

**DOKTORI ÉRTEKEZÉS**

**SZTÉRIKUS HATÁSOK PALLÁDIUMKOMPLEXEK  
ÖNSZERVEZŐDÉSÉBEN**

**Hollóné Sitkei Eszter**

Témavezető: **Dr. Besenyei Gábor**

Az MTA doktora, tudományos tanácsadó

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Doktori Iskola

A doktori iskola vezetője: Dr. Inzelt György

Elméleti és fizikai kémia, anyagszerkezetkutatás alprogram

Programvezető: Dr. Surján Péter

MTA Kémiai Kutatóközpont

Szerkezeti Kémiai Intézet

2009

## TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS	4
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	5
2.1. ÖNSZERVEZŐDŐ FÉMKOMPLEXEK	5
2.1.1. Molekuláris négyzetek	7
2.1.2. Háromszögek és háromszög-négyzet egyensúlyok	10
2.1.3. Egyéb „sík” alakzatok	14
2.1.4. Térbeli alakzatok	20
2.1.5. Az önszerveződő fémkomplexek lehetséges alkalmazásai	26
2.2. A SZTÉRIKUS HATÁSOK JELENTŐSÉGE	32
2.2.1. Sztérikus hatások a koordinációs kémiában	32
2.2.2. A sztérikus hatások megnyilvánulása az önszerveződésben	35
3. CÉLKITŰZÉS	39
4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSŰK	40
4.1. A KELÁTKÉPZŐ DIAMINLIGANDUM TÉRIGÉNYÉNEK HATÁSA	
A $[\text{Pd}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{NO}_3)_2]$ KOMPLEXEK ÖNSZERVEZŐDÉSÉBEN	40
4.1.1. A kiválasztott diaminok	40
4.1.2. A térigény becslése	40
4.1.3. A kelátképző diaminok térigényének hatása a $[\text{Pd}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{NO}_3)_2]$ komplexek 4,4'-bipiridinnel mutatott reakciójában	42
4.1.3.1. A $[\text{Pd}(\text{tmen})(4,4'\text{-bpy})_n(\text{NO}_3)_{2n}]$ rendszer vizsgálata	43
4.1.3.2. A trimer/tetramer arány változása a $[\text{Pd}(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^{2+}$ sarokelemek sztérikus sajátságának függvényében	46
4.2. ÚJ, ACENAFTÉNKINON-DIIMIN TÍPUSÚ LIGANDUMOK ELŐÁLLÍTÁSA	49
4.3. A KETTŐS KELÁTKÉPZŐ LIGANDUM SZERKEZETI JELLEMZÉSE ÉS KOORDINÁCIÓS KÉMIAI SAJÁTSÁGAI	52
4.3.1. A kettős kelátképző ligandum szerkezeti sajátságai	52
4.3.2. Önszerveződés a kettős kelátképző ligandummal	55
4.4. A SZTÉRIKUS HATÁS MEGNYILVÁNULÁSA A <i>PARA</i> - ÉS AZ <i>ORTO</i> -LIGANDUM $\text{Pd}(\text{II})$ -BISZ(DIFENIL-FOSZFINO)-KOMPLEXEKSEL LEJÁTSZÓDÓ REAKCIÓIBAN	58
4.4.1. Kísérletek $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$ sarokelemmel	59
4.4.1.1. Komplexképzés <i>para</i> -ligandummal Pd:L = 1:1 mólarányánál	59

4.4.1.2. Komplexképzés <i>orto</i> -ligandummal – a kelátképző helyen történő koordináció vizsgálata	62
4.4.1.3. Komplexképzés <i>para</i> -ligandummal Pd:L = 2:1 molaránynál	63
4.4.1.4. Az ESI-MS- és DOSY-vizsgálatok eredményei	67
4.4.2. Kísérletek [Pd(dppf)(OTf) <sub>2</sub> ] tektonnal	74
4.4.3. Kísérletek [Pd(dppe)(OTf) <sub>2</sub> ] tektonnal	76
5. KÍSÉRLETI RÉSZ	79
5.1. AZ ALKALMAZOTT VIZSGÁLATI MÓDSZEREK	79
5.2. AZ ALAPANYAGOK ELŐÁLLÍTÁSA	80
5.2.1. Palládium sarokelemek	80
5.2.2. Többfunkciós ligandumok	81
5.3. AZ ÖNSZERVEZŐDŐ FÉMKOMPLEXEK SZINTÉZISE	85
5.3.1. Aminkomplexek	85
5.3.2. Komplexek a kettős kelátképző ligandummal	86
5.3.3. Foszfinkomplexek	87
6. ÖSSZEFOGLALÁS	92
7. IRODALOMJEGYZÉK	95
8. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	102
9. MELLÉKLETEK	103
9.1. RÖVID ÖSSZEFOGLALÁS	103
9.2. SHORT SUMMARY	104

## 1. BEVEZETÉS

Csaknem két évtizeddel ezelőtt a koordinációs kémiában egy új szintézismódszert kezdtek használni. Az eljárást, mellyel a célszerűen kialakított építőelemekből (tektonokból) egy lépésben állíthatók elő előre megjósolható alakú, koordinatív kötésekkel felépülő aggregátumok, az angol nyelvű szakirodalom általában a „self-assembly” névvel illeti. Az önszerveződés nemcsak a koordinációs kémia, hanem az anyagszerkezettel foglalkozó egyéb tudományterületeken is értelmezhető fogalom, éppen ezért több definíció is létezik arra nézve, hogy egy adott szerkezet kialakulása mikor tekinthető önszerveződésnek.

Hamilton szerint az önszerveződés „the non-covalent interaction of two or more molecular subunits to form an aggregate whose novel structure and properties are determined by the nature and positioning of the components” [1]. Whitesides definíciója hasonló: „the spontaneous assembly of molecules into structured, stable, non-covalently joined aggregates” [2]. Ez a két értelmezés a másodlagos, nemkovalens kötésekkel kapcsolódó szerkezetek képződésére szűkíti le az önszerveződés fogalmát. Jellemzően ilyen aggregátumokat találunk például a biológiai rendszerekben, kristályszerkezetekben.

Lehn meghatározása a fő pontokban megegyezik az előzőekkel, azonban tágabb értelmezést enged meg: „the evolution towards spatial confinement through spontaneous connection of a few/many components, resulting in the formation of discrete/extended entities at either the molecular, covalent, or supramolecular, non-covalent level” [3]. Eszerint a definíció szerint tekinthetők önszerveződésnek a fémkomplexek körében spontán lejátszódó, új szerkezetekhez vezető reakciók is.

Az önszerveződő fémkomplexek szintézise során számtalan szabályszerűséget fedeztek fel a kilencvenes évek eleje óta, amelyek alapján jó előrejelzések adhatók az egyes építőelemekből előállítható alakzatokra nézve. Megállapították, hogy az alkalmazott tektonokon kívül még számos tényező, mint például a hőmérséklet, a koncentráció, védéngmolekulák jelenléte, az ellenionok vagy az oldószer anyagi minősége is befolyásolja a kapott termékek nuklearitását, illetve több termék esetén ezek arányát. Ennek ellenére időnként az önszerveződési reakciók nem a várt eredményre vezettek. Úgy tűnt, hogy ennek hátterében a sztérikus hatások állhatnak, azonban szisztematikus vizsgálatok híján erre az irodalomban nem lehetett egyértelmű választ találni. Munkánk során ezt a hiányt akartuk pótolni, segítséget nyújtva ezzel az önszerveződő rendszerek még jobb megértéséhez.

Megjegyzés [GB1]: ???

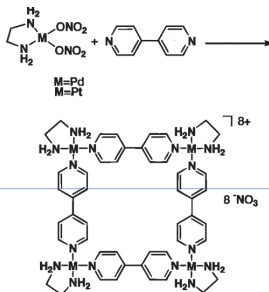
Megjegyzés [GB2]: ???

Megjegyzés [GB3]: ???

## 2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

### 2.1. ÖNSZERVEZŐDŐ FÉMKOMPLEXEK

Az olyan többmagvú fémkomplexek szintézise, melyben ligandumok és szabad koordinációs helyeket tartalmazó fémkomplexek (közel) kvantitatívan hoznak létre előre eltervezett, valamely síkbeli vagy térbeli alakzattal rokonítható formát, mintegy két évtizede képezi intenzív vizsgálatok tárgyát [4]. Az első sikeres kísérletet M. Fujita, J. Yazaki és K. Ogura hajtották végre, akik a  $[\text{Pd}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$  komplexet 4,4'-bpy ligandummal metanol:víz:etanol 1:1:2 arányú elegyében reagáltatva egyetlen komponens képződését figyelték meg (en = etilén-diamin, bpy = bipiridin) [4a]. A termék  $^1\text{H-NMR}$ -spektrumában csupán három jelet detektáltak (az en  $\text{CH}_2$ -, és a 4,4'-bpy *ortho*- és *meta*-protonjait). Az azonos helyzetű hidrogénatomok ekvivalenciája azt mutatta, hogy a reakcióban zárt geometriai alakzat képződött, amelyet a síknégyzetes palládium sarokelem és a lineáris, hídhelyzetű 4,4'-bipiridin használata miatt négyzet alakú tetramerként értelmeztek (1. ábra). Tömegspektrometriai módszerrel (ESI-MS) [5], illetve naftalin jelenlétében metanol-víz elegyből nyert egykristályon végzett röntgendiffrakciós méréssel is sikerült igazolni a négyzet alakú tetramer képződését (ESI = electrospray ionization). További vizsgálataik során a Pt-analógot is előállították [6].



1. ábra<sup>1</sup>

A módszert sokféle vegyületcsalád tanulmányozására terjesztették ki, melyekről számos összefoglaló közleményben részletesen beszámoltak [4b-4i]. A kezdeti kutatások elsősorban arra irányultak, hogy minél többféle geometriai formát utánozó molekulát hozzanak létre önszerveződéssel. Több stratégiát is kidolgoztak annak érdekében, hogy a lehető legpontosabban megtervezett formájú molekulákat állítsák elő.

Az úgynevezett *molekulakönyvtár modell* a koordinatív kötések jelentős irányítottságán alapul. A fémkomplexek körében erősebb és irányítottabb kötések figyelhetők meg, mint a hidrogénhidas szerkezeteknél, ami elvi lehetőséget nyújt arra, hogy a megfelelő szöget meghatározó építőelemek felhasználásával a kívánt sík- vagy térbeli formákat állítsuk elő. A

**Megjegyzés [GB4]:** M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 5645-5647

**Megjegyzés [GB5]:** Fujita, ChemComm1996

**Megjegyzés [GB6]:** ?????

**Megjegyzés [GB7]:** Stang, ChemRev2000 és még sokan mások!

<sup>1</sup> Az irodalmi fejezet ábráit az eredeti közleményekből vettem.

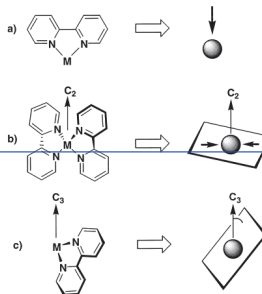
módszer két fontos feltétele az, hogy a ligandumok legyenek kellőképpen merevek, és a kötésszögek az önszerveződés következtében csak minimálisan változzanak meg. Ez a megközelítés főleg **Verkade**, **Fujita** és **Stang** nevéhez fűződik [7]. Flexibilis ligandumok a várttól eltérő szerkezeteket eredményezhetnek.

Ditopid Subunit Ditopid Subunit	60°	90°	109.5°	120°	180°
60°					
90°					
109.5°					
120°					
180°					

1. táblázat

Az 1. táblázat olyan építőelemek szematikusan rajzolt mutatja be, melyekben a donatoromok vagy az akceptorhelyek által bezárt szög 60° és 180° között változik. A molekulakönyvtár modell alapján például négyzet alakú termék képződése várható, amennyiben egy lineáris ligandumot két szabad koordinációs helyét *cis*-helyzetben tartalmazó síknégyzetes fémkompleksszel reagáltatunk. Hasonló megfontolások alapján az irányított kötések figyelembe vételével a különböző sík- és térbeli alakzatok megtervezhetők. Ez a megközelítés sok kísérlet esetében sikeres stratégiának bizonyult.

Az úgynevezett *szimmetria-kölcsönhatás* modellt **Saalfrank**, **Lehn** és **Raymond** vezette be [8]. Ez a módszer két- vagy többfajú ligandumokat és „csupasz” fémionokat vagy fématomokat tartalmazó komplexek esetében alkalmazható sikeresen. A donatoromok és a központi fém által bezárt szöget felelő vektort (2/a ábra) kelátvektornak nevezték el.



2. ábra

**Megjegyzés [GB8]:** (30) Stricklen, P. M.; Volcko, E. J.; Verkade, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2494-

**Megjegyzés [GB9]:** (16) (a) Fujita, M.; Ogura, K. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *148*, 249; (b) Fujita, M. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 417-

**Megjegyzés [GB10]:** (14) Stang, P. J.; Olenyuk, B. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502. (15) Olenyuk, B.; Fechtenko, I.; Stang, P. J. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1998**, 1707

**Megjegyzés [GB11]:** (25) Saalfrank, R. W.; Bemt, I.; Uller, E.; Hampel, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2482. (26) Saalfrank, R. W.; Burak, R.; Reibs, S.; Low, N.; Hampel, F.; Stachel, H. D.; Lentmaier, J.; Peters, K.; Peters, E. M.; von Schnering, H. G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 993.

**Megjegyzés [GB12]:** (27) Baxter, P. N. W.; Lehn, J.-M.; Baum, G.; Fenske, D. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 102. (28) Baxter, P. N. W.; Lehn, J.-M.; Kneisel, B. O.; Baum, G.; Fenske, D. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 113.

**Megjegyzés [GB13]:** (22) (a) Caulder, D. L.; Raymond, K. N. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1185; (b) Caulder, D. L.; Raymond, K. N. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 975.

