR spektrumok alapján követték, összetételüket pedig elemanalízissel, ESI-MS mérésekkel bizonyították. Molekulaszerkezetüket is meghatározták, és változatos térbeli struktúrákat, koordinációs polimereket is előállítottak, az adduktumok különböző anionokat (X) tartalmazó AgX vegyületekkel való vizes közegű reakcióiban^[21].

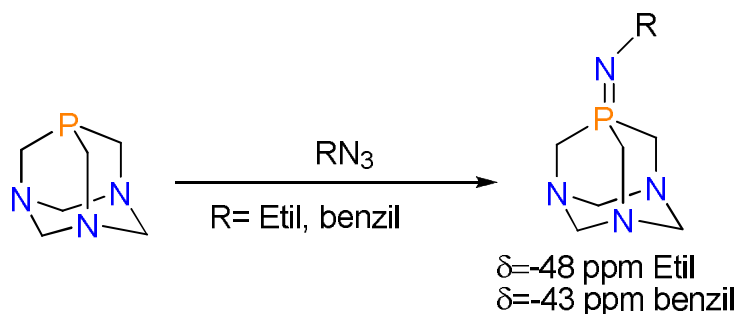
Peruzzini és munkatársai igazolták, hogy Ru-komplexben kötött olefin is adicionálódhat a pta-ra. A $[\text{TpRu}(\text{pta})(\text{PPh}_3)]$ (Tp = hidrottris{pirazolil}borát) és 1,1-difenil-2-propin-1-ol (NaPF_6 -t is tartalmazó) metanolos oldatában keletkező $[\text{TpRu}(\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{CPh}_2)(\text{pta})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ -hoz pta-t adva – a C_α pozícióban történő nukleofil addíció során – alakul ki a 13. ábrán látható $[\text{TpRu}\{\text{C}(\text{pta})=\text{C}\equiv\text{CPh}_2\}(\text{pta})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ ^[22].



13. ábra: A $[\text{TpRu}\{\text{C}(\text{pta})=\text{C}\equiv\text{CPh}_2\}(\text{pta})(\text{PPh}_3)]^+$ vegyület molekulaszerkezete

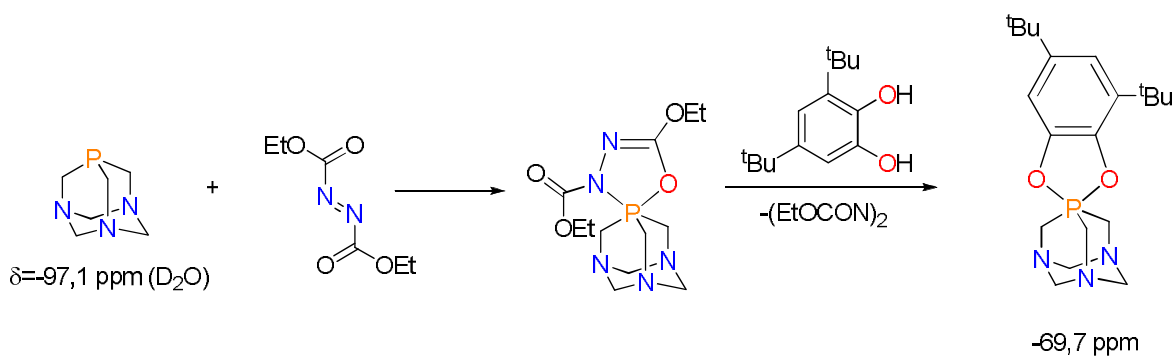
2.4. Spirofoszforánok képződése

A pta P-atomját további módokon is lehet funkcionálni: szerves oldószerben etil- vagy fenilaziddal reagáltatva kapjuk a foszforoxamid típusú vegyületeket (14. ábra)^[23]. A termékekhez diolokat adva spirofoszforánok képződnek.



14. ábra: A foszforoxamid típusú vegyületek kialakulása

A pta és dietilazodikarboxilát kölcsönhatásában képződő – nem kinyerhető – P(V)-spirofoszforánhoz különböző 1,2-diolt adva a 15. ábrán bemutatott dioxospirofoszforánhoz jutunk.



15. ábra: A spirofoszforán vegyület előállítása

A képződött vegyület ^{31}P -NMR kémiai eltolódása $\delta = -69,7 \text{ ppm}$, mely jelentősen különbözik a kiindulási pta eltolódásától. Az ilyen típusú vegyületekből több is ismert (kémiai eltolódásuk -60 - 70 ppm között mozog)^[24], azonban egyiknek sem határozták meg még a molekulaszervezetét egykristály röntgenszerkezeti módszerrel.

3. Célkitűzés

A vizes-szerves kétfázisú katalízisben fontos, hogy a katalizátor ne oldódjék a vízzel nem elegyedő szerves oldószerben. A ligandumként egyre gyakrabban használt, önmagában is vízzeloldékony 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán (pta) vízben való oldhatósága jelentősen növelhető a vegyület N-alkilezésével.

A foszfinok aktivált olefinekkel vagy acetilénekkel képzett P-alkil származékai pedig fontos szerves kémiai reakciók (pl. Michael-addíció, Wittig-, Baylis-Hillmann reakció) közttermékei. Ezeket a származékokat leggyakrabban szerves oldószerben állítják elő, és alig ismert olyan szintézisük, amelyik egyáltalán nem használ oldószert vagy az addíciós reakció a környezetbarát vízben játszódik le.

Ezért célul tűztem ki az 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán (pta)

P-atomjának

- acetiléndikarbonsavval való vizes közegű, olefinkarbonsavakkal való oldószer nélküli

és N-atomjának

-alkil-halogenidekkel való oldószertmentes körülmények közötti kvaternerizálását.

4. Kísérleti körülmények

4.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek

A pta-t^[2] és felhasznált foszfóniumsókat^[2, 5, 18, 20, 21] irodalmi receptek szerint állítottam elő. A kiindulási anyagokat, és a kísérletekhez használt vegyszerek egy részét (THPC, maleinsavanhidrid, fumársav, maleinsav, itakonsav, acetiléndikarbonsav, α,α' -diklór-*p*-xilol, 1-brómbután, metil-jodid, benzil-klorid, 1,4-brómbután) a Sigma Aldrich, az oldószereket, valamint az urotropint a WVR Kft. és a Molar Kft. bocsátotta rendelkezésemre.

Az inert gázok (argon, nitrogén) (99,99%) a Linde cég termékei voltak, felhasználásuk közvetlenül a palackból történt.

Az NMR mérésekhez 99,9%-os D₂O-t; CD₃OD, d⁶-dmsó-t, (Cambridge Isotope Laboratories Inc.) használtam.

4.2. Az új vegyületek előállítása

4.2.1. A pta és acetiléndikarbonsav reakciójában képződő foszfóniumsó (6) előállítása

100 ml-es Schlenk-edényben 150 mg pta-t (0,95mmol) 2 ml oxigénmentesített vízben oldottam. Majd 21,78 mg (0,47 mmol) acetiléndikarbonsavat adtam hozzá. Ezután az oldatot egy éjszakán keresztül kevertetem szobahőmérsékleten. Az oldószert csökkentett nyomáson eltávolítottam. A törtfehér színű nyerstermékhez 10 ml kloroformot adtam, szűrtem, és végül 2 x 10 ml dietil-éterrel mostam. A fehér színű terméket megszáritottam. A foszfóniumsó levegőn stabilis. Kitermelés: 171 mg (84%).