A ligandum fő tengelyére merőleges síkot kelátsíknak (2/b) ábra) hívják, amely kétfogú ligandumokat tartalmazó komplexek esetében magában foglalja az összes kelátvektort. A fő szimmetriatengely és a kelátképző csoport donoratomjait tartalmazó sík által bezárt szöget (2/c) ábra) pedig a komplex ún. megközelítési szögeként definiálták. A szimmetriasíkok és a hidhelyzetű ligandumok kölcsönhatásából jelzik előre a várható szerkezeteket.

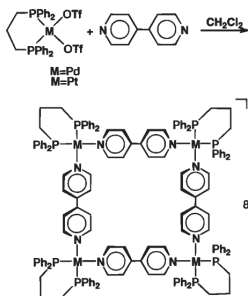
Mivel munkánk során a Pd(II)-vegyületeket a molekulakönyvtár modell alapján állítottuk elő, az irodalmi összefoglalóban fellelhető példák jelentős része ennek a startégiának az előnyeit és a korlátait fogja bemutatni, elsősorban síknégyzetes és oktaéderez komplexeken. Először azt tekintjük át, hogy a fenti módszerek milyen alakzatok előállításában vezettek sikerre.

### 2.1.1. Molekuláris négyszetek

A molekulakönyvtár modell alapján lineáris és 90°-os szöget bezáró elemek 1:1 arányú felhasználásával molekuláris négyszetek képződése várható. Az irodalomban található számos példa közül mutatok be most néhányat.

Az első tudatosan létrehozott, négyszetet eredményező önszerveződést Fujita és munkatársai figyelték meg 1990-ben (1. ábra) [4a].

Stang és Cao [9] lineáris 4,4'-bpy-t síknégyzetes  $[M(dppp)(OTf)_2]$  komplexekkel 1:1 arányban reagáltatva molekuláris négyszetek kvantitatív képződését figyelte meg (3. ábra) ( $M = Pd(II), Pt(II)$ ,  $dppp = 1,3$ -bisz(difenil-foszfino)-propán,  $OTf = CF_3SO_3^-$ ). A termékek



3. ábra

A 4,4'-bipiridin helyett pirazint alkalmazva  $[M(dppp)(pyr)_2](OTf)_2$  összetételű monomer komplexeket sikerült előállítani ( $pyr = pirazin$ ),

levegőn stabilis, szilárd anyagok, jól oldódnak diklór-metánban, kloroformban, nitro-metánban, etanolban, metanolban és acetóban, viszont vízben, dietil-éterben, hexánban, pentánban, benzolban, toluolban, acetonitrilben oldhatatlanok. Jellemzésüket multinukleáris NMR-vizsgálattal ( $^1H$ -,  $^{31}P$ -,  $^{13}C$ -,  $^{19}F$ -NMR) és elemanalízissel végezték. Megállapították, hogy a négyszetek NMR-jelei mellett nem lehet megfigyelni a monomereket, illetve a négyszet képződése közben fellépő intermediereket.

A 4,4'-bipiridin helyett pirazint alkalmazva

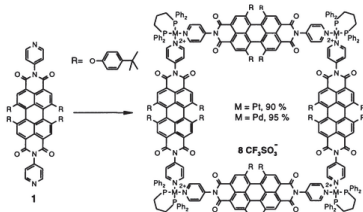
Megjegyzés [GB14]: JACS 1994, 4981-4982.

amelyeknek a molekulaszervezetét egykristálydiffrakcióval is meghatározták. A monomerek képződésének okát Stang és Cao elektronos és szterikus okokban látta. A kettő közül az utóbbi igazolható egyszerűen, hiszen a molekulaszervezetekben megfigyelhető, hogy a túlságosan rövid hídligandum következtében a pirazin nitrogénatomjaihoz kapcsolódó  $[\text{Pd}(\text{dppp})]^{2+}$  sarokelemek fenilgyűrűi között erős szterikus gátlás lép fel.

Később a  $[\text{Pt}(\text{dppp})(4,4'\text{-bpy})_4(\text{OTf})_8]$  összetételű négyzet szerkezetét sikerült egykristálydiffrakciós módszerrel is meghatározniuk [10].

Lehn és munkatársai piridil-porfirineket *cis*- és *transz*-Pd(II)- vagy Pt(II)-komplexekkel reagáltatva olyan molekuláris négyzeteket állítottak elő, amelyek M-N és M-C kötések is tartalmaznak [11]. A piridil-porfirineket *cis*-helyzetben koordináló fémionok a négyzetek sarkain, míg *transz*-esetben az oldalain foglalnak helyet.

Würthner és Sautter szintén kizárólag négyzetek képződését figyelték meg  $[\text{M}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$  komplexek és az általuk előállított perilén ligandum reakciójában (4. ábra, M = Pd(II), Pt(II)) [12].



4. ábra

A termékek képződése során a ligandum optikai és elektrokémiai sajátosságai változatlanok maradnak a szabad ligandummal összehasonlítva. A négyzet alakú tetramer ligandumai között elektrokémiai módszerekkel nem mutatható ki kölcsönhatás.

Cotton és munkatársai molibdén sarokelemmel és különféle dikarboxilát-ligandumokkal állítottak elő molekuláris négyzeteket (5. ábra), melyeket  $^1\text{H-NMR}$ -rel jellemezték [13]. A legegyszerűbb komplexből egykristályt tudtak növesztetni, amelynek röntgendiffrakciós vizsgálata kétséget kizáróan bizonyította a szerkezetet.

A ródiум sarokelemet a ligandummal 1:1 arányban reagáltatva háromszög alakú trimer terméket kaptak, amelynek szerkezetét diffrakciós úton igazolták [13]. Négyzet képződését csak akkor figyelték meg, ha a ligandum:sarokelem arányt 10:1-re növelték. Hogy a várt négyzet helyett miért a sokkal feszültebb háromszög képződött a reakcióban, arra ebben a

Megjegyzés [GB15]: NL164

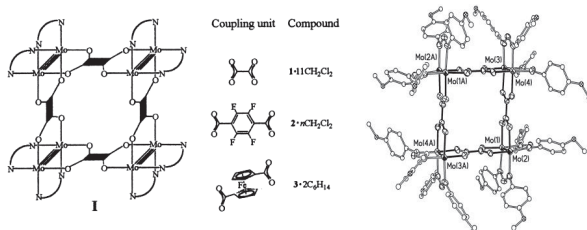
Megjegyzés [GB16]: NL168

Megjegyzés [GB17]: NL169

Megjegyzés [GB18]: NL165



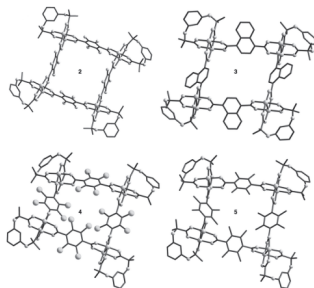
közleményben még nem tudtak választ adni. A háromszög-négyzet egyensúlyokkal foglalkozó részben visszatérek még a kérdésre.



5. ábra

A fentihez egészen hasonló rendszert alkalmaztak Bonar-Law és munkatársai [14], akik szintén Rh(II)-komplexeket és dikarboxilát ligandumokat reagáltatva állítottak elő molekuláris négyzeteket (6. ábra). Megfigyelték, hogy ha a dikarboxilát molekula arilsoportján a hidroxilsoportnál nagyobb szubsztituensek vannak, ez a zsúfoltság miatt a hidhelyzetű ligandumok elhajlásához, elcsavarodásához vezet.

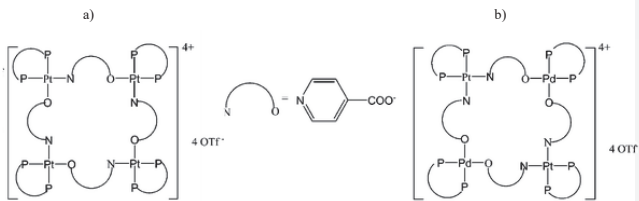
Megjegyzés [GB19]: NL170



6. ábra

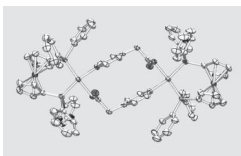
Hor és munkatársai [Pt(dppf)(OTf)<sub>2</sub>] komplexet reagáltattak izonikotinsavval (dppf = bisz(difenil-foszfino)-ferrocén) [15]. Termékként az előre várható négyzet mellett (7/a ábra) egy olyan monomert figyeltek meg, amelyben a platina sarokelemhez két hidligandum koordinálódik. A monomert és a négyzet anioncserével elválasztható egymástól. A monomert [Pd(dppf)(OTf)<sub>2</sub>] tectonnal reagáltatva heteronukleáris négyzehez jutottak (7/b ábra).

Megjegyzés [GB20]: Dalton Trans. 2004, 3389-3395



7. ábra

Ha a hídligandumba a piridingyűrű és a karboxilcsoport közé egy  $\text{CH}_2$ -csoportot építettek, az önszerveződés eredménye a röntgendiffrakcióval nyert molekulaszervezetet látható dimer komplex volt (8. ábra).



8. ábra

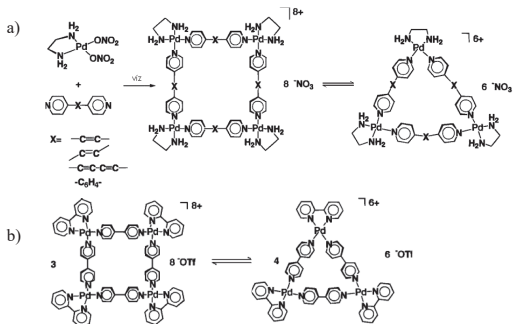
### 2.1.2. Háromszögek és háromszög-négyzet egyensúlyok

Az önszerveződő négyzetekhez képest viszonylag ritkán sikerült síknégyzetes sarokelemekkel molekuláris háromszögeket a reakció egyedüli termékeként előállítani. Ez érthető, hiszen a háromszög a négyzethez képest sokkal feszültebb, termodinamikailag kevésbé stabilis rendszer. Ennek ismeretében meglepő, hogy az irodalomban időnként trimerek kvantitatív képződéséről számolnak be, és igen gyakran figyelnek meg trimer-tetramer egyensúlyokat is.

Háromszög alakú komplex spontán képződésére már az önszerveződés szisztematikusan vizsgálata előtti időből is találhatunk példát [16]. Hartley és munkatársai  $[\text{Pd}(\text{dppe})(\text{CN})_2]$  komplexet  $\text{AgClO}_4$ -tal acetonitrilben reagáltatva a várt anioncsere helyett a cianidhidas  $[\text{Pd}_3(\text{dppe})_3(\mu\text{-CN})_3][\text{ClO}_4]_3$  trimer komplex képződését tapasztalták (dppe = 1,2-bis-(difenilfoszfino)-etán). A termék szerkezetét  $^{31}\text{P}$ - és  $^1\text{H}$ -NMR-vizsgálatokkal, illetve egykristályon végzett röntgendiffrakciós méréssel igazolták.

A legkorábbi, önszerveződéssel előálló háromszög-négyzet egyensúlyokról a kilencvenes évek közepén jelentek meg közlemények.

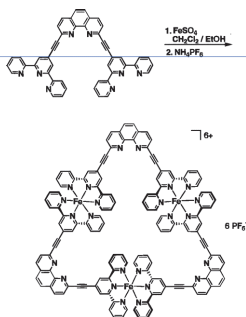
Megjegyzés [GB21]: 1170



9. ábra

Fujita és munkatársai [5] azt figyelték meg, hogy az önszerveződést leíró első cikkükben [1a] bemutatott rendszer módosításával trimer és tetramer komplexek egyensúlyi elegye áll elő. Amint a 9/a ábrán látható, a reakciók egyensúlyra vezettek, amennyiben a merev 4,4'-bpy ligandum flexibilisebb származékait reagáltatták a sikknégyszetes  $[\text{Pd}(\text{en})]^{2+}$  sarokelemmel, illetve akkor is, ha hídhelyzetű ligandumként ugyan 4,4'-bpy-t használtak, azonban a sarokelemet a  $[\text{Pd}(\text{en})]^{2+}$ -től elektronos és szterikus sajátágaiban is jelentősen különböző, bár szintén sikknégyszetes  $[\text{Pd}(2,2\text{'-bpy})]^{2+}$ -re cserélték (9/b ábra). Ezek a megfigyelések rámutattak arra, hogy az irányított kötésekben alapuló tervezés valóban csak bizonyos határok között érvényes.

Ziessel és munkatársai [17] szintén arra hívták fel a figyelmet, hogy az önszerveződéssel előálló komplexek időnként csak részben egyeznek a várható termékekkel. Olyan ligandumot állítottak elő, amelynek a terminális donorcsoportjai  $60^\circ$ -os szöget zárnak be egymással, és ezt vas(II)-sókkal reagáltatva a 10. ábrán látható trimer termék képződését várták. Ezzel szemben az NMR- és ESI-MS-vizsgálataik alapján azt találták, hogy az építőelemeknek csak mintegy 75 %-a képez trimereket, a többitől pedig négyzet alakú tetramerek állnak elő.

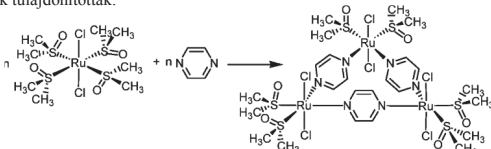


10. ábra

Megjegyzés [GB22]: ChemComm, 1996, 1535-1536

Megjegyzés [GB23]: 1158

Zangrando és munkatársai [18] a molekulakönyvtár modell alapján azt feltételezték, hogy az oktaéderes Ru(II)-komplex és a rövid, merev, egyenes pirazin hidligandum reakciójában négyzet képződése várható. Ehelyett a reakcióban kvantitatívan molekuláris háromszög állt elő (11. ábra). Az eredményt a segédligandumok (DMSO, Cl<sup>-</sup>) szterikus hatásának tulajdonították.