¹³C{¹H} NMR (90 MHz, D₂O, 25 °C): 42,23 (*bs*, P⁺CH), 50,45 (*bt*, P⁺CH₂N), 70,74 (*bs*, NCH₂N), 168,53 (*s*, COO⁻) ppm. ³¹P{¹H} NMR (145 Mhz, D₂O, 25 °C): -35,5 (*s*) ppm.

Elemanalízis: A C₁₆H₂₆N₆O₄P₂×3 H₂O (M = 482,36) vegyületre számított értékek (%): C, 39,84; H, 6,68; N, 17,42. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C, 39,50; H, 6,80; N, 17,29. MS(+): A C₁₆H₂₆N₆O₄P₂Na = [MNa]⁺ számolt *m/z*= 451,1388. Mért (vízben) *m/z*=451,136.

A pta és az acetiléndikarbonsav reakciójában képződő adduktum tömény vizes oldatára izopropanolt rétegeztem, és két hét alatt tömbkristályok alakultak ki. A kristályokat dietil-éterrel mostam, majd megszáritottam.

Elemanalízis: A $C_{16}H_{26}N_6O_4P_2 \times 6,5 H_2O$ ($M = 545,38$) vegyületre számított értékek (%): C, 35,23; H, 7,20; N, 15,40. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C, 35,84; H, 6,78; N, 15,50.

4.2.2. 1(-metil),3,5-triaza-7-(-2-karboxietil)-foszfaadamantán előállítása (7)

Egy szűk csiszolatos kémcsőbe 3 keverőmagot helyeztem, majd 100 mg 1,3,5-triaza-7-(-2-karboxietil)-foszfaadamantánt (0,43 mmol) mértem a csőbe. A szilárd anyaghoz 100 μ l (1,6 mmol) metil-jodidot adtam és 24 órán keresztül intenzíven kevertem. A szilárd anyaghoz 10 ml dietil-étert adtam, végül szűrtem a fehér színű végterméket. 2 x 10 ml dietil-éterrel mostam. A fehér színű terméket megszáritottam. Kitermelés: 181 mg (94%). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (90 MHz, D_2O , 25 °C): 25,48 (*d*, $J_{PC} = 65,4$ Hz P^+CH-CH_2), 27,36 (*bs*, P^+CH-CH_2), 48,63 (*s*, N^+-CH_3), 53,02 (*bd*, $J_{PC} = 68,1$ Hz, NCH_2P), 61,43 (*m*, N^+CH_2P), 68,66 (*bd*, NCH_2N), 80,42 (*s*, N^+CH_2N) 178,66 (*bd*, $POC=O$) ppm. $^{31}P\{^1H\}$ NMR (145 Mhz, D_2O , 25 °C): -60,2 (*s*) ppm. Elemanalízis: A $C_{10}H_{19}N_3O_2PI \times H_2O$ ($M = 398,14$) vegyületre számított értékek (%): C, 30,86; H, 5,43; N, 10,79. Kísérletileg meghatározott értékek (%): C, 30,50; H, 5,054; N, 10,14. MS(+): A $C_{10}H_{19}N_3O_2P = [M]^+$ számolt $m/z = 244,1215$. Mért (vízben) $m/z = 244,109$.

4.2.3. A pta N-alkilezett származékainak előállítása oldószermentes közegben

Egy szűk csiszolatos kémcsőbe 3 keverőmagot helyeztem, majd 100 mg pta-t (0,64mmol) mértem a csőbe. A szilárd anyaghoz 100 μ l (1,6 mmol) metil-jodidot (**a**); 190 μ l (1,7 mmol) benzil-kloridot (**b**); 180 μ l (1,7mmol)1-brómbutánt (**c**), 230 μ l (1,6 mmol) 1,4 dibrómbutánt (**d**) és 55,7 mg (0,318 mmol) α,α' -diklór-p-xilolt (**e**) adtam, és 48 órán keresztül intenzíven kevertem. A szilárd anyaghoz 10 ml dietil-étert adtam, végül szűrtem a fehér színű végterméket. A terméket 2 x 10 ml dietil-éterrel mostam, és megszáritottam.

a: Kitermelés: 185 mg (97%). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): -82,48 (*s*) ppm.

b: Kitermelés: 169 mg (94%). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): -86,2 (*s*) ppm.

c: Kitermelés: 179 mg (95%). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): -85,9 (*s*) ppm.

d: Kitermelés: 225 mg (95%). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): -83,7 (*s*) ppm.

e: $^{31}P\{^1H\}$ NMR (145 MHz, D_2O , 25 °C): -82,0 (*s*) ppm.

4.3. Vizsgálati módszerek

4.3.1. Multinukleáris NMR mérések

Az ^1H - ^{31}P - és ^{13}C NMR méréseket BRUKER DRX 360 spektrométeren végeztük. A foszfóniumsók képződésének a követését és vegyületek tisztaságát ^1H - ^{31}P - és ^{13}C -NMR mérésekkel ellenőriztem. Az ^1H -NMR mérésekhez referenciaként tetrametil-szilánt (TMS), valamint annak vízzeloldható változatát a DSS-t (2,2-dimetil-2-szilapentán-5-szulfonát nátriummal alkotott sója) alkalmaztam. A ^{31}P mérésekhez standardként 85 % H_3PO_4 -et használtam. A spektrumok kiértékeléséhez WinNMR programot használtunk.

4.3.2. Tömegspektrometriai mérések

Az ESI-MS adatokat BRUKER BioTOF II ESI-TOF tömegspektrométer segítségével gyűjtötte be Dr. Nagy Lajos, Nagy Tibor és Antal Borbála, a Debreceni Egyetemen Alkalmazott Kémiai Tanszéken. A tömegspektrumok kiértékeléséhez az IsoPro 3.1 programot használtuk (<https://sites.google.com/site/isoproms/home>).

4.3.3. Elemanalízis mérések

Az elemanalíziseket Dr. Kiss Attila és Kónya-Ábrahám Anita végezte el ElementarVario Micro (CHNS) készülékkel.

4.3.4. Egykristály röntgendiffrakciós mérések

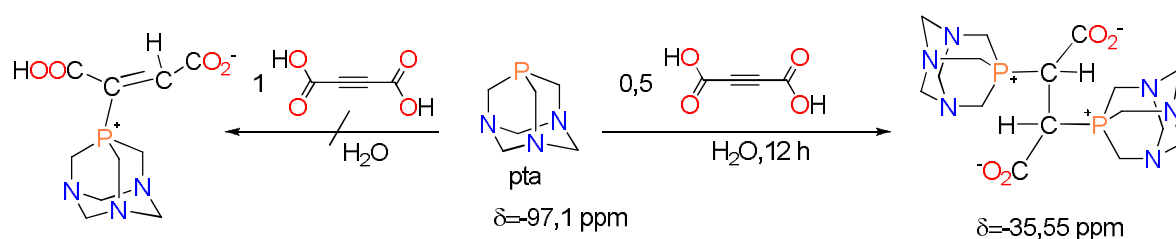
A röntgenkrisztallográfiás méréseket a Debreceni Egyetemen Bruker-Nonius gyártmányú, MACH3 típusú négykörös egykristály diffraktométeren végezte el Dr. Bényei Attila, $\text{Mo K}\alpha$ sugárzással, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, ω - módszerrel. A szerkezeteket a SIR-92 software^[25] segítségével határoztuk meg és az F^2 értékek felhasználásával a SHELX-97^[26] programmal finomítottuk. Az ábrákat a WINGX-97 csomag^[27] és a Mercury program (<http://www.ccdc.cam.ac.uk/Solutions/FreeSoftware/Pages/FreeMercury.aspx>) felhasználásával készítettük.

5. Eredmények és értékelése

5.1. A pta reakciója acetilén származékokkal

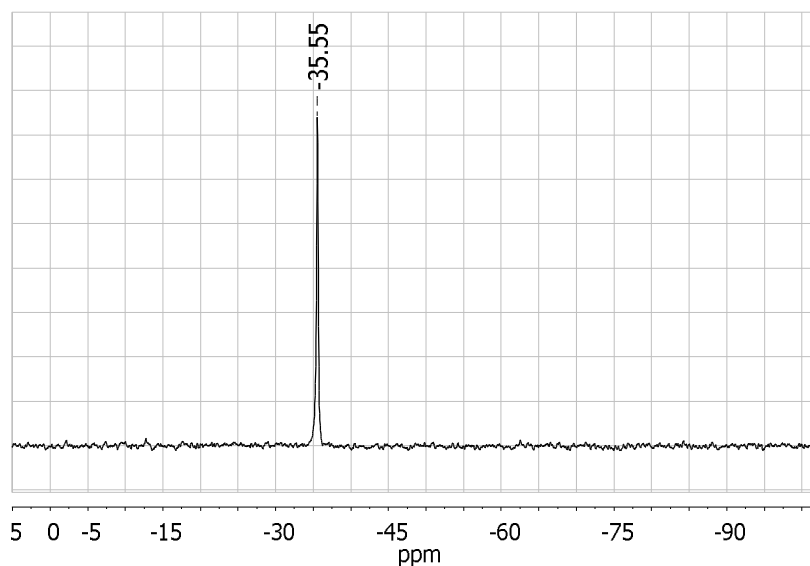
A Fizikai Kémiai Tanszéken készült szakdolgozatok egyikében már beszámoltak a pta és acetiléndikarbonsav reakciójáról, azonban a szerzőnek nem sikerült egységes terméket előállítania^[20].

Különböző arányban reagáltattam szobahőmérsékleten az acetiléndikarbonsav és pta vizes oldatait (16. ábra).



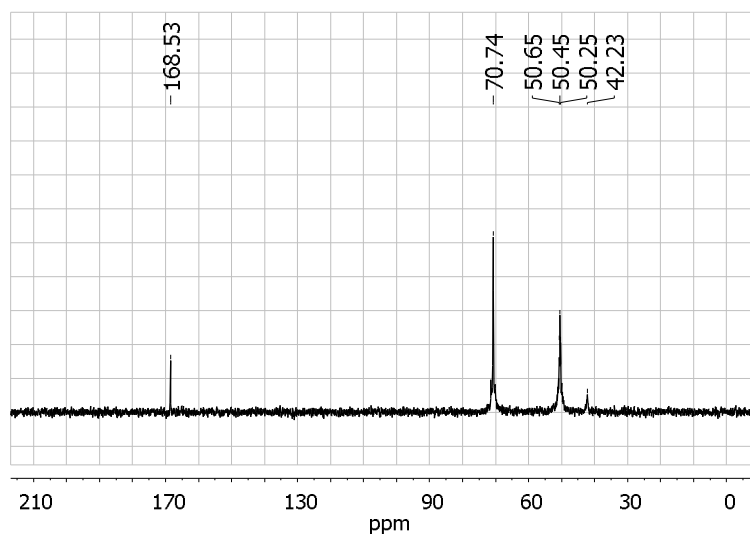
Amikor a dikarbonsavhoz ekvivalens mennyiségű foszfint adtam, a reakcióelegy ³¹P-NMR spektrumában a várt egy szinglett helyett három jel volt. A pta oxidja mellett további két szinglett látható, melyek kémiai eltolódása: $\delta = -35,60$ és $\delta = -36,01$ ppm.

A reakciót 2 ekvivalens pta-val is elvégeztem. Amint az a 17. ábrán látható, a 24 óra múltán rögzített ³¹P-NMR spektrumban a kiindulási anyagra jellemző $\delta = -97,1$ ppm kémiai eltolódású jel helyett egyetlen $\delta = -35,55$ ppm (s) jel észlelhető.



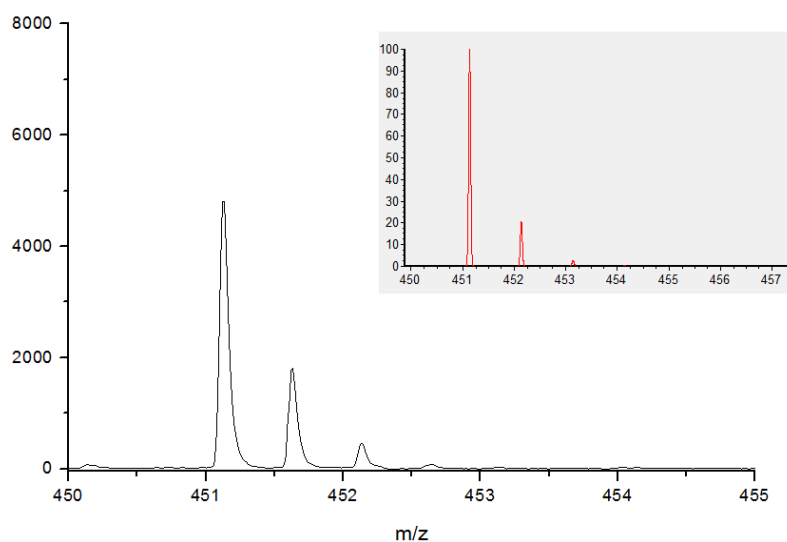
17. ábra: Az acetiléndikarbonsav és pta reakciójában képződő adduktum ³¹P-NMR spektruma

A foszfin még a levegőn végzett kísérletekben sem oxidálódik. A D₂O-ban felvett ¹³C spektrumban δ= 168,53 ppm (s) a karboxilát csoportokra jellemző, míg a δ= 42,23 ppm (s) a foszfinok P-atomjaikhoz csatlakozó CH-csoportokhoz tartozik (18. ábra).



18. ábra: Az adduktum ¹³C-NMR spektruma

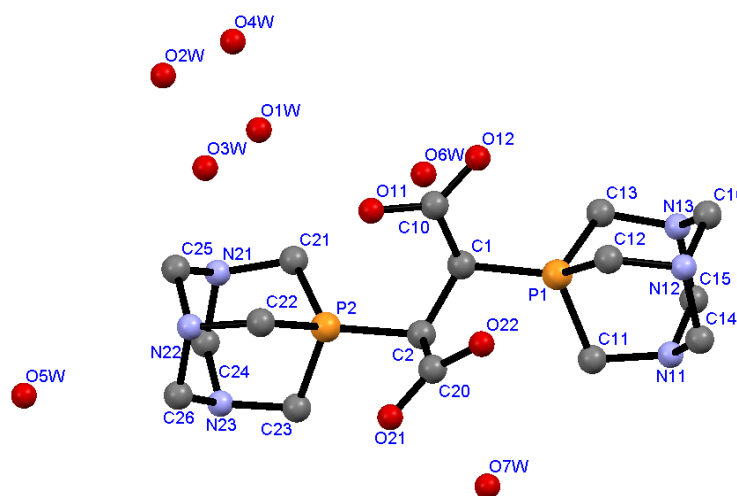
Az elemanalízis és az ESI-MS vizsgálat két foszfin tartalmazó adduktum képződését bizonyította. A pozitív ion üzemmódban felvett tömegspektrum legintenzívebb csúcsa $m/z = 451,136$, mely a C₁₆H₂₆N₆O₄P₂Na [MNa]⁺ összetételhez tartozik. A vegyület mért és számított spektruma jó egyezést mutat (19. ábra).