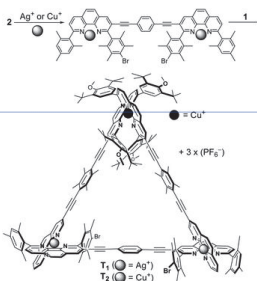
11. ábra

Korábban már mások is beszámoltak arról, hogy síknégyzetes sarokelemekkel és pirazin hidligandummal kizárólag háromszög képződését figyelték meg. Stang és munkatársai [19] a merev pirazin molekula az önszerveződő komplexben is sikserű, torzulást a N-Pt-N szög (82-83°) és a pirazin-Pt kötés (pirazinmolekula közepe-N-Pt szög ≈ 167-171°) szenved. A szerzők az eredményt „entrópia megfontolásokkal és a pirazinonként koordinálódó két-két Pt(II) egyedülálló elektronos hatásával” próbálták értelmezni.

Kitagawa és munkatársai [20] új Rh-komplexekeket állítottak elő pirazin és a [Rh(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>CO)(EtOH)]ClO<sub>4</sub> összetételű komplex reakciójával. Acetonban dimer képződését figyelték meg, melynek összegképlete [Rh<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H)<sub>4</sub>(Me<sub>2</sub>CO)<sub>2</sub>(μ-pyz)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·EtOH, míg THF-ből a [Rh<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(μ-pyz)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·EtOH összetételű háromszöget tudták szelektíven izolálni. A szerkezeteket röntgendiffrakciós módszerrel jellemezték.

Mukherjee és munkatársai [21] a [Pd(dppf)(OTf)<sub>2</sub>] komplex és a nikotinsav Na-sójának reakciójában szintén trimer képződéséről számoltak be. A ciklikus szerkezetet NMR-rel és egykristálydiffrakcióval igazolták.

Schmittel és Mahata speciális eljárással, szándékosan állítottak elő olyan háromszöget, amelynek mind a sarokelemei, mind pedig a ligandumai kétfélek [22].



12. ábra

Megjegyzés [GB24]: NL154

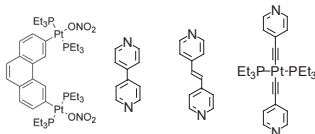
Megjegyzés [GB25]: 1155

Megjegyzés [GB26]: Xiao-Yan Yu, Masahiko Muckawa, Mitsuru Kondo, Susumu Kitagawa, Guo-Xin Jin, *Chem. Lett.* 2001, 168-169.

Megjegyzés [GB27]: NL183

Megjegyzés [GB28]: NL142

A fémionként tetraéderes Cu(I)- és Ag(I)-ionokat tartalmazó trimernek (12. ábra) a ligandumok különböző lehetséges összekapcsolódása folytán három sztereoizomerje is létezik, amelyek  $^1\text{H-NMR}$ -ben egyértelműen megfigyelhetők. Szintén előre megtervezett háromszögek képződéséről számoltak be Stang és munkatársai, akik két platinát tartalmazó, anguláris sarokelemet reagáltattak lineáris hídligandumokkal (13. ábra) [23].



13. ábra

Termékként a várt, háromszög alakú makrociklusokat kapták. Jellemzésüket multinukleáris NMR-vizsgálatokkal és a hídligandumként 4,4'-bpy-t tartalmazó molekula esetében egykristálydiffrakciós szerkezetvizsgálattal végezték.

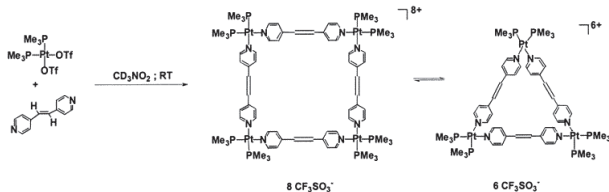
A 2.1.1. fejezetben említettem Cotton és munkatársai kísérleteit (5. ábra), amelyekben dikarboxilát ligandumokkal, Mo-sarokelemmel négyzet, míg Rh-sarokelemmel háromszög képződését figyelték meg. A termékeket  $^1\text{H-NMR}$ -rel,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -ban, illetve egykristálydiffrakcióval jellemezték. Néhány évvel később arról számoltak be [24], hogy a molibdénkomplex  $\text{CDCl}_3$ -os oldatában NMR-vizsgálatokkal két jelsorozat mutatható ki. Bár a két termék közötti kémiai eltolódáskülönbség ebben az oldószerben is nagyon csekély, ( $^1\text{H-NMR}$  esetében csupán maximum 0,03 ppm, és  $^{19}\text{F-NMR}$ -rel is csak 0,4 ppm), bebizonyosodott, hogy a  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -ban készült felvételek alapján korábban egy komponensnek gondolt reakciótermék valójában egy egyensúlyi elegy. Mind a négyzetből, mind pedig a háromszögből tudtak egykristályt növesztetni, melyek szerkezetét röntgendiffrakciós mérésrel igazolták. Azt tapasztalták, hogy az izolálást és újabb oldást követően a háromszögek és négyzetek aránya az időben változott. Az oldatban lévő víz gyorsította az egyensúly beállításának sebességét.

A trimer-tetramer egyensúly sebességével kapcsolatban hasonló megfigyeléseket tettek Stang és munkatársai [25], akik a sikknégyzetes *cis*- $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2(\text{OTf})_2]$  komplexet viszonylag flexibilis hídligandummal reagáltatva szintén háromszög-négyzet elegyet állítottak elő (14. ábra). A termékeket NMR-vizsgálatokkal és röntgendiffrakcióval jellemezték. Az oldószer, illetve az anionok variálásával a trimerből és a tetramerből is sikerült egykristályt előállítaniuk. A szelektív kristályosítás utáni visszaoldást követően kb. 16 óra alatt, víz jelenlétében ennél gyorsabban állt be az eredeti egyensúly.

Megjegyzés [GB29]: Y. Kravchenko, S.R. Seidel, A.M. Arif, P.J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5193-5198

Megjegyzés [GB30]: NL166

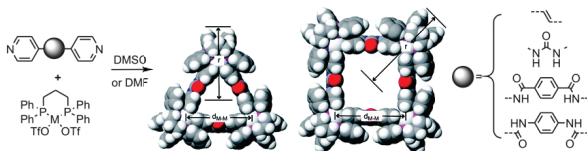
Megjegyzés [GB31]: NL180



14. ábra

Schalley és munkatársai [26] szintén trimer-tetramer elegyet kaptak  $[M(dppp)(OTf)_2]$  és 4,4'-bpy származékainak DMSO-ban vagy DMF-ben lejátszódó reakciójában (15. ábra,  $M = Pd(II)$  vagy  $Pt(II)$ ). Fontos megállapításuk, hogy amennyiben nem sikerül a termékekből röntgendiffrakciós méréshez megfelelő minőségű egykristályt nyerni, oldatban is bizonyítható a szerkezetük tömegspektrometria (ESI-MS) és DOSY-NMR-spektroszkópia segítségével (DOSY = Diffusion Ordered Spectroscopy). A DOSY-spektroszkópia nagy előnye, hogy az oldatban lévő komponensek diffúziós állandóját meghatározva a Stokes-Einstein egyenlet alapján ( $D = kBT/6\pi\eta r$ , ahol  $D$  = diffúziós állandó,  $k$  = Boltzmann-állandó,  $\eta$  = viszkozitás,  $T$  = hőmérséklet) közvetlenül számolható a molekula hidrodinamikai sugara ( $r$ ) [27].

Megjegyzés [GB32]: NL155



15. ábra

Bár ESI-MS-technikával hexamer és oktamer termékek jeleit is megfigyelték, ezeket a trimerekből illetve tetramerekből az adott kísérleti körülmények között képződő szendvics szerkezeteként értelmezték. Ezt támasztották alá az NMR-vizsgálataik, amelyek kizárólag a háromszög és a négyzet jelenlétét erősítették meg oldatfázisban.

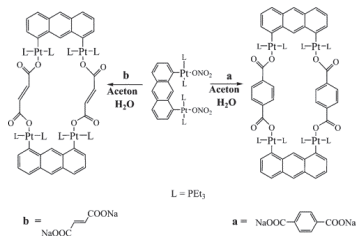
### 2.1.3. Egyéb „sík” alakzatok

Az önszerveződésre létező stratégiák segítségével számos további alakzat tervezhető, ezek közül mutatok be most néhány példát.

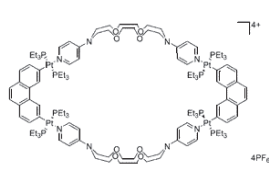
Megjegyzés [GB33]: NL162, és még???

### Téglalapok

A téglalapok szintézise nem magától értetődő, ugyanis síknégyzetes sarokelemet (M) két, különböző hosszúságú hidligandummal ( $L^1$  és  $L^2$ ) 2:1:1 arányban reagáltatva a várt  $[M_4L_2L_2]$  téglalap helyett általában két, eltérő méretű négyzetet ( $[M_4L_4^1]$  és  $[M_4L_4^2]$ ) kapunk [28].



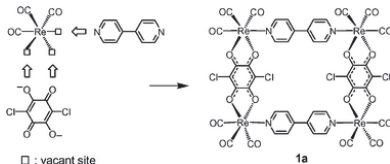
16. ábra



17. ábra

Stang és munkatársai ezt a problémát sikeresen hidalták át kétmagvú, erős Pt-C kötést tartalmazó platina-komplex és dikarboxilát-vegyületek reakciójával [29] (16. ábra). A kapott stabilis, semleges töltésű termékeket multinukleáris NMR-vizsgálatokkal (<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P, <sup>195</sup>Pt) és röntgendiffrakciós úton jellemezték. A Pt-C és a koordinatív (jelen esetben Pt-N) kötés erősségének különbségét használták ki egy későbbi munkájukban is [30], ahol szintén molekuláris téglalapot kaptak (17. ábra).

Lu és munkatársai a 4,4'-bpy és a kelátképző klóránilsav koordinációs erőssége közötti különbséget felhasználva állítottak elő oktaéderes Re-karbonilkomplexszel gazda-vendég kölcsönhatásra alkalmas téglalapot (18. ábra) [31]. A termék levegőn stabilis, poláros szerves oldószerekben jól oldódik. Aromas vendégmolekulákkal – például benzollal, metizilénnel – szemben méret- és alakszelektivitást mutat. Az egykristálydiffrakciós szerkezetmeghatározás szerint a vendégmolekulák π-π és C-H...π kötésekkel kapcsolódnak a gazdavegyülethez.



18. ábra

**Megjegyzés [GB34]:** Angew. Chem. Int Ed. 2001, 40, 2022-2043.

**Megjegyzés [GB35]:** JACS 2003, 125, 13950-13951

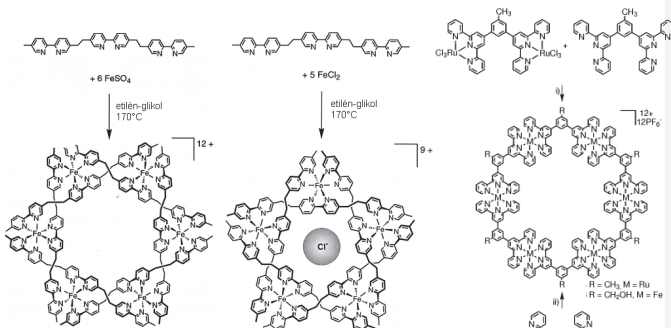
**Megjegyzés [GB36]:** J. Org. Chem. 2004, 69, 2910-2912

**Megjegyzés [GB37]:** NL190

### Öt- és hatszögek

Molekuláris öt-, hat- és nyolcszögeket is találunk az irodalomban. Ezek közül kifejezetten érdekesek például a Lehn és munkatársai [32] által előállított helikális Fe(II)-komplexek (19. ábra), melyek az aniontól függően pentagonok vagy hexagonok lehetnek. FeCl<sub>2</sub> alkalmazásakor a klordion templáthatást fejt ki, míg a FeSO<sub>4</sub> esetében a jóval nagyobb SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> anion nem tudja ezt megtenni, ezáltal a termék szerkezete módosul. A nuklearitást ESI-MS-felvételekkel igazolták.

**Megjegyzés [GB38]:** JACS1997, 10956-10962



19. ábra

20. ábra

Newkome és munkatársai [33] Ru(III)-komplexekből redukív körülmények között, és Fe(II)-komplexekből állítottak elő Ru(II)- illetve Fe(II)-tartalmú molekuláris hatszöget (20. ábra). Ligandumként olyan bisz-terpiridin vegyületeket alkalmaztak, melyeknek a koordinációra alkalmas részei 120°-os szöget zárnak be egymással. A termékek szerkezetét különféle NMR-es módszerekkel, MALDI-TOF- és ES-tömegspektrometriás mérésekkel és a Fe(II)-komplex esetében transzmissziós elektronmikroszkópai módszerrel (TEM) igazolták.

**Megjegyzés [GB39]:** Chem. Eur. J. 2002, 8, 2946-2954

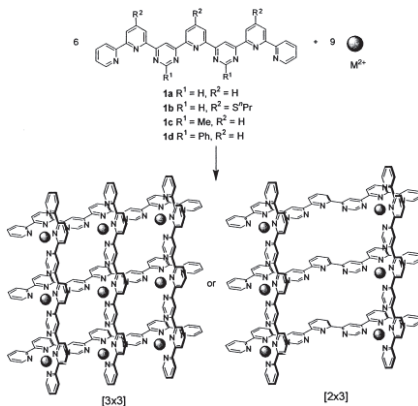
### Rácsok

Önszerveződési reakciókkal sikeresen valósították meg rácsszerű szerkezetek szintézisét is. Ezekben a reakciókban két vagy több kelátképző helyet tartalmazó ligandumokat és elsősorban tetraédres, esetenként oktaédres fémkomplexeket használtak építőelemként. Lehn és munkatársai [34] Cu(I)-, Ag(I)-, Co(II)-, Ni(II)-, Zn(II)-, Fe(II)-, Cu(II)- és Hg(II)-komplexek alkalmazásával állítottak elő [2x2], [2x3] és [3x3] rácsokat (21.