19. ábra: A pta és az acetiléndikarbonsav reakciójában képződött adduktum(6) tömegspektruma
(felső a számított spektrum)

5.2. A pta és az acetiléndikarbonsav kölcsönhatásában képződött adduktum szerkezete

Az előállított foszfóniumsó tömény vizes oldatára izopropanolt rétegeztem, és a rendszert 5°C-on tartottam. Két hét múlva egykristály röntgenkristallográfiai mérésre alkalmas kristályokat különítettünk el. A 20. ábrán látható szerkezet mutatja, hogy a foszfóniumsó környezetében jelentős számú, összesen 6,5 H₂O helyezkedik el.



20. ábra: A 6x6,5 H₂O szerkezete

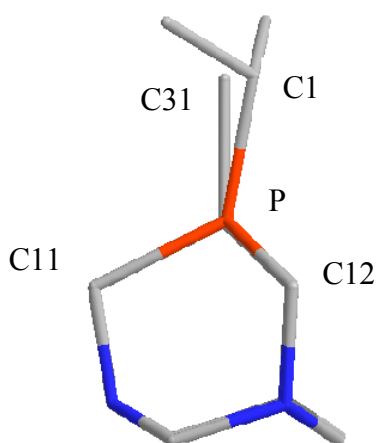
A vegyület kristálytani adatait az M1. táblázat tartalmazza. Az 1. táblázatban csak a legfontosabb kötősszögeit és kötéstávolságait mutatom be, és összehasonlításul a pta-nak és néhány ismert P-alkil származéknak hasonló adatait is feltüntettem.

1. táblázat: A pta és a foszfóniumsói legfontosabb kötéstávolságai (Å) és kötősszögei (°)

(az ismert vegyületek számozását a M2. ábra tartalmazza)

	pta ^[28]	[P-metil-pta]BF ₄ ^[10]	1 ^[21]	5 ^[18a]	6	
Kötéstávolságok (Å)						
C11-P	1,856	1,812	1,832	1,813	C11-P1:1,815	C21-P2: 1,815
C12-P	1,856	1,812	1,831	1,802	C12-P1: 1,816	C22-P2: 1,824
C13-P	1,856	1,809	1,824	1,832	C13-P1:1,831	C23-P2: 1,831
C31-P		1,772	1,807	1,812	C1-P1: 1,823	C2-P2: 1,824
						C1-C2: 1,519
Kötésszögek (°)						
C12-P-C13	96,06	103,2	102,5	104,0	C12-P1-C13: 100,73	C22-P2-C23:101,21
C11-P-C13	96,06	101,8	100,14	101,9	C12-P-C13: 101,19	C21-P2-C23:100,24
C11-P-C12	96,06	101,5	99,60	101,4	C12-P-C13: 102,28	C21-P2-C22:102,93
C31-P-C11		115,9	121,26	113,9	C1-P1-C11: 114,30	C2-P2-C21: 114,30
C31-P-C12		115,0	105,91	112,7	C1-P1-C12: 126,65	C2-P2-C22: 124,80
C31-P-C13		117,3	121,20	123,5	C1-P1-C13: 108,23	C2-P2-C23: 107,11

Az általam előállított **(6)** vegyületben a C11-P, C12-P és a C13-P (C21-P, C22-P és a C23-P) kötéstávolságok minden esetben rövidebbek, mint a pta esetében. A C1-P és C2-P kötéstávolságok pedig hosszabbak, mint amelyet a P-szubsztituált vegyületeknél kaptunk. A pta esetén a C2-P-C3, a C1-P-C2, C1-P-C3 kötésszögek mindegyike 96° , de a P-atom kvaternerizálásakor ebben változás következik be, ami főként a C31-P-C1, C13-P-C2, valamint a C31-P-C3 kötésszög értékekben mutatkozik meg.

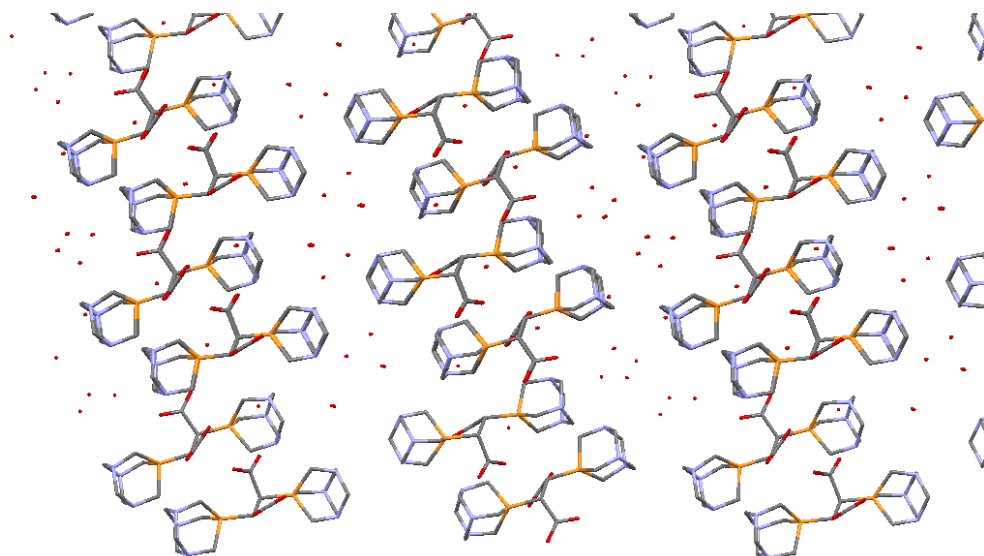


21. ábra: A P atom környezete a [(P-metil)-pta]BF₄- és a **6** vegyületben

Míg ezek az értékek a foszforon metilezett pta származék esetében a C31-P-C1 $115,9^\circ$, C31-P-C2 $115,0^\circ$, C31-P-C3 $117,3^\circ$, addig a **6** adduktumban ezek a szögek C1-P1-C11 (C2-P2-C21) $114,3^\circ$; $114,3^\circ$, C1-P1-C12 (C2-P2-C22) $126,65^\circ$; $124,80^\circ$, C1-P1-C13 (C2-P2-C23) $108,23^\circ$; $107,11^\circ$ közeli minden esetben. A harmadik szög sokkal kisebb a metil-származékban, így a P1-C1, és a P2-C2 kötés jelentősen elhajlik. (21. ábra). A **6** adduktum többi adata jó egyezést mutat a pta megfelelő adataival, ami az adamantánváz merevségével magyarázható.

A kristály szerkezetét erős hidrogénkötések stabilizálják. A nagyszámú vízmolekula a kristályban szolvátsatornákat alkot. A 22. ábrán az apró piros pontok jelképezik az oldószer molekuláit.

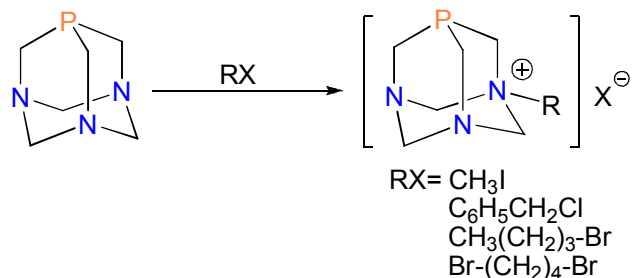
A pta nitrogén atomjai között, és a vízmolekulák között erős hidrogénkötések lépnek fel. A nitrogén atomok és a vízmolekulák átlagos távolsága $2,759 \text{ \AA}$. Ugyancsak erős hidrogénkötések – átlagos kötéstávolságuk $2,89 \text{ \AA}$ – alakulnak ki a karboxilát csoportok és vízmolekulák között.



22. ábra: A kristály hosszútávú elrendeződése (packing diagram)

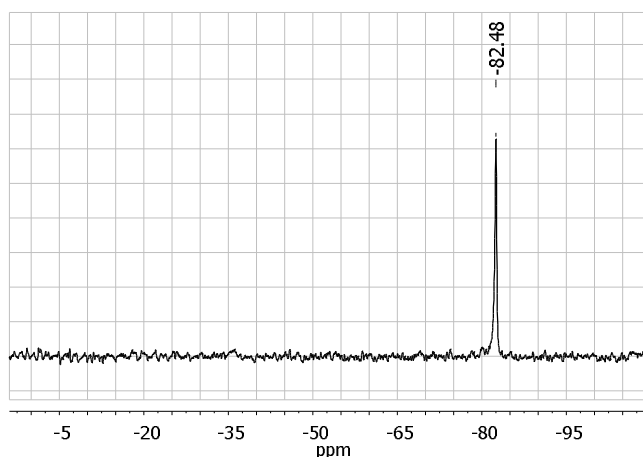
5.3. N- és P-alkilezett pta származékok előállítása oldószermentes közegben

Bár a pta N-alkilezése egyidős a foszfin felfedezésével, érdemes volt megvizsgálni, hogy ez a folyamat oldószermentes körülmények között is megvalósítható-e. Elsőként a legrégebben ismert, N-metil pta „zöld” előállítását próbáltam meg (23. ábra):



23. ábra: Az N-alkil pta származékok előállítása

A pta-hoz 2,5 ekvivalensnyi metil-jodidot adtam és házi készítésű „golyósmalomban”. A 24 órás reakciót követően az alkilezőszer feleslegét dietil-éterrel távolítottam el. A visszamaradt szilárd anyag D₂O-ban felvett ³¹P-NMR spektrumában egy szinglett jel volt jelen δ = -82,48 ppm-nél, ami az irodalomból ismert (pta-Me)-ionra jellemző érték (24. ábra).

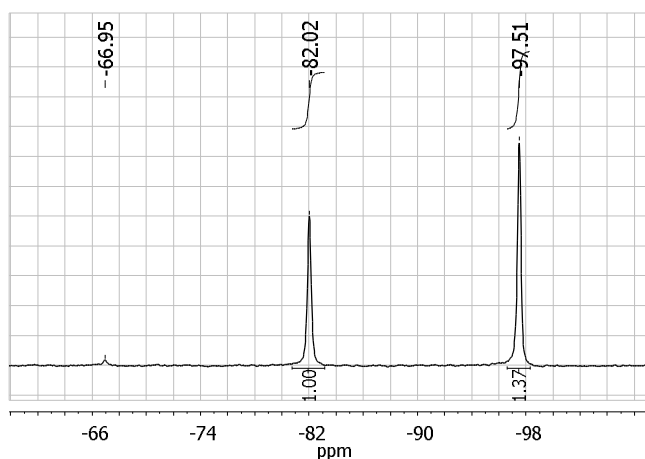


24. ábra: A $(\text{pta-Me})^+ {}^{31}\text{P}$ -NMR spektruma

Az oldószermentes reakcióban a kitermelés 97 %, mely jelentősen meghaladja szerves oldószerben nyert 66%-ot^[2].

Ugyanilyen körülmények között további N-alkil származékokat is előállítottam alkilezőszerként benzil-kloridot, 1-brómbutánt, 1,4-dibrómbutánt alkalmazva. A kitermelés mindhárom esetben csaknem kvantitatív, és jelentősen meghaladja az acetonban végzett alkilezések során kapott értékeket: R = Bn esetén 94 % az irodalmi 43 % helyett^[28], R = C₄H₉ és R = C₄H₈Br esetén 95-95 % az irodalmi 45%-os hozamok helyett^[5]. Meg kell jegyezni azt is, hogy a foszfin egyik esetben sem oxidálódott, és a termék egyik esetben sem igényelt átkristályosítást.

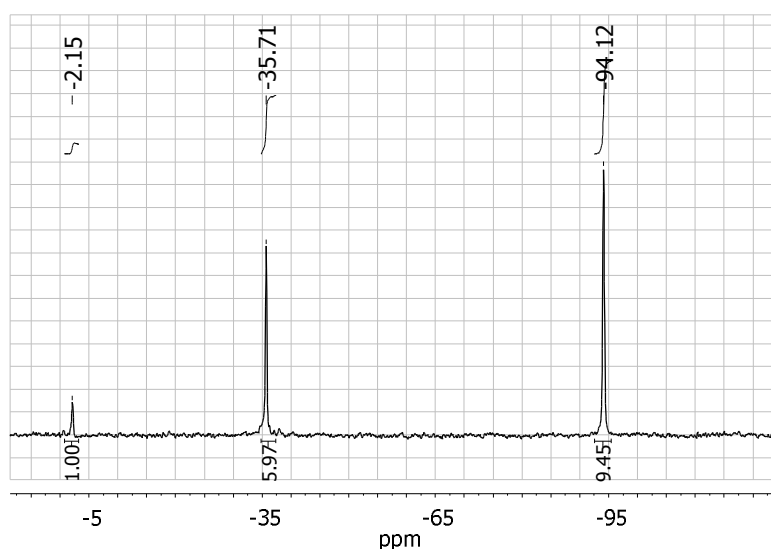
Az eddigiekben tárgyalt alkilezőszerek szobahőmérsékleten folyadékok. A szilárd halmazállapotú α,α' -diklór-*p*-xilollal is reagáltattam a pta-t oldószermentes közegben, és bár képződött a várt $\{(\text{pta})\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-(pta)}\}\text{Cl}_2$ ($\delta = -82,02$ ppm), de a reakció nem ment végbe teljesen (25. ábra). A kiindulási foszfinnak csak 43 %-a alakult át.



25. ábra: A $\text{Cl-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-Cl}$ és pta oldószermentes reakciójában képződő anyagok nehézvízben felvett ${}^{31}\text{P}$ -NMR spektruma

Az itakonsav esetében a reakció egy hét alatt lejártszódott, és a megfelelő, a 10. ábrán 3-as jelzéssel ellátott foszfóniumsó képződött. A pta és az akrilsav-metilészter oldószermentes reakciójában olajos termék képződött, melyet nem dolgoztam fel.