**Megjegyzés [GB40]:** NL175

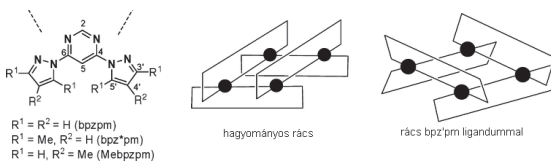


ábra). Megfigyelték, hogy kis sztérikus gátlású ligandumot alkalmazva enyhe körülmények között (szobahőmérséklet vagy acetonitril-reflux) képződnek a várt termékek, míg nagy térigényű szubsztituenseket tartalmazó ligandum esetén [3x3] rács egyáltalán nem állítható elő, és a többi céltermék is csak 180°-on, benzonitrilben szintetizálható. Az anionoknak is fontos szerepe van az önszerveződésben: csak BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-sókkal tudták a [3x3] rács képződését megfigyelni, mert az erősebben koordinálódó triflát- és acetát-anionok versenyeznek a ligandummal.



A számos rács szerkezet között kiemelkedően érdekesek Manzano és munkatársai kísérletei. Anguláris ligandumok alkalmazásával olyan molekuláris rácsokat állítottak elő, amelyekben az azonos oldalon elhelyezkedő ligandumok síkja nem párhuzamos egymással: (22. ábra) [35] emiatt ez a típusú rácsmolekula előnyösen vesz részt gazda-vendég kölcsönhatásokban.

Megjegyzés [GB41]: NL182



A 22. ábrán látható ligandumokat különböző anionokat ( $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{OTf}^-$ ) tartalmazó  $\text{Cu}(\text{I})$ -sókkal reagáltatták, a termékeket oldatban (NMR, UV-Vis) és szilárd fázisban is (X-ray, IR, FAB-MS) jellemezték. A kristályszerkezetekből is látható, hogy a  $\text{BF}_4^-$  és  $\text{PF}_6^-$ -anionokból molekulánként kettő vendégként a rács üregeiben foglal helyet, a gazdavegyülethez C-H...F és anion- $\pi$  kölcsönhatásokkal kapcsolódva. Ezzel összhangban a  $^{19}\text{F}$ -DOSY-vizsgálatok azt mutatták, hogy a vendég anionok a szabad anionokhoz képest jóval lassabban, de a rácsoknál valamivel gyorsabban diffundálnak. Ez azt jelenti, hogy az anionok a „kötött” és a szabad állapot közötti gyors cserében vesznek részt, de az idő legnagyobb részében a rácsokhoz kapcsolódnak.

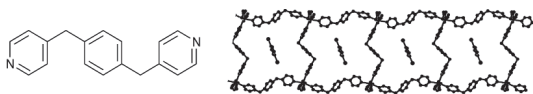
#### Létrák

A 23. ábrán az irodalomban előforduló egyszerűbb létraszerű szerkezetek közül tüntettem fel ötöt. Ezek lineáris vagy T-alakú ligandumokból és oktaédres elrendeződést kedvelő fémionokból épülnek fel.



23. ábra

Fujita és munkatársai [36] lineáris, piridin donorcsoportokat tartalmazó ligandum és  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  reakciójával állítottak elő molekuláris létrát (24. ábra). Egykristályon végzett röntgendiffrakciós méréssel igazolták a szerkezetet. *Para*-dibróm-benzol jelenlétében a létra üregei gazdamolekulaként viselkednek.

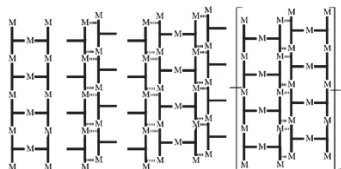


24. ábra

Guo és munkatársai  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -ot vagy  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -ot reagáltatták a T-formájú *transz*-1,2,3-propén-trikarbonsavval vizes közegben [37]. A segédligandumtól (piridin, *para*-aminopiridin vagy  $\text{H}_2\text{O}$ ) függően újfajta, létra alakú szerkezeteket kaptak (25. ábra). A termékeket röntgendiffrakciós úton és IR-spektroszkópiai módszerrel jellemezték.

Megjegyzés [GB42]: *New. J. Chem.* 1998, 189-191

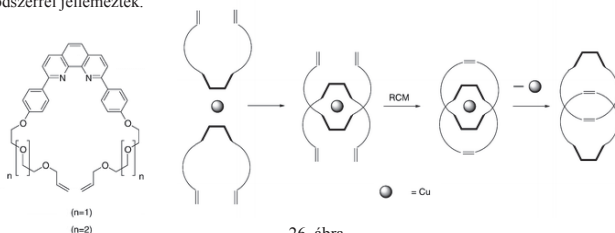
Megjegyzés [GB43]: *Dalton. Trans.* 2005, 2899-2907



25. ábra

### Láncok

Önszerveződéssel előálló láncokra is találunk példát az irodalomban. A legegyszerűbb esetben a lánc csak két láncszemből épül fel. Ilyet szintetizáltak például Grubbs és munkatársai [38] gyűrűzárásos metatézissel (ring closing metathesis, RCM). Ehhez olyan ligandumokat állítottak elő, amelyek a kelátképző helyükön képesek egy tetraedéres fémiont (itt Cu(I)) koordinálni, terminális helyzetben pedig C=C kötést tartalmaznak. A fémion templátként szabályozza az önszerveződést, majd a gyűrű zárásával (RCM) és a fémion KCN-os eltávolításával megkapható a kívánt katenán (26. ábra). Az intermedier fémkomplexeket és a kész termékeket NMR-spektroszkópiái ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) és FAB-MS-módszerrel jellemezték.



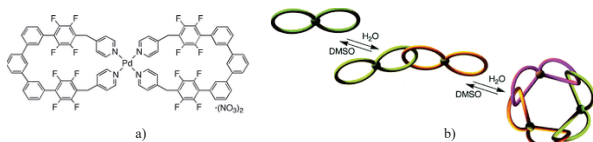
26. ábra

Fujita és munkatársai szintén előállítottak katenánokat [39].  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ -ot reagáltatva flexibilis, terminális piridilcsoportokat tartalmazó ligandummal DMSO-ban nyolcas alakú Pd-komplexet kaptak (27/a ábra). Az ábrán szemléltetett szerkezet valóságát  $^1\text{H}$ -NMR-, CSI-MS-, elemanalízis és röntgendiffrakciós vizsgálatok támasztották alá (CSI = coldspray ionization). Különböző arányú  $\text{D}_2\text{O}:\text{DMSO}-d_6$  elegyekben (1:3–1:0.9) bisz- és trisz-[2]katenánok kialakulását figyelték meg. A monomer aránya a víz arányának növelésével csökkent. Azt tapasztalták, hogy  $\text{D}_2\text{O}:\text{DMSO}-d_6 = 1:1.5$ -nél kisebb vízkoncentráció mellett a rendszerben két komponens figyelhető meg (a monomer és a bisz-katenán), míg további  $\text{D}_2\text{O}$

Megjegyzés [GB44]: NL164

Megjegyzés [GB45]: ChemComm. 2004, 1798-1799

hozzáadásával egy harmadik termék, a gyűrűszerű trisz-katenán is megjelenik (27/b ábra). A változást NMR- (ezen belül DOSY-) és CSI-MS-vizsgálatokkal követték.



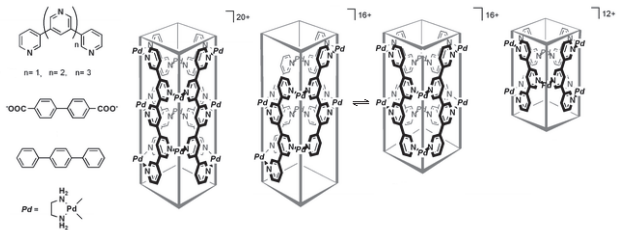
27. ábra

#### 2.1.4. Térbeli alakzatok

A különféle térbeli alakzatokra hasonlító molekulák előállítása egyrészt kihívást jelent(ett) a kutatók számára, másrészt az önszerveződéssel előálló termékek gyakorlati felhasználásának lehetőségét (pl.: ionok vagy molekulák szelektív megkötése, üregeken belüli katalízis stb.) vetítette előre. Az ezen a területen elért eredményeket több összefoglaló közlemény is részletesen tárgyalja [40]. Az eddig előállított formák sokféleségét néhány jellegzetes példával mutatom be.

##### Csővek és prizmák

Fujita és munkatársai több közleményben számoltak be nanoméretű, koordinatív csövek előállításáról (28. ábra). Részletesen vizsgálták a stabilitásukat [41] és a gazda-vendég [41, 42] sajátságait. Azt tapasztalták, hogy a várt termékek csak botalakú templátmolekulák segítségével állíthatók elő, és a templát eltávolítása a csőszerkezet összeomlását okozza. 4-metil-bifenil templáttal tartalmazó termékeket 4,4'-bifenilén-dikarboxilát sókkal reagáltatva a vendégmolekulák cserereakcióját figyelték meg.



28. ábra

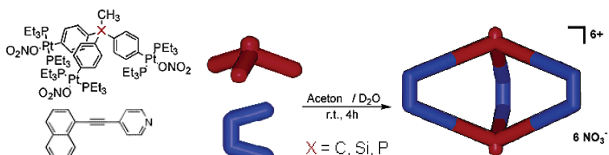
**Megjegyzés [GB46]:** *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853-908; *Structure and Bonding* **2000**, *96*, 177-201; *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 972-983; *Chem. Comm.* **2001**, 509-518  
VALAMI FRISSEBB VAN???

**Megjegyzés [GB47]:** 1224

**Megjegyzés [GB48]:** *JACS* **1999**, *121*, 7457-7458; *ChemComm* **2002**, 2038-2039; *ChemComm* **2002**, 2036-2037 =1224

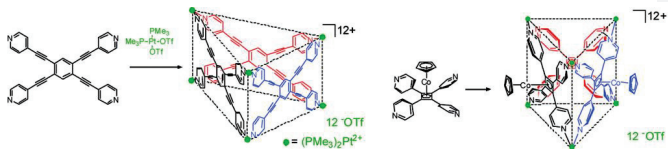
Az anionos templát tehát erősebben kapcsolódik a gazdamolekulához, mint a teljesen hidrofób. Rövidebb csövekben, illetve nagyobb templátfelesleggel a reakció aktiválási energiája csökkenthető volt. A termékeket különféle NMR-módszerekkel és egykristálydiffrakciós szerkezetmeghatározással jellemezték.

Stang és munkatársai többféle rendszer alkalmazásával is trigonális prizmaképződését figyelték meg. Ezeketől az alacsony szimmetriájú kalitkavegyületektől a host-guest kémiában jó szelektivitás várható. A 29. ábrán bemutatott molekulák előállításához [43] U-alakú, terminális piridilcsoportokat tartalmazó ligandumot és háromféle Pt(II)-foszfin trimer komplexet szintetizáltak. A platinavegyületek érdekessége, hogy az alakmeghatározó pozícióban P, C vagy Si atomot tartalmaznak. Ezek közül szilíciumot illetve foszfort ebben a reakcióban használtak először ilyen célra. Sajnos egykristályt csak az alapanyagokból tudtak növeszteni, ezért a termékeket MS- és multinukleáris NMR-vizsgálatokkal jellemezték.



29. ábra

Csillag alakú tetrapiridil ligandumok és *cis*-z-(platina-difoszfin)-komplexek felhasználásával szintén trigonális prizmakat állítottak elő [44]. A várt termékek templát segítségével, jó szelektivitással és kitermeléssel képződtek. Jellemzésüket ugyancsak multinukleáris és DOSY-NMR-, illetve MS-vizsgálatokkal végezték. A 30. ábrán egy-egy ligandumot és a velük képződő trigonális prizmakat láthatjuk. Az NMR-felvételek és elméleti kémiai számítások alapján arra jutottak, hogy a második esetben a sztérikus zsúfoltság miatt a ligandum piridilcsoportjai kifordulnak a központi gyűrű síkjából, ennek következtében a termék királisá válik. A ligandumok rotációjának kinetikai jellemzőit is meghatározták [45].



30. ábra

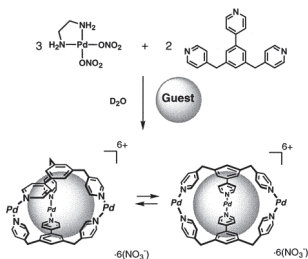
Megjegyzés [GB49]: JACS 2003, 125, 9647-9652 = noname2

Megjegyzés [GB50]: NL105

Megjegyzés [GB51]: NL106

Fujita és munkatársai arról számoltak be, hogy az alkalmazott templátmolekulától függően ugyanazokból a kiindulási alapanyagokból trigonális prizma- vagy gömbszerű termék képződött [46] (31. ábra). 1,3,5-benzol-trikarbonsavval az aszimmetrikus, trigonális prizma jellegű komplex képződését lehetett NMR-spektrumok és ES-MS-vizsgálatok alapján igazolni. Gömbalakú templátokkal viszont (pl.  $\text{CBrCl}_3$ ,  $\text{CBr}_4$ ) a reakcióban a szimmetrikus gazdamolekula állt elő szelektíven. A két forma között vendég-cserével egyensúly figyelhető meg.