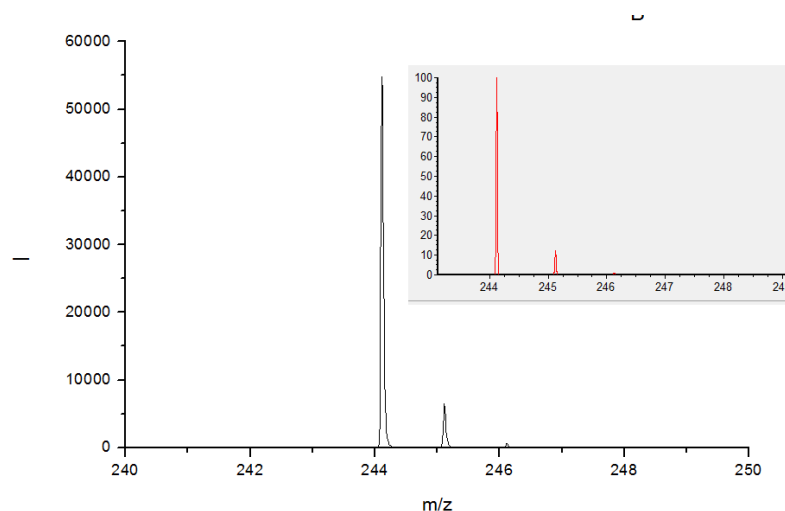
Míg az eddig ismertetett oldószermentes reakciókban a foszfin nem oxidálódott, a pta és acetiléndikarbonsav reakciójában nagy mennyiségű pta-oxid ($\delta = -2,15\text{ppm}$) képződött. A 26. ábrán látható, hogy a termék ($\delta = -35,71\text{ ppm}$) mellett jelentős mennyiségű pta ($\delta = -94,12\text{ ppm}$) is jelen volt.



26. ábra: A pta reakciója acetiléndikarbonsavval oldószermentes közegben

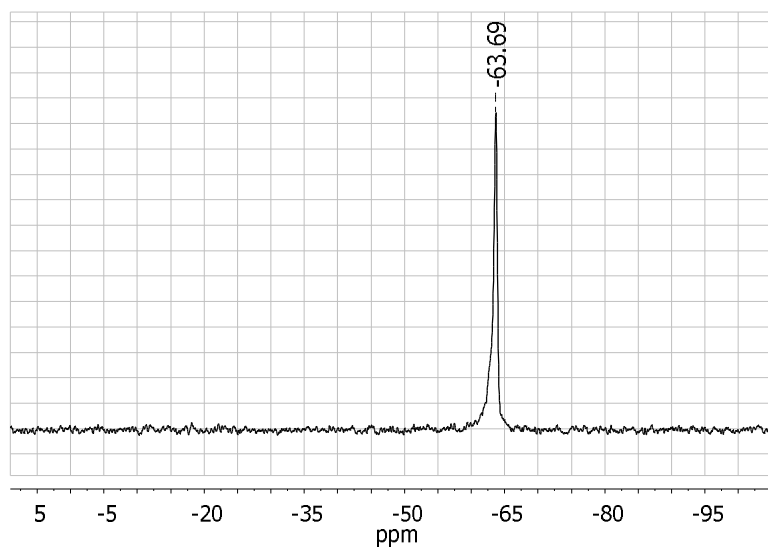
5.4. Spirofoszforánok képződése oldószermentes közegben

A Fizikai Kémiai Tanszéken végzett korábbi kísérletek egyértelműen igazolták, hogy az N-alkilezett pta származékok nem képeznek foszfóniumsót az aktivált olefinekkel. Ha azonban 1,3,5-triaza-7-(2-karboxietil)-foszfaadamantánt (5) oldószermentes körülmények között reagáltattam metil-jodiddal, akkor egy olyan szilárd anyagot kaptam, melynek a pozitív ion üzemmódban felvett ESI-MS tömegspektrumában a legintenzívebb csúcs: $m/z = 244,109$. Ha azt feltételezzük, hogy a kiindulási vegyület N-metileződött, akkor a molekula összegképlete: $C_{10}H_{19}N_3O_2P$. Ezzel az összetétellel a számolt, és a mért tömegspektrumok jó egyezést mutatnak (27. ábra).



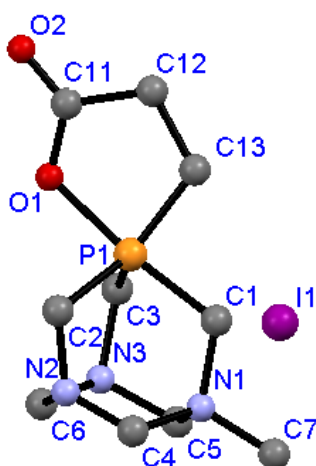
27. ábra: Az 1,3,5-triaza-7-(2-karboxiletil)-foszfaadamantán metilezésekor képződő anyag tömegspektruma

Azt vártuk, hogy az N-metilezés nem változtatja meg lényegesen az **5** vegyület ^{31}P -NMR-spektrumát, azonban a várt -35,5 ppm körüli érték helyett, lényegesen eltérő kémiai eltolódásnál, $\delta = -63,69$ ppm-nél jelentkezett egy szinglett jel (28. ábra).



28. ábra: Az 1,3,5-triaza-7-(2-karboxiletil)-foszfaadamantán metilezésekor képződő anyag (7) nehézvízben felvett ^{31}P NMR spektruma

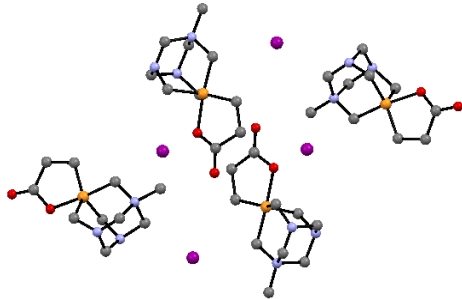
A szilárd anyag metanolban is oldódik, és ezen oldat lassú bepárlásakor röntgenkristallográfiai vizsgálatra alkalmas egykristályt nyertem. A molekulaszervezet rámutatott arra, hogy a metilezéssel egyidejűleg gyűrűzáródás is bekövetkezett (29. ábra).



29. ábra: A 7 vegyület szerkezete

A hosszútávú elrendeződést, valamint a legfontosabb kötéstávolságokat és kötésszögeket a 2. táblázatban tüntettem fel az összehasonlításra használt (pta-Me)BF₄^[29] adataival együtt. A 7 vegyület kristálytani adatait az M1. táblázat tartalmazza.

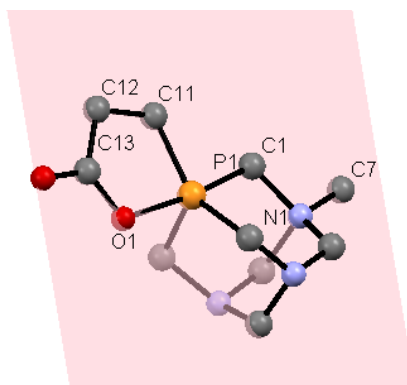
2. táblázat: A (pta-Me)BF₄ és a 7 legfontosabb kötéstávolságai (Å) és kötésszögei (°)

Kötéstávolság (Å)			Kötésszögek(°)		
	(pta-Me)BF ₄	7		(pta-Me)BF ₄	7
C7-N1	1,495	1,483	C7-N1-C1	109,93	111,17
C1-N1	1,513	1,523	C7-N1-C4	110,01	118,58
C4-N1	1,540	1,578	C7-N1-C5	109,33	101,84
C5-N1	1,547	1,474	C11-P1-C1	-	88,90
P1-C1	1,840	1,869	C11-P1-C2	-	118,33
P1-C2	1,854	1,867	C11-P1-C3	-	135,80
P1-C3	1,847	1,816	C11-C12-C13	-	116,09
P1-C11	-	1,830	C13-O1-P1	-	116,6
C11-C12	-	1,532			
C13-O1	-	1,319			
P1-O1	-	1,939			
N2-C2	1,478	1,421			
N2-C4	1,466	1,337			
N2-C6	1,433	1,408			
N3-C5	1,434	1,513			
N3-C3	1,477	1,564			
N3-C6	1,464	1,508			

A 7 vegyületben C7-N1 távolság rövidebb, de a N1-C1, N1-C4, N1-C5 kötések hosszabbak, mint a (pta-Me)BF₄ molekulában. Az N2-atom geometriája mindkét esetben hasonló, azonban a 7 vegyületben az N3-atomé torzult. A spirofoszforán(7) molekulában

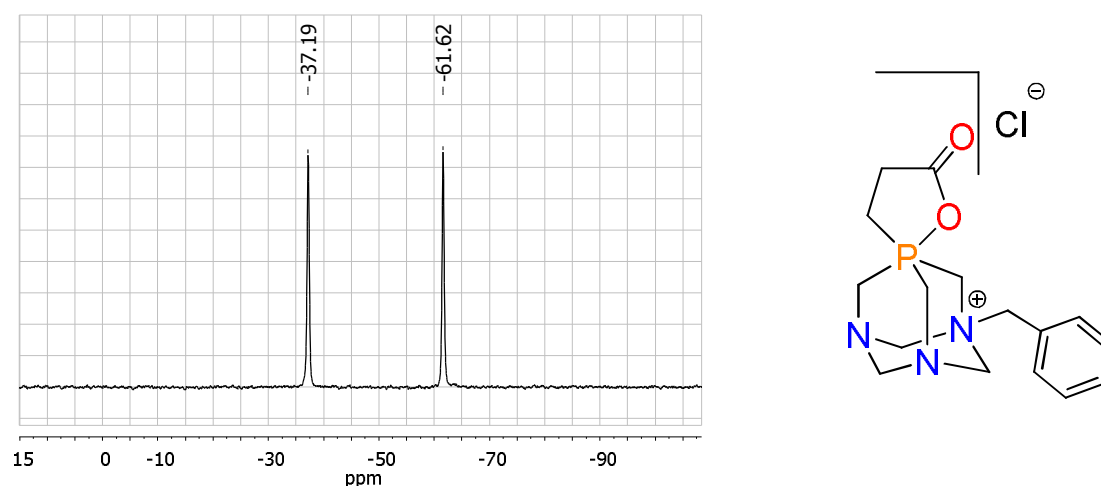
a C13-P1 távolság 1,830 Å hosszabb, mint ugyanezen két atom távolsága az **1-5** vegyületekben.

A **7** vegyületben az ötagú gyűrű közel egy síkban van, és a metil-csoport is ezen a síkon foglal helyet (30. ábra) (C11-C12-C13-O1-P1-C1-N1-C7 atomok). A kvaternerizált nitrogénatom hibahatáron belül megegyezik a pta-Me kötőszögeivel és távolságaival.



30. ábra: A spirofoszforán kation szerkezete

A 1,3,5-triaza-7-(2-karboxietil)-foszfaadamantánt(**5**) nemcsak metil-jodiddal, hanem benzil-kloriddal is reagáltattam oldószermentes körülmények között (31. ábra). Csak kb. 50 %-os átalakulást tudtam elérni, és sem a reakcióidő, sem az alkilezőszer növelése nem változtatott a konverzió.



31. ábra: Az **1** és benzil-üklorid reakcióelegyének ^{31}P -NMR spektruma, valamint a feltételezett termék képlete

Az olajos reakcióelegy D_2O -ban mért ^{31}P -NMR spektrumában a kiindulási anyag szinglett jele mellett látható másik jel ($\delta = -61,62$ ppm), az előzőleg ismertetett spirofoszforánhoz nagyon hasonló kémiai eltolódást jelez.

Terveink között szerepel további spirofoszforán típusú vegyületek előállítás.

6. Összefoglalás

A vizes közegű katalízisben gyakran használt 1,3,5-triazaz-7-foszfadamantán (pta) N- és P-alkil származékait vízben vagy oldószermentes körülmények között alakítottam ki.

Az acetiléndikarbonsav és két ekvivalens 1,3,5-triazaz-7-foszfadamantán (pta) vizes oldatát szobahőmérsékleten 24 óráig keverve egy szimmetrikus szerkezetű adduktum képződik. A foszfóniumsó összetételét elemanalízissel és ESI-MS vizsgálatokkal, oldatbeli szerkezetét multinukleáris (^{13}C -, ^{31}P -) NMR-mérésekkel, szilárd fázisú molekulaserkezetét pedig egykristály röntgendiffrakciós módszerrel határoztuk meg. A kristályban nagyszámú vízmolekula helyezkedik el, köztük és az adamantánváz, valamint a karboxilát csoportok között kiterjedt hidrogénkötés-hálózatok alakultak ki.

N-alkilezett pta-származékokat -az irodalmi 50-70% kitermeléshez képest- kitűnő 90 % feletti hozammal állítottam elő oldószermentes közegben a pta és alkil-halogenidek (metil-jodid, benzil-klorid, 1-brómbután, 1,4-dibrómbután) reakcióiban. Ugyancsak szilárd fázisú reakcióban nyertem P-alkilezett termékeket: a 1,3,5-triazaz-7-(1,2-karboxiletil)-foszfadamantán (**1**) és 1,3,5-triazaz-7-(2,3-dikarboxil-propil)-foszfa-adamantán (**3**) képződött a pta és maleinsavanhidrid, illetve itakonsav reakcióiban.

A metil-jodidot 1,3,5-triazaz-7-(2-karboxiletil)-foszfadamantánnal (**5**) reagáltatva N-metilezett spirofoszforánt állítottam elő. Összetételét elemanalízissel és ESI-MS vizsgálatokkal, oldatbeli szerkezetét multinukleáris (^{13}C -, ^{31}P -) NMR-mérésekkel, szilárd fázisú molekulaserkezetét pedig egykristály röntgendiffrakciós módszerrel határoztuk meg.

7. Summary

1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (pta) a widely used water-soluble phosphine in the aqueous phase catalysis. N- and P-alkyl derivatives of this ligand were prepared in water or solvent free conditions.

Aqueous solution of acetylenedicarboxylic acid and two eq. of pta were reacted at room temperature for 24 hours. The composition of the newly synthesized phosphonium salt was supported by ^1H -, ^{13}C - and ^{31}P - NMR, ESI-MS and elemental analysis data. The molecular structure of the zwitterionic pta-derivative in solid-state was confirmed by single crystal X-ray diffraction. The crystal-lattice contains lot of water molecules and extended hydrogen bond networks exist between the water molecules and nitrogen atoms of the adamantane-cage or carboxylic groups.

N-alkylated pta derivatives were synthesized in solid state reactions of pta with alkyl halides (methyl-iodine, benzyl-chloride, 1-brombutane and 1,4-dibromobutane). The yields of the products were above 90 % while the literature method of N-alkylation resulted only in 50-70% yields. P-alkylations of pta were also taken place without use of solvent: 1,3,5-triaza-7-(-1,2-dicarboxylethyl)-phosphaadamantane(**1**) and 1,3,5-triaza-7-(-2,3-dicarboxyl-propyl)-phosphaadamantane(**3**) were prepared in the reactions of pta with maleic anhydride or itaconic acid.

The reaction of 1,3,5-triaza-7-(-2-carboxylethyl)-phosphaadamantane(**5**) with methyl-iodide resulted in N-methyl-P(V)-spiroposphorane(**7**) at solvent-free condition. The composition of bicyclic compound was proved by ^1H -, ^{13}C - and ^{31}P - NMR, ESI-MS and elemental analysis data and its solid state structure was also determined by single crystal X-ray diffraction.