**Megjegyzés [GB52]:** JACS 1999, 121, 10239-10240

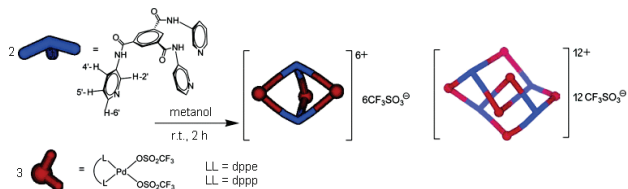


31. ábra

#### Piramisok, bipiramisok, oktaéderek és gömbszerű molekulák

Mukherjee és munkatársai flexibilis, háromfögű N-donor ligandum és Pd(II)-foszfinok reagáltatásával trigonális bipiramist és egy úgynevezett dupla négyzetet állítottak elő (32. ábra) [47]. A termékek szerkezetét NMR-spektroszkópiai úton, tömegspektrometriai mérésekkel és elméleti kémiai számításokkal igazolták.

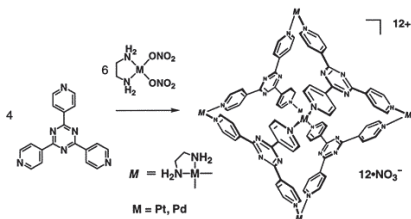
**Megjegyzés [GB53]:** JorgChem 2004, 69, 3526-3529



32. ábra

$[\text{Pd}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$  és különböző háromfögű piridil-donor ligandumok felhasználásával Fujita és munkatársai már a kilencvenes évek közepén [48] sikeresen állítottak elő oktaédereket. A 33. ábrán a legegyszerűbb és legtöbbet alkalmazott

**Megjegyzés [GB54]:** Nature 1995, 378, 469-471



33. ábra

ligandummal előálló reakciótermék látható. A képződött üregekben kisebb molekulákkal gazda-vendég kölcsönhatást figyeltek meg. A termékeket  $^1\text{H-NMR}$ -felvételek és elemanalitikai mérések alapján jellemezték. A feltételezett szerkezetet az egyik gazda-vendég komplexen történt röntgen diffrakciós szerkezet meghatározással egyértelműen igazolták.

Későbbi közleményekben ugyanezen szerzők részletesen foglalkoztak az előzőről közölt molekulák analógjainak gazda-vendég sajátjaival.  $[\text{Pt}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$  komplexszel csak 373 K-en, gyenge hozammal tudtak önszerveződést végrehajtani [49], azonban templát (nátrium-adamantán-karboxilát) jelenlétében jó kitermeléssel kapták meg a platina-analógot. A gazdakomplex inert Pt-N kötések tartalmaz, ezért a templát eltávolítása után, illetve egészen széles pH-tartományban ( $\text{pH} < 1$  vagy akár  $\text{pH} > 11$ ) is stabil maradt a szerkezet. Ez adott lehetőséget arra, hogy molekuláris zárként használják a kalitkát. A pH növelésével *N,N*-dimetil-anilint tudtak belezární, míg a csökkentésével felszabadítani.

A  $[\text{Pt}(2,2'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$  építőelemmel képződő makromolekula esetében [50] a különböző vendégek molekulákkal (pl. 1,3,5-tri-*tert*-butil-benzol, 1,3,5-trimetoxi-benzol) előálló gazda-vendég vegyületeket tömegspektrometriás módszerekkel vizsgálták részletesen. ESI-MS körülmények között csak fragmentumokat tudtak megfigyelni, viszont CSI-MS-sel, az ionképződést segítő adalékok (DMF, DMSO, DMA, guanidin-nitrát) használata mellett nagyon jó minőségű MS-felvételekkel igazolták a gazda-vendég komplex létét.

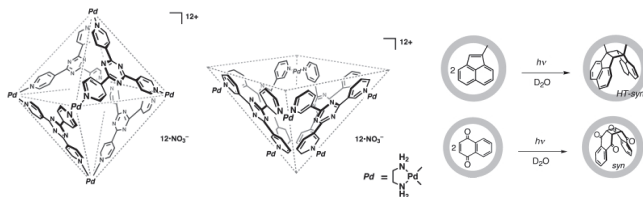
Szintén Fujita professzor kutatócsoportjában sikerült négyzetes piramis és oktaéder alakú kalitkákat (34. ábra) szintetizálni [51]. Az önszerveződéssel előálló termékek híg, vizes oldatában acenafitlenek illetve nafto-kinonok fotodimerizációját figyeltek meg. A szokásos körülmények között lejátszódó reakciókhoz képest a kalitka-irányított szintézissel sokkal jobb kitermelést, és csaknem teljes sztereoselektivitást értek el. Az önszerveződést NMR-

Megjegyzés [GB55]: JACS 1998, 120, 8561-8562

Megjegyzés [GB56]: 1242

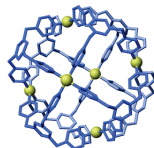
Megjegyzés [GB57]: AngewChem200 2, 41, 1347-1349

vizsgálatokkal követték, és egy esetben a reakcióterméket tartalmazó kalitka szerkezetét egykristálydiffrakciós méréssel is meghatározták. A vendég- és a gazdamolekula között  $\pi\cdots\pi$  és C-H $\cdots\pi$  kölcsönhatásokat mutattak ki.



34. ábra

Az irodalomban viszonylag kevés olyan reakcióról számoltak be, amikor az önszerveződés gömbszerű termék képződésére vezet. Ezek közül látványos példa a [52] Fujita és munkatársai által leírt molekula (35. ábra). Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-ot 1,3,5-trisz-(metilén-4-piridin)-nel DMSO-ban reagáltatva M<sub>6</sub>L<sub>8</sub> összetételű, oktaédes szimmetriájú gömböt kaptak. A terméket multinukleáris NMR-vizsgálatokkal, CSI-MS-mérésekkel és röntgendiffrakciós úton is jellemezték. DMSO-*d*<sub>6</sub>-ban in situ NMR-mérésekkel bizonyították, hogy a reakció kvantitatív.

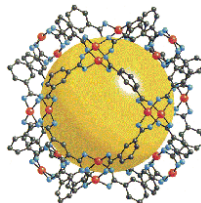


35. ábra

**Megjegyzés [GB58]:** ChemComm 2002, 2486-2487

#### Egyéb térbeli alakzatok

Több kutatócsoport is csonka kubooktaéder sikeres előállításáról számolt be [53]. Zaworotko és munkatársai Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> és 1,3-benzol-dikarbonsav (= BDC) metanolos oldatát rétegezték nitro-benzol és 1,2-diklór-benzol templátot tartalmazó piridin oldatára [55a]. Néhány órán belül [Cu<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>(piridin)(MeOH)]<sub>12</sub> összetételű egykristályokat kaptak. A szerkezetet röntgendiffrakcióval jellemezték. Yaghi és munkatársai Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2,5H<sub>2</sub>O és BDC reagáltatásával DMF/etanol elegyben állítottak elő csonka kubooktaédert (36. ábra). Ebben az esetben az oldósERMolekulák játszottak templát szerepet. A kristályszerkezet azt mutatta, hogy egy csonka kubooktaéder



36. ábra

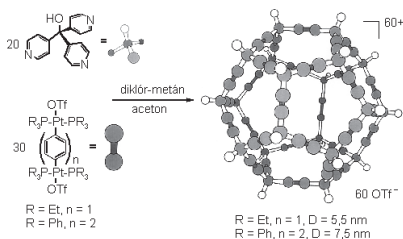
**Megjegyzés [GB59]:** Brian Moulton, Jianjiang Lu, Arumendu Mondal and Michael J. Zaworotko\*, *Chem. Commun.*, 2001, 863-864; M. Eddaoudi, † Jaheon Kim, † J. B. Wachter, † H. K. Chae, † M. O'Keeffe, § and O. M. Yaghi\*, † *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 4368-4369



14 DMF- és 10 vízmolekulát tartalmaz. Termodinamikailag azonban a víz jelenléte a legkedvezményezettebb, hiszen a kristályokat több hónapig az anyalúgban hagyva az összes DMF vízre cserélődik a szerkezetben.

Stang és munkatársai háromfogú nitrogéndonor ligandum és síknégyzetes platinakomplexek reakciójával molekuláris dodekaédereket állítottak elő (37. ábra) [54]. A termékeket multinukleáris és diffúziós NMR-mérések, ESI-MS-felvételek és a nagyobbik molekula esetében transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálat alapján azonosították. Fontos megemlíteni, hogy csak ezzel a két platinakomplexszel tudtak dodekaédert szintetizálni, ugyanis ehhez merev reaktánsokra van szükség. Ez a feltétel a rövidebb ( $n = 1$ ) fémkomplex esetében teljesül, míg a hosszabb ( $n = 2$ ) ligandum esetén a komplexet a foszforon lévő fenilcsoportok és a piridil- illetve a platinához kötődő fenilgyűrűk közötti  $\pi\cdots\pi$ -kölsönhatások stabilizálják. Amennyiben a foszfor szubsztituenseit etilcsoportokra cserélték, miközben a fémionokat a viszonylag hosszú bifenil- vagy 1,4-bisz-etilnill-benzollal kötötték össze, kizárólag oldhatatlan oligomerek képződését figyelték meg.

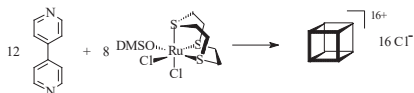
**Megjegyzés [GB60]:** B. Olenyuk, M.D. Levin, J.A. Whiteford, J.E. Shield, P.J. Stang, *JACS* 1999, 121, 10434-10435



37. ábra

Míg térbeli alakzatok előállításához általában kettőnél több donorhellyel bíró ligandumokat reagáltattak két szabad koordinációs helyet tartalmazó fémkomplexekkel, addig Thomas és munkatársai a kétfogú 4,4'-bipiridint oktaédres ruténiumkomplexszel sztochiometrikus arányban reagáltatva szintetizáltak kocka alakú komplexet (38. ábra) [55]. A 4,4'-bpy kötődésének helyét a Ru(II)-ion három, egymásra merőleges koordinációs helyét elfoglaló kén-donor ligandum irányította. A reakciót  $^1\text{H-NMR}$ -felvételekkel követték (nitrométán, 28 nap). A terméket NMR- és ESI-MS-vizsgálatok illetve koordinációs kémiai megfontolások alapján egyértelműen molekuláris kockaként határozták meg.

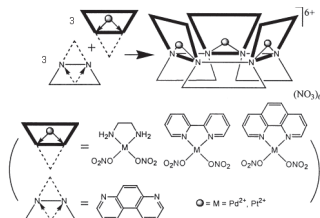
**Megjegyzés [GB61]:** S. Roche, C. Haslam, H. Adams, S.L. Heath, J.A. Thomas, *Chem. Comm.* 1998, 1681-1682



38. ábra

Fujita és munkatársai molekuláris tálak vagy koronák képződését figyelték meg [56], amennyiben 4,7-fenantrolint  $[M(en)(NO_3)_2]$ ,  $[M(2,2'-bpy)(NO_3)_2]$  illetve  $[M(1,10-phen)(NO_3)_2]$  komplexszel  $D_2O$ -ben reagáltatták ( $M = Pd(II), Pt(II)$ ). Az előállított metallakalix[3]arének kúp alakú, *szin-*, *szin-*, *szin*-konformációjú molekulák (39. ábra). Szerkezetüket NMR-spektroszkópiai úton és röntgendiffrakciós vizsgálatokkal igazolták. A nitrátion helyett acetátiont alkalmazva ugyancsak tálszerű komplex képződését detektálták. Ebben az esetben az NMR-felvételek tanúsága szerint a tál három acetátiont fogad magába vendégmolekulaként, amit az egykristálydiffrakciós vizsgálat is megerősít.

Megjegyzés [GB62]: 1228



39. ábra

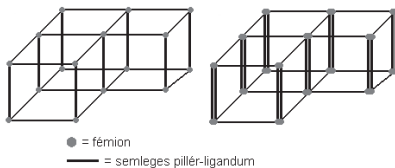
### 2.1.5. Az önszerveződő fémkomplexek lehetséges alkalmazásai

Amint azt az eddigiekben láthattuk, nagyon sok önszerveződéssel előálló fémkomplex mutat host-guest sajátságokat. Ezt a lehetőséget kiaknázva a molekulák gyakorlati alkalmazására több irányban is folynak kutatások.

#### *Fémorganikus vázszerkezetek*

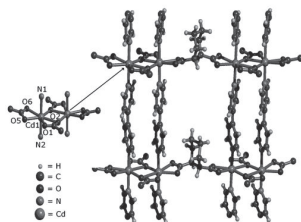
Az egyik nagy terület az úgynevezett fémorganikus vázszerkezetek (Metal Organic Frameworks, MOFs) előállítása és felhasználása. Ezek fémklaszter vagy fémion csomópontokból és szerves ligandumokból felépülő, üreges szerkezetű anyagok. A zeolitokkal összehasonlítva előnyük többek között az állítható pórus- vagy csatornaméretük.

Hátrányuk a kisebb termikus stabilitás, illetve az a sajátság, hogy szintézisükkor a tervezett háromdimenziós rácsok helyett katenánok, vagy egymásba csúszo szerkezetek alakulhatnak ki. Ezen javítani a 3D szerkezetekben lévő pillér-ligandumok megerősítésével lehet oly módon, hogy megfelelő fémkomplexek alkalmazásával két vagy három oszlop-ligandum koordinálódik egy csomóponthoz (40. ábra). Többnyire oldószerek vagy gázok szelektív megkötésében vizsgálják őket (pl.: H<sub>2</sub> – alternatív üzemanyagok tárolása, CO<sub>2</sub> – üvegházhatást okozó gázok megkötése, stb.) [57].



40. ábra

Höpf és munkatársai [58] Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *transz*-1,2-ciklohexán-dikarbonsav és 4,4'-bpy reagáltatásával etanol-víz elegyben állítottak elő dupla oszlopokat tartalmazó MOF-építőelemet (41. ábra). Hasonló szerkezeteket kaptak akkor is, ha a Cd-komplexet *transz*-1,4-ciklohexán-dikarbonsavval és *transz*-1,2-bisz-4-piridil-etilénnel, vagy *cisz,cisz*-1,3,5-ciklohexán-trikarbonsavval és 4,4'-bpy-nel reagáltatták. A termékek szerkezetét egykristályokon végzett röntgendiffrakcióval azonosították. A minták termikus stabilitását termogravimetriás analízissel (TGA) és pordiffrakciós mérésekkel állapították meg. A kettős pilléreknek köszönhetően bomlást csak 593-648 K fölött tapasztaltak.



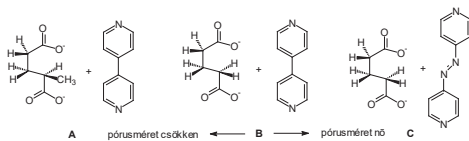
41. ábra

Chen és munkatársai olyan MOF szerkezet szintézisét tűzték ki célul, amely képes oldószerelemek egyik komponensének szelektív megkötésére [59].

Megjegyzés [GB63]: NL187

Megjegyzés [GB64]: NL4

Megjegyzés [GB65]: NL36



42. ábra

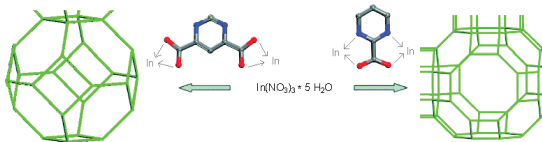
Ezt úgy érték el, hogy  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -ot reagáltattak a 42/a, b és c ábrán bemutatott ligandumpárokkal, és így különböző pórusméretű szerkezeteket kaptak. A  $2,8 \times 3,6$  (a) és  $5,1 \times 5,9$  Å (c) üregméret között hangolható rendszerben a legkisebb pórusú szerkezet MeOH:víz = 1:1 elegyből kizárólag a vizet köti meg. Más pórusméretekkel kevésbé jó szelektivitást figyeltek meg.

Snurr és munkatársai azt vizsgálták, hogy az irodalomból már ismert MOF szerkezetek (IRMOF-1, -3, -10, -16, MOF-177) gázkeverékekből mennyire szelektíven kötik meg a széndioxidot [60]. 298 K-en, 30 atm nyomáson, vagy kis nyomásokon (0,4-1 atm), alacsony hőmérsékleten (195-208 K) egészen jó, 0,9-1,4 g  $\text{CO}_2/\text{g}$  MOF tömegarányt mutattak ki. Molekulamodellzés segítségével javaslatot tettek az adszorpció mechanizmusára.

Megjegyzés [GB66]: NL188

Más kutatócsoportok MOF vázszerkezetek  $\text{H}_2$ -megkötő sajátágáról számoltak be. Eddaoui és munkatársai  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  és különféle pirimidin-karboxilát vegyületek reakciójában zeolitszerű,  $\text{H}_2$  tárolására alkalmas MOF szerkezeteket állítottak elő [61] (43. ábra).

Megjegyzés [GB67]: NL160



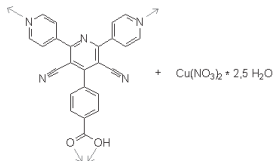
43. ábra

Ezekkel a rendszerekkel 1 atm  $\text{H}_2$ -nyomáson és 78 K hőmérsékleten 0,9-1,16 m/m%-os adszorpciót tudtak elérni.

Hasonló eredményekről számoltak be Hubberstey és munkatársai is [62], akik az általuk szintetizált ligandumot  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -tal reagáltatva állítottak elő zeolitszerű szerkezetet (44. ábra). Egykristálydiffrakcióval kimutatták, hogy a MOF egy aromás csoportok által, valamint egy nitrát- és cianidionokkal határolt csatornát tartalmaz. Részletesen vizsgálták a termék  $\text{H}_2$ -adszorpciósi tulajdonságát, különös tekintettel a kis nyomásokra. 77 K hőmérsékleten már 0,2 atm  $\text{H}_2$ -nyomáson 1,01 m/m%-os adszorpciót értek el, amit a nyomás 1 atm-ra való

Megjegyzés [GB68]: NL161

emelésével 1,34 m/m%-ra tudtak növelni. Ez a mikropórusos zeolitok és alumino-foszfátok teljesítményével összevethető érték.

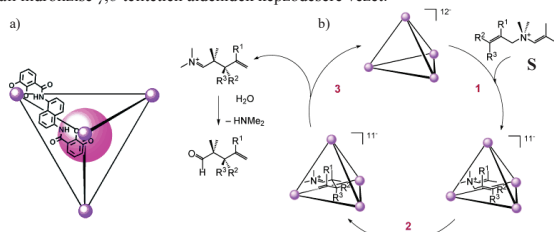


44. ábra

#### Katalízis

Az irodalmi adatok azt mutatják, hogy önszerveződő fémkomplexek számos reakció lejárásdését katalizálják. Raymond és munkatársai két triviális feltételt állapítottak meg, amely szükséges az ilyen reakciók sikeréhez. 1.) Olyan gazdavegyületet kell találni, amely katalizálja a reakciót. 2.) A katalizátormérgezés elkerülése érdekében fontos, hogy a gazda a termékhez ne kötődjön (sokkal) jobban, mint a szubsztráthoz. Sikeres reakcióikról több közleményben számoltak be [63]. Kimutatták, hogy Ga(III)-, Al(III)-, Fe(III)-, Ti(IV)- vagy Ge(IV)-sókkal előálló molekuláris tetraéderek (45/a ábra) a 45/b ábrán látható módon katalizálják az S általános képletű kvaterner nitrogénvegyületek átrendeződését. A termékek azonnali hidrolízise  $\gamma,\delta$ -telítetlen aldehidek képződésére vezet.

Megjegyzés [SzG69]: NL171, NL173

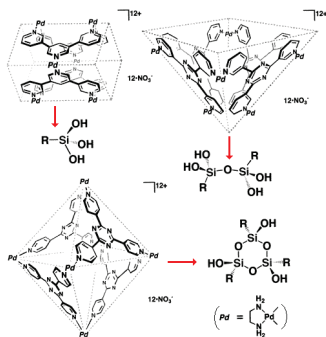


45. ábra

Fujita és munkatársai úgynevezett üreg-irányított szintézissel trialkoxi-szilánokból  $\{RSi(OR')_3\}$  szilanol-oligomereket állítottak elő [64]. Önszerveződéssel előálló, különböző méretű és alakú üregek irányító hatását kiaknázva azonos kiindulási anyagokból eltérő oligomerizációs fokú termékeket kaptak. Ahogy a 46. ábrán látható, a gazdakomplexek

Megjegyzés [SzG70]: 1220

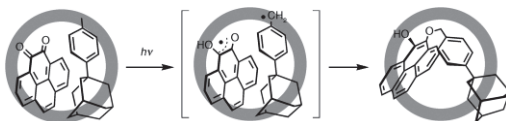
üregének növelésével egyre nagyobb oligomereket tudtak szelektíven szintetizálni. Ezt a gazda- és a vendégmolekula közötti  $\pi\cdots\pi$  és C-H $\cdots\pi$  kölcsönhatások tették lehetővé.



46. ábra

Ugyanebben a kutatócsoportban a 46. ábrán bemutatott tetragonális piramis szerkezetet felhasználva (illetve a Pd(2,2'-bpy)-tartalmú analóggal is) *o*-kinon és szubsztituált toluol gyökös fotoaddícióját katalizálták [65], mely szelektíven az 1,4-adduktum képződésére vezetett (47. ábra). A reakciót  $^1\text{H-NMR}$ -vizsgálatokkal követték, illetve egykristálydiffrakciós szerkezetmeghatározással igazolták a szubsztátok üregeken belüli elhelyezkedésének a geometriai kötöttségét.

Megjegyzés [SzG71]: NLI.58

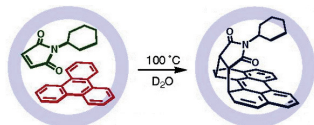


47. ábra

Ugyancsak ezt a tetragonális piramist alkalmazták sikeresen meglehetősen inert arének foto- vagy termikusan indukált cikloaddíciójában [66]. Ebben az esetben  $[\text{Pd}(\text{en})]^{2+}$ ,  $[\text{Pt}(\text{en})]^{2+}$  vagy  $[\text{Pd}(\text{tmen})]^{2+}$  alkotja az önszerveződő komplex sarokelemeit. A 48. ábrán a trifenilénnek az *N*-ciklohexil-maleimiddel lejátszódó Diels-Alder reakcióját látjuk. A változást  $^1\text{H-NMR}$ -rel követték, és 24 óra alatt a termék közel kvantitatív képződését figyelték meg. Hasonló eredményeket értek el más inert arénekkal is (perilén, pirén,

Megjegyzés [SzG72]: NLI.172

fenantrén, fluorantén). A reakciók külön érdekessége, hogy vizes közegben, hidrofób szubsztrátok részvételével játszódnak le egy hidrofób üreg belsejében.



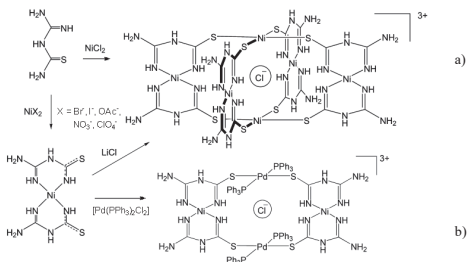
48. ábra

#### Egyéb felhasználási lehetőségek

Az önszerveződő fémkomplexeknek még számos alkalmazási lehetősége van, az irodalmi összefoglalóban már csak két további példát mutatok be.

Vilar egy összefoglaló közleményben számolt be kutatócsoportjának az anionok szelektív felismerése területén elért legfontosabb eredményeiről [67]. Amidino-tiokarbamid és különböző Ni(II)-sók reakciójában, Cl<sup>-</sup>-ion jelenlétében a 49/a ábrán látható szerkezetű önszerveződő kalitka-komplex képződését figyelték meg. A reakció metanolban szelektív a Cl<sup>-</sup>-ionra és erős színváltozással jár, így klorid-szenzorként alkalmazható. A ligandum Ni(II)-komplexét [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]-dal reagáltatva viszont olyan nyitott kalitkát kaptak, amely anioncserére alkalmas (49/b ábra). Ebben az esetben a Br<sup>-</sup>- és I<sup>-</sup>-ionok is lehetnek templát-ionok, a szelektivitási sorrend pedig Br<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > I<sup>-</sup>.

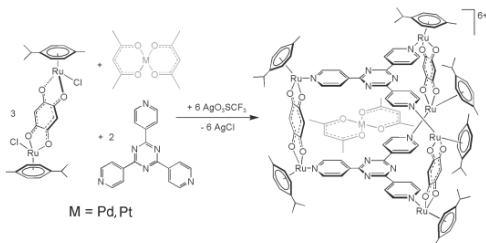
Megjegyzés [SzG73]: NL186



49. ábra

Therrien és munkatársai a rákgyógyításhoz szintetizáltak olyan komplexeket [68], amelyek alkalmasak arra, hogy kapszulaként, „trójai faló” módjára, szelektíven a rákos sejtekbe juttassanak be rákellenes molekulákat.

Megjegyzés [SzG74]: NL135



50. ábra

Ezek olyan „komplex a komplexben” típusú kationok, amelyek egy rákellenes vendégkomplexből és egy nagyméretű, önszerveződéssel létrejövő hordozó molekulából állnak (50. ábra). A daganatok szelektív pusztítását az teszi lehetővé, hogy az egészségesekekhez képest a rákos sejtek sejtmembránjának nagyobb az átteresztőképessége. Ennek következtében egy ilyen nagyméretű komplex csak a rákos sejtekbe tud bejutni, és a vendégmolekula kizárólag ott fejti ki a hatását.

Összességül elmondható, hogy az önszerveződő fémkomplexek tervezéséhez és előállításához a kutatók új stratégiákat és szintézismódszereket dolgoztak ki, melyeket számos esetben sikerrel alkalmaztak. A termékek szerkezeti jellemzése szükségessé tette az analitikai módszerek fejlesztését, és jelentősen felgyorsította egyes NMR-spektroszkópiai (DOSY) és tömegspektrometriai (ESI, CSI) vizsgálatok elterjedését a koordinációs kémiában. A kapott termékek nem csupán esztétikai szempontból érdekesek, hanem számos esetben lehetőséget nyitottak a gyakorlati szempontból hasznosítható sajátosságaik felhasználására is. Az utóbbi két évtizedben az önszerveződés a koordinációs kémia fontos kutatási területévé vált.

## 2.2. A SZTÉRIKUS HATÁSOK JELENTŐSÉGE

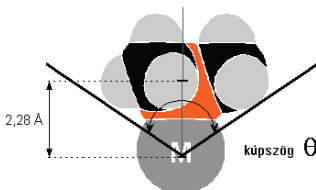
### 2.2.1. Sztérikus hatások a koordinációs kémiában

A koordinációs kémiában – akárcsak a kémia más területein – a molekulák sztérikus sajátosságainak fontos szerepe van, amint erre Tolman [69] felhívta a figyelmet. Megmutatta, hogy a sztérikus hatások általában legalább olyan fontosak, mint az elektronosak, ugyanis a komplexek molekulaszervezete, a reakciókban való viselkedése, IR- és NMR-módszerekkel megfigyelhető spektroszkópiai sajátosságai és a ligandumok térigénye között szoros kapcsolat

**Megjegyzés [GB75]:** *Chem. Rev.* 1977, 77(3), 313-348 = NL191!



van. A ligandumok sztérikus hatásának mérésére egy új paramétert, az úgynevezett kúpszöget ( $\theta$ ) vezetett be. Tolman szimmetrikus foszfinligandumokra az 51. ábrán látható módon definiálta a kúpszöget.  $\theta$  a központi nikkeltől a hozzá koordinálódó, tőle 2,28 Å távolságra lévő monofoszfin-ligandum szubsztituenseinek van der Waals sugarához húzott érintők által bezárt szög. A szubsztituenseket minden esetben olyan helyzetbe kell forgatni, hogy a lehető legkisebb kúpszöget kapjuk.