8. Köszönetnyilvánítás

Őszinte köszönetemet fejezem ki Dr. Kathó Ágnes tudományos főmunkatársnak, dolgozatomhoz nyújtott nagyon sok segítségével, hasznos tanácsaiért, az átadott szaktudásért, tapasztalatokért és támogatásáért, kedvességéért, az irántam tanúsított türelméért, valamint a munkámba befektetett rengeteg energiájáért, amivel hozzájárult dolgozatom elkészítéséhez.

Hatalmas köszönet illeti Dr. Udvardy Antal tudományos munkatársat, amiért mindig segítségemre volt az elméleti és gyakorlati problémák megoldásában, valamint az NMR mérésekben és kiértékelésében is nélkülözhetetlen segítségemre volt. Köszönöm, hogy szakértelmével, szakmai tanácsaival és áldozatos munkájával, a rám szánt idővel zökkenőmentesen biztosította munkám előrehaladását.

Köszönettel tartozom Dr. Bényei Attila egyetemi docensnek a röntgendiffrakciós mérésekért, Dr. Kiss Attilának egyetemi adjunktusnak az elemanalízis vizsgálatokért, illetve Dr. Nagy Lajosnak egyetemi tanársegédnek, Nagy Tibor és Antal Borbála PhD-hallgatóknak a tömegspektrometriás mérésekért.

Köszönet illeti a Debreceni Egyetem Fizikai Kémia Tanszék vezetőjét Dr. Gáspár Vilmost, hogy lehetővé tette, hogy dolgozatomat a tanszéken készíthessem el.

Köszönöm a D604 labor dolgozóinak, Nagy Evelin és Szikszai Dorina PhD hallgatóknak a kedves fogadtatást és hogy mindig segítségemre voltak a laboratóriumban folytatott munka során.

A kutatás az OTKA (K 101372), a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0043 számú ENVIKUT projekt keretében és a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 Nemzeti Kiválóság Program című kiemelt projekt keretében az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.



9. Irodalomjegyzék

- [1] D. J. Daigle, A. B. Pepperman, S. L. Vail, *J. Heterocyclic Chem.*, 1974, 11(3), 407-408
- [2] D. J. Daigle, *Inorg Synth.*, 1998, 32, 40-45
- [3] a./ A. D. Phillips, L. Gonsalvi, A. Romerosa, F. Vizza, M. Peruzzini, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, 248, 955-993; b./J. Bravo, S. Bolano, L. Gonsalvi, M. Peruzzini, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, 254, 555-607
- [4] K. J. Fisher, E. C. Alyea, N. Shahnazarian, *PhosphorusSulfur*, 1990, 48(1-4), 37-40.
- [5] Udvardy Antal doktori értéke, Debreceni Egyetem, 2013.
- [6] A. Mena-Cruz, P. Lorenzo-Luis, A. Romerosa, M. Saoud, M. Serrano-Ruiz, *Inorg. Chem.*, 1997, 46(15), 6120-6128
- [7] Sitaram Acharya doktori értekezése, University of Missouri-St. Louis, St. Louis, Missouri, 2012
- [8] W. A. Reeves, F. F. Flynn, J. D. Guthrie, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, (14), 3923-3924.
- [9] K. H. Jogun, J. J. Stezowski, E. Fluck, H. J. Weissgraeber, *Zeitschrift Naturforschung-B*. 1978, 33B(11), 1257-1262.
- [10] K. H. Jogun, J. J. Stezowski, E. Fluck, H.-J. Weissgraeber, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 1978, 33, 1257-1259.
- [11] B. Assmann, K. Angermaier, M. Paul, J. Riede, H. Schmidbaur, *Chemische Berichte*, 1995, 128(9), 891-900.
- [12] D. J. Darensbourg, J. C. Yarbrough, S. J. Lewis, *Organometallics*, 2003, 22(10), 2050-2060
- [13] C. Larpent, H. Patin, *Tetrahedron*, 1988, 44(19), 6107-6118.
- [14] in: E. Müller (Ed.), *Methoden Der Organischen Chemie (Houben-Weyl)* K. Jödden: *Organische Phosphorverbindungen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1982), pp. 491
P. Beck, in: *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 2, (Eds. : G. M. Kosolapoff, L. Maier), Wiley-Interscience, Weinheim, 1972; M. Edmonds, A. Abell *The Wittig Reaction in Modern Carbonyl Olefination*. Edited by Takeshi Takeda 2004 Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- [15] V. P. Balema, J. W. Wiench, M. Pruski, V. K. Pecharsky, *Chem. Commun.*, 2002, 724-725

- [16] A. Bényei, J. N. W. Stafford, Á. Kathó, D. J. Darensbourg, F. Joó *J. Mol. Catal.* 1993, 84(2), 157-163
- [17] C. Larpent, G. Meignan, H. Patin, *Tetrahedron*, 1990, 46, 6381-6398
- [18] a./X. Tang, B. Zhang, Z. He, R. Gao, Z. He, *Adv. Synth. Catal.*, 2007, 349, 2007-2019.
b./X. Xu, C. Wang, Z. Zhou, X. Tang, Z. He, C. Tang, *Eur. J. Org. Chem.*, 2007, 4487-4491.
- [19] a./ V. I. Siele, *J. Heterocycl. Chem.*, 1977, 14(2), 337-339, b./ D. J. Darensbourg, C. G. Ortiz, J. W. Kamplain, *Organometallics*, 2004, 23, 1747-1754
- [20] Molnár Henrietta Szakdolgozata, Debreceni Egyetem, 2010
- [21] Szarvas Tímea Szakdolgozata, Debreceni Egyetem, 2014
- [22] S. Bolano, M. Rodriguez-Rocha, J. Bravo, J. Castro, E. Onate, M. Peruzzini, *Organometallics*, 2009, 28(20), 6020-6030.
- [23] M. Benhammou, R. Kraemer, H. Germa, J.-P. Majoral, J. Navech, *Phosphorus Sulfur* 1982, 14, 105-109; J. Navech, R. Kraemer, J.-P. Majoral, 1980, *Tetrahedron Lett.*, 21, 1449.
- [24] D. J. Daigle, A. B. Pepperman Jr., G. Boudreaux, *J. Heterocycl. Chem.*, 1974, 11, 1055-1061
- [25] SIR92:A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.*, 1993, 26, 343-350.
- [26] SHELX97: Includes SHELXS97, SHELXL97, CIFTAB and SHELXA – Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). G. M. Sheldrick, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tamman strasse 4, D-3400 Göttingen, Germany, 1998.
- [27] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 1999, 32, 837-838
- [28] E. Fluck, J.-E. Forster, J. Weidlein, E. Hadicke, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* , 1977, 32, 499
- [29] P. Smolenski, A. M. Kirillov, M. F. C. G. da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* , 2008, 64, o556

Melléklet M1.

	6	7
Összegképlet	$C_{16}H_{39,50}N_6O_{10,50}P_2$	$C_{10}H_{19}N_3O_2P \cdot I$
molekulatömeg	545,97	371,15
kristályosztály	Monoklin	Ortorombos
pontcsoport	$C2/c$	$Pnma$
Kristály mérete	$0,45 \times 0,35 \times 0,2$	$0,30 \times 0,25 \times 0,1$
$a / \text{\AA}$	13,4490(10)	15,812(5)
$b / \text{\AA}$	11,7490(10)	6,723 (5)
$c / \text{\AA}$	32,0900(10)	12,966 (5)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	102,310(10)	90
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{\AA}^3$	49,54	1378,3 (12)
Z	8	4

Melléklet M2.