51. ábra

Nem szimmetrikus ligandumra  $\theta = \sum \theta_i / 2$ , ahol  $1 \leq i \leq 3$ . A kúpszöggel meghatározott térigény nem tökéletesen felel meg a valóságnak, hiszen még a szimmetrikus ligandumok sem hengersizmetrikusak (tehát a gyakorlatban valamivel kisebb helyet igényelnek, mint amit a kúpszög mutat), azonban a sztérikus hatások leírására a kúpszög általában alkalmas paraméternek bizonyult.

Tolman a vizsgálatai zömét a nikkell foszfinkomplexei körében tette, megmutatva, hogy a térigény valóban jelentős szerepet játszik a koordinációs kémiában. A ligandum méretével az M-P kötéshossz és a P-M-P szög nő. Ennek következtében az NMR kémiai eltolódások, valamint az IR-frekvenciák a zsúfoltsággal összhangban módosulnak [70]. Ennek oka, hogy a sztérikus változások minden esetben elektronos következményekkel is járnak.

A disszociációs egyensúlyokra értelemszerűen nagy hatással van a ligandumok térigénye. A  $\text{NiL}_4 \xrightleftharpoons{K_d} \text{NiL}_3 + \text{L}$  reakcióban például az egyensúlyi állandó nyolc nagyságrenddel megnő, ha a  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3$  ligandumokat a nagyobb térigényű  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3-2)_3$  foszfinra cseréljük [71]. Asszociatív reakcióknál a hatás természetesen ellentétes; az egyensúlyi állandó csökken a térigény növelésével [72]. Például az oxidatív addíciós reakciók annál nehezebben játszódnak le, minél nagyobb a komplexben a zsúfoltság. Ezért míg a  $\text{Pd}[\text{P}(t\text{-Bu})_3]_2$  levegőn stabilis vegyület, addig a  $\text{Pd}[\text{PPh}(t\text{-Bu})_2]_2$  a levegő oxigénjével is reakcióba lép [73]. M-M kötést tartalmazó komplexek esetében a ligandumok térigényének növelésével előfordulhat a M-M kötés szakadása. Ennek köszönhető, hogy például a kobalt- és vanádium-komplexei körében nagy térigényű ligandumokkal stabilis,

paramágneses monomerek figyelhetők meg [74]. A különféle izomériákra hajlamos komplexeknél a nagyobb ligandumok az egyensúlyt a sztérikusan kevésbé gátolt irányba tolják el (például *cisz-transz*  $\rightleftharpoons$  *transz*, siknélgyezetes-tetraédres  $\rightleftharpoons$  tetraédres) [75]. A homogén katalízisben fontos szerepet játszik, hogy az alkilkomplexek esetében a sztérikus gátlás a primer alkilkomplexnek kedvez a szekunderrel szemben [76]. Szokatlan reakcióknak illetve termékeknek is sokszor a ligandumok nagy térigénye az oka. Például a Ni(0)-, Pd(0)- és Pt(0)-komplexekre az  $N = 4$  koordinációs szám a jellemző (18  $e^-$  szerkezet). Nagyobb ligandumokkal (pl.:  $PEt_3$ ,  $PPh_3$ ,  $P(O-o-Tol)$ )  $ML_3$  összetételű komplexek képződnek (16  $e^-$ ), míg ezeknél is terjedelmesebb ligandumokkal (pl.:  $P(t-Bu)_3$ ,  $P(i-Pr)_3$ )  $ML_2$  összetételű (14  $e^-$ ) komplexek állnak elő [77]. Az itt felsorolt sztérikus hatások természetesen befolyásolják többek között a homogén katalitikus reakciók sebességét, szelektivitását, a képződő termékek megoszlását, melyekkel ennek a disszertációnak a keretében nem foglalkozom részletesen.

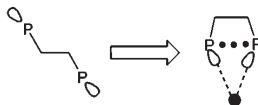
Seligson és Trogler amin-ligandumok kúpszögét határozták meg [78], melyhez a M-N távolságot 2,20 Å-nek vették. Az aminok  $[Pd(dmpe)Me]^+$  komplexhez való kötődési hajlamát vizsgálva azt tapasztalták, hogy  $\theta \geq 120^\circ$  esetén a kúpszög jól korrelál a  $pK_a$  értékekkel (ahol  $dmpe = 1,2$ -bisz(dimetil-foszfino)-etán). Az  $NH_2Et$ ,  $NH_2Et_2$ ,  $NEt_3$ , illetve az  $NH_2(i-Pr)$ ,  $NH_2(t-Bu)$ ,  $NH_2Ph$  sorban a kötése erősség balról jobbra csökken, a M-N távolság pedig nő (mindkét sorozatban körülbelül 0,1 Å-mel). A zsúfoltság növekedésével a vizsgált Pd-komplexek síknégyszetes elrendeződése is torzul. Természetesen elsősorban a gyengébb Pd-N, nem pedig a Pd-Me kötésen lehet megfigyelni a deformációt. A  $120^\circ$ -nál kisebb kúpszögű aminoknál megállapították, hogy kizárólag az amin bázicitása befolyásolja a kötése erősséget.

Choi és Brown  $Cr(CO)_5$ (amin) komplexeket vizsgáltak, és a sztérikus hatás megfigyeléséhez a kúpszög helyett a ligandum tasztítási energia ( $E_R$ ) használatát javasolták [79].  $E_R = r_e [dE_{vdw}/dr(Cr-N)]$ , ahol  $E_{vdw}$  a van der Waals tasztítás,  $r_e$  pedig az átlagos Cr-N távolság.  $E_R$  ugyanis jól korrelál az amin kúpszögével, azonban annál sokkal biztosabb támpontot ad az aminok komplexen belüli viselkedésének előrejelzéséhez. Ennek oka az, hogy a komplexben lévő többi ligandum miatt a koordinált amin a szabad aminhoz képest kisebb térigényt mutat, következésképp a szabad aminra meghatározott kúpszög nem adja meg pontosan a kötött amin térigényét. Ezt a problémát lehet áthidalni az  $E_R$  értékek számolásával. Vizsgálataik megmutatták továbbá azt is, hogy míg például az  $NH_2Me$ ,  $NH_2Et$ ,  $NH_2(n-Pr)$ ,  $NH_2(i-Bu)$ ,  $NH_2$ (neopentil) sorban a kúpszögekre azonos,  $\theta = 106^\circ$  értéket kapunk, a valós térigényük értelemszerűen különböző, amit az  $E_R$  érték használatával figyelembe lehet venni.

Megjegyzés [GB76]: JACS 1991, 113, 2520-2527

Megjegyzés [GB77]: Inorg. Chem. 1993, 32, 1548-1553

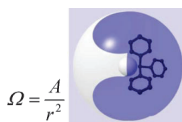
A gyakorlatban sokszor dolgoznak bidentát ligandumokkal, ezért van Leeuwen és Dierkes a difoszfínok szterikus hatását vizsgálták [80]. Új paraméterként a  $\varphi$ (P-M-P) harpási szöget vezették be, amely az azonos csoportokkal szubsztituált difoszfínok térigényének relatív sorrendjét mutatja meg. Számításait olyan komplexekre végezték, ahol a ligandumok egy elméleti fémionhoz koordinálódnak, amely minden térbeli elrendeződést (és  $\varphi$  szöget) egyformán megenged, és ahol az M-P távolság 2,315 Å (52. ábra). Ennek alapján a leggyakrabban használt difoszfínokra dppp: 91°, dppe: 85° és dpfp: 96° értéket kaptak. Természetesen a gyakorlatban a fémion preferenciája is befolyásolja a  $\varphi$ (P-M-P) szög nagyságát, de valóban a ligandum szerepe a meghatározóbb.



52. ábra

**Megjegyzés [GB78]:** Dalton Trans. 1999, 1519-1529

Hirota és kutatócsoportja vezették be a térszög [81] fogalmát, melyet White, Coville és



$$\Omega = \frac{A}{r^2}$$

53. ábra

munkatársai finomítottak. Az  $\Omega$  térszög megmutatja, hogy egy fémkomplex központi fémionját képzeletbeli fényforrásra cserélve és a „komplexet” egy gömbbe helyezve, mekkora gömbfelületet foglal el a ligandum által keltett árnyék. Az értéket szteradiánban ( $360^\circ = 4\pi$ ) adják meg (53. ábra).

**Megjegyzés [GB79]:** M. Hirota, K. Sakakibara, I. Komatsuzaki, I. Akai, *Comput. Chem.* 1991, 15, 241-xxx; D. White, B.C. Taverner, P.G.L. Leach, N.J. Coville, *J. Organomet. Chem.* 1994, 478, 205-xxx; D. White, B.C. Taverner, N.J. Coville, P.W. Wade, *J. Organomet. Chem.* 1995, 495, 41-xx

Guzei és Wendt [82] a térszög használatát könnyítették meg oly módon, hogy az általuk definiált G-paraméter,  $G = 100\Omega/4\pi$ , a képzeletbeli gömbfelület százalékában adja meg a leárnyékolt terület nagyságát. Így sokkal egyszerűbben eldönthető, hogy egy adott fémion körül hány ligandumot lehet elhelyezni. A G-paraméternek több változata létezik.  $G_M$  az adott komplexben valóságosan mérhető érték,  $G_{2,28}$  az M-L = 2,28 Å távolságra normált G-paraméter,  $G_U$  (U = unfavorable) pedig azt mutatja meg, ha a fémionhoz koordinálódott ligandumok G-paramétereinek összege túllépi a 100%-ot (általában csupán néhány százalékkal). Ez utóbbi jelezhet tényleges túlszűfolttságot, azonban utalhat akár H-hid létrejöttére is.

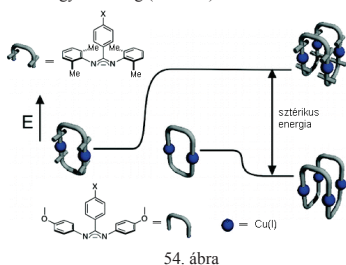
**Megjegyzés [GB80]:** NL177

A térszög és a G-paraméter használatának előnye, hogy mono- és bidentát ligandumokra is alkalmazható módszerek.

## 2.2.2. A sztérikus hatások megnyilvánulása az önszerveződésben

Amint az előző fejezetből láthattuk, a komplexek sztérikus sajátosságai és a különféle reakciókban mutatott viselkedése között szoros összefüggés van, melyet számos kutatócsoport részletesen vizsgált. Az önszerveződő fémkomplexek körében is találunk utalásokat a térigény hatásának jelentőségére, azonban – szisztematikusság vizsgálatok híján – a szórványos megfigyelésekből nehéz egyértelmű következtetéseket levonni.

Egyes vizsgálatok azt mutatták, hogy a ligandumok szerkezetével tudatosan lehet befolyásolni az önszerveződési reakció irányát. Például Lee és munkatársai önszerveződő réz(I)-komplexek előállításakor [83] az *orto*-helyzetben szubsztituált fenilcsoportokat tartalmazó ligandummal kizárólag dimer, míg a sztérikusan kevésbé gátolt ligandummal tetramer termék képződését figyelték meg (54. ábra).



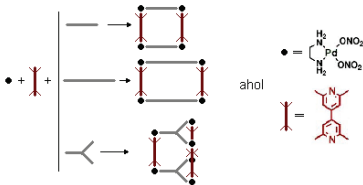
Megjegyzés [GB81]: NL96

Fujita és munkatársai szintén tudatosan használták fel a sztérikus gátlást heteroligandumos palládiumkomplexek előállításakor [84]. A ligandum nagy térigénye miatt ugyanis nem kedvezményezett a  $[\text{Pd}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  sarokelemet és *orto*-szubsztituált 4,4'-bipiridineket tartalmazó komplex kialakulása. Ezért a sarokelemet 4,4'-bpy-nel és



Megjegyzés [GB82]: NL94

2,2',6,6'-tetrametil-bipiridinnel megfelelő arányban reagáltatva az 55. ábrán látható, vegyes hídligandumú négyzet, vagy hosszabb nitrogendonor molekulákkal téglalap, háromfogú ligandumokkal prizma állítható elő szelektíven, templát alkalmazása nélkül.



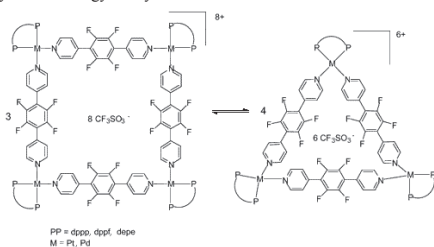
Ezzel szemben számos palládium- és platinakomplexszel illetve egy ródium- és egy molibdéndimerrel folytatott kísérlet nem a várt eredményt adta. Cotton és munkatársai a 2.1.1. (5. ábra) és 2.1.2. fejezetekben már tárgyalt komplexeknél [14, 24] a várt és előzőr asszignált négyzet mellett háromszög alakú termék képződését is megfigyelték. A korábbi cikkükben [14] a ródiummal képződő trimer kapcsán azt írták, hogy „pillanatnyilag egyszerűen nem tudjuk, hogy miért ez a hajlott oxalát hidakat tartalmazó, feszült háromszög szerkezet képződik a várt négyzet helyett”.

Megjegyzés [GB83]: NL165, NL166

Megjegyzés [GB84]: NL165

Ferrer és kutatócsoportja [85a] palládium- illetve platina-difoszfin-komplexek és lineáris nitrogén-donor ligandum reakciójában a várt négyzet helyett szintén trimer-tetramer egyensúlyt tapasztaltak (56. ábra). Leírták, hogy a két komponens aránya függ a sarokelemtől, a koncentrációtól és az oldószerrel, és megállapították, hogy bár a háromszög a négyzetnél jóval feszültebb rendszer és gyengébbek a M-N kötései, entrópia szempontjából viszont ez a kedvezőbb szerkezet. Azonban a vizsgálataikat két különböző oldószerben végezték (dppp- és dppe-komplexekkel nitrometánban, dppf-komplexekkel pedig diklórmetánban), ezért végül nem sikerült egyértelmű következtetésekre jutniuk. Konklúzióként kimondták, hogy „még mindig nagyon bonyolult egyértelműen előrejelezni a molekuláris háromszög és négyzet közötti egyensúlyt”.

Megjegyzés [GB85]: 1151 (Ferrer, Inorg. Chem. 2003, 42, 5890-5899)

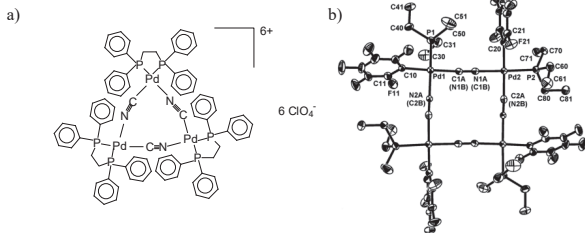


56. ábra

A szórványosan felbukkanó, de egymással kapcsolatba hozható megfigyelések egybevetése viszont ugyancsak arra utal, hogy a sztérikus kölcsönhatások fontos szerepet játszanak a kialakuló komplexek nuklearitásban. Cianidhidas palládiumkomplexek esetében például Hartley, Murray és munkatársai a viszonylag nagy térgényű  $[\text{Pd}(\text{dppe})]^{2+}$  sarokelemmel az 57/a ábrán látható trimer  $[\text{Pd}(\text{dppe})(\mu\text{-CN})]_3^{3+}$  kation képződését figyelték meg [86]. A termék szerkezetét NMR-spektroszkópia és egykristálydiffrakció segítségével határozták meg. Ezzel szemben Charment és munkatársai arról számoltak be, hogy egy

Megjegyzés [GB86]: J.A. Davies, F.R. Hartley, S.G. Murray, M.A. Pierce-Butler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1983**, 1305-1308

sztérikusan kevésbé gátolt palládiumkomplexszel  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PEt}_3)(\mu\text{-CN})_4]$  összetételű tetramer [87] képződik (57/b ábra).



57. ábra

Ugyanez a tendencia figyelhető meg azokban a reakciókban is, melyek pirazinnal és  $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2]^{2+}$  sarokelemmel [19] a 2.1.2. fejezetben tárgyalt trimer, míg a kisebb  $[\text{Pt}(\text{en})]^{2+}$  tektonnal az 58. ábrán bemutatott tetramer [88] terméket adják. Ugyancsak a sztérikusan hatással megnyilvánulását feltételezték Fujita és munkatársai a  $[\text{Pd}(2,2'\text{-bpy})]^{2+}/4,4'\text{-bpy}$  rendszerben megfigyelhető trimer/tetramer egyensúly kialakulásában [5]. Az egyértelmű következtetések levonását ezekben az esetekben azonban akadályozza az a körülmény, hogy a különböző forrásokból származó kísérleteknél a ligandumok térigényén kívül további paraméterek, például az oldószer, az anion anyagi minősége vagy a koordinálódó ligandumok elektronos sajátossága is változnak.

58. ábra

**Megjegyzés [GB87]:** J.P.H. Charmant, P. Espinet, K. Soullantica, *Acta Cryst. E*, **2001**, E37, m451-m453

**Megjegyzés [GB88]:** 1155

**Megjegyzés [GB89]:** 1235

**Megjegyzés [GB90]:** M. Fujita, O. Sasaki, T. Mitsuhashi, T. Fujita, J. Yazaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Chem. Commun.* **1996**, 1535-1536

### 3. CÉLKITŰZÉS

Amint az irodalmi összefoglalóban láthattuk, az önszerveződő fémkomplexek körében számtalan érdekes és hasznos eredmény született az elmúlt két évtizedben. Egyes esetekben felmerült, hogy a koordinációs kémia más területeihez hasonlóan a sztérikus hatásoknak az önszerveződésben is jelentős szerepe lehet. Szisztematikus vizsgálatok hiánya miatt azonban az irodalomban gyakran össze nem vehető eredményeket, sőt időnként egymásnak ellentmondó következtetéseket is találhatunk.

Munkánkban ezért azt tűztük ki célul, hogy az önszerveződési reakcióban megmutatózó sztérikus hatást szisztematikusan, az önszerveződést befolyásoló egyéb paraméterek változatlanul hagyása mellett tanulmányozzuk. Ehhez síknégyzetes Pd(II)-komplexeket és lineáris ligandumokat választottunk, ahol a sztérikus igény változtatásának hatására trimer és tetramer komponensek egyensúlyi elegye volt várható. Miután ezen rendszerek tanulmányozása és jellemzése huzamosabb ideje az érdeklődés előterében áll [5, 17, 24-26], azt reméltük, hogy az ilyen reakciók körében felmerülő, az irodalmi összefoglalóban is kiemelt problémákra szintén választ találunk.

Első modellrendszerünkben kelátképző, alifás diaminok palládiumkomplexeivel dolgoztunk, mivel itt a sztérikus sajátságok viszonylag könnyen és széles határok között változtathatók a nitrogén donatoratomok elektronos sajátságának változtatlanul hagyása mellett.

A második modellrendszerhez olyan többfunkciós, szintén nitrogén donatoratomokat tartalmazó ligandumokat állítottunk elő, amelyek szerkezete az egyes koordinációs helyek környezetében eltérő mértékű sztérikus gátlást eredményez. E ligandumok önszerveződését különböző térigényű palládium-bisz(difenil-foszfino)-komplexekkel tanulmányoztuk. Vizsgálataink természetesen kiterjedtek a képződő termékek nuklearitásának meghatározására is.

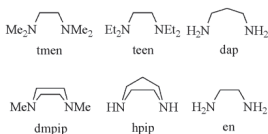
## 4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

### 4.1. A KELÁTKÉPZŐ DIAMINLIGANDUM TÉRIGÉNYÉNEK HATÁSA A $[\text{Pd}(\text{N}^{\cdot}\text{N})(\text{NO}_3)_2]$ KOMPLEXEK ÖNSZERVEZŐDÉSÉBEN

#### 4.1.1. A kiválasztott diaminok

Szisztematikus vizsgálatainkhoz olyan kelátképző ligandumcsoportot választottunk, amely a térigény egyszerű változtatására ad lehetőséget anélkül, hogy a ligandumok elektronos sajátága (jelentősen) módosulna. Az etilén-diamin tisztán  $\sigma$ -donor analógjai és származékai, melyek vagy a nitrogének közötti szénlánc hosszának változtatásával, vagy a H(N) hidrogének más szubsztituensre való cseréjével állnak elő, megfelelnek ennek a célnak. Így kísérleteinkhez a homopiperazin (hpip), tetrametil-etilén-diamin (tmen), tetraetil-etilén-diamin (teen), 1,3-diamino-propán (dap), dimetil-piperazin (dmpip) és etilén-diamin (en) palládiumkomplexeit használtuk. A vizgált diaminok szerkezeti képletét az 1. sémán mutatom be.

#### 1. séma



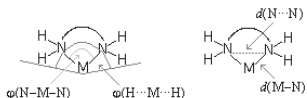
#### 4.1.2. A térigény becslése

Mivel az irodalomban csak egyfajta aminok szterikus igényére vonatkozó adatokat találtunk [78-79], a választott diaminok térigényének várható relatív sorrendjét kristallográfiai adatok elemzésével becsültük meg. Ehhez a Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) adatbázisában (Cambridge Structural Database, CSD) olyan palládium- és platínakomplexeiket kerestük, melyekben a fémhez a kiválasztott diamin *cis*-helyzetű kelátképzőként koordinálódik. A térigény becslését kétféle módszerrel végeztük.

a) A CSD-ből [89] választott fémkomplexekben meghatároztuk a

$\varphi(\text{N}-\text{M}-\text{N})$  és  $\varphi(\text{H}\cdots\text{M}\cdots\text{H})$  szöveket,

valamint a  $d(\text{M}-\text{N})$  és  $d(\text{N}\cdots\text{N})$  távolságokat. Az adatokból számított átlagos értékeket a zárójelben megadott szórással együtt a 2. táblázat mutatja be.



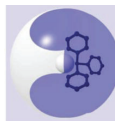


2. táblázat: A koordinált diaminok térigényével kapcsolatos atomtávolságok és szögek

	en	tmen	teen	hpij	dmpij	dap
$d(M-N)/\text{Å}$	2,024(0,027)	2,058(0,018)	2,082(0,054)	2,026(0,019)	2,062(0,003)	2,045(0,014)
$\varphi(N-M-N)^\circ$	83,67(0,85)	85,73(0,84)	84,37	77,32(1,21)	72,56(0,49)	91,56(1,66)
$d(N\cdots N)/\text{Å}$	2,700(0,032)	2,798(0,023)	2,796	2,532(0,054)	2,440(0,011)	2,929(0,047)
$\varphi(H\cdots M\cdots H)^\circ$	114,5(2,9)	159,1(2,9)	> 160	117,1(3,5)	133,1(2,3)	129,2(3,5)

A táblázatból jól látható, hogy a fém-nitrogén távolságot a diaminok szerkezete alig befolyásolja. Ezzel szemben a ligandumok nitrogénatomjainak egymástól való távolsága,  $d(N\cdots N)$ , valamint a ligandum nitrogénatomjai és a fémion által bezárt  $\varphi(N-M-N)$  szög szigorúan követi a nitrogénatomok közötti szénlánc változásait. Ez alapján a diaminok három csoportba rendezhetők: a dimetil-piperazin és a homopiperazin  $\varphi(N-M-N)$  szöge csak mintegy 73 ill. 77°, az 1,3-diamino-propáné majdnem 92°, míg az etilén-diamin, tetrametil-etilén-diamin és tetraetil-etilén-diamin közel azonos, 84-85°-os  $\varphi(N-M-N)$  szöget mutat. A józan megfontolás viszont azt mondja, hogy a legutóbbi csoportban az egyre növekvő szubsztituensek a  $\varphi(N-M-N)$  szög változatlansága ellenére egyre nagyobb sztérikus gátlást okoznak. A szubsztituensek és a szénlánc változásának együttes hatása ezért legpontosabban a fémion, valamint a ligandum legkülső hidrogénatomjai által meghatározott  $\varphi(H\cdots M\cdots H)$  szögekkel becsülhető meg. Mivel a homopiperazin kivételével egynél több hidrogénatom helyezkedik el a legkülső pozícióban, a szerkezeten mérhető  $\varphi(H\cdots M\cdots H)$  szögek közül a két legnagyobb értéket vettük figyelembe. A táblázat adataiból látható, hogy a  $\varphi(H\cdots M\cdots H)$  szögek alapján a legkisebb sztérikus gátlás a homopiperazin és az etilén-diamin esetében várható, közbülső csoportot képez az 1,3-diamino-propán és a dimetil-piperazin, a legnagyobb térigényű csoportba pedig a tetrametil-etilén-diamin és a tetraetil-etilén-diamin tartozik.

b) A Guzei és munkatársai által kifejlesztett *Solid-G* programmal [82] az egykristálydiffrakciós szerkezetmeghatározásból vagy elméleti kémiai számításokból származó atomi koordinátákat felhasználva közvetlenül számítható a molekula térszöge ( $\Omega$ /szteradián), ekvivalens kúpszöge (ECA), és az ún. G-paraméter (G%). Ez utóbbi érték azt az arányt fejezi ki, hogy a vizsgált ligandum egy képzeletbeli központot milyen mértékben árnyékol le. A számításokat ugyanazokra a fémkomplexekre végeztük el, mint a kristallográfiai elemzést. Eredményeinket a 3. táblázatban tüntettem fel.



59. ábra

3. táblázat: Diamin ligandumok sztérikus igénye a *Solid-G* program alapján számolva

	en	tmen	teen	hpij	dmpip <sup>a</sup>	dap
$\Omega(L)/sterad$	4,18(0,09)	5,05(0,07)	5,73	4,61(0,03)	4,60	4,31(0,08)
ECA <sup>a</sup>	140,37(2,88)	157,36(1,29)	169,85	149,19(0,53)	148,97(0,06)	143,37(1,44)
G(L)%	33,25(0,68)	40,19(0,55)	45,58	36,72(0,22)	36,62(0,03)	34,29(0,60)

<sup>a</sup>A DANQAK and GOPJEA szerkezetekben a propilénlánc metilsubstitúenseit hidrogénatommal helyettesítettük.

A táblázat adatai azt mutatják, hogy az  $\Omega$ , ECA és G értékek monoton nőnek az etilén-diamin H(N)-atomjainak metil- vagy etilcsoporttal történő helyettesítése következtében. A dimetil-piperazin ugyanúgy közbülső méretűnek várható az etilén-diamin és a nagyobb térigényű tmen és teen ligandumok között, mint a  $\phi(H\cdots M\cdots H)$  szögek nagysága alapján. Azonban két ligandum, a homopiperazin és a diamino-propán esetében ellentmondást tapasztaltunk a két előrejelzési módszer között. Míg a *Solid-G* program [82] szerint a homopiperazin becsült térigénye gyakorlatilag a dimetil-piperazinéval azonos, addig a  $\phi(H\cdots M\cdots H)$  szögek alapján az etilén-diaminéhoz hasonló sztérikus gátolás lenne várható. A diamino-propánra viszont a számolással a kis térigényű etilén-diaminhoz hasonló térszög jósolható, míg a  $\phi(H\cdots M\cdots H)$  szögek inkább a dimetil-piperazinnal való méretbeli hasonlóságra utalnak.

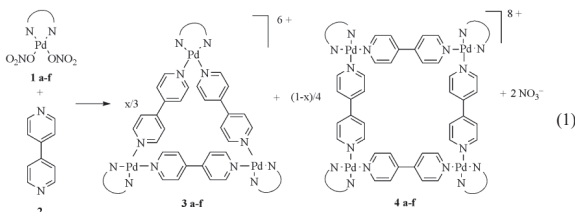
A két módszer összevetéséből tehát egyértelműen várható az en<dmpip<tmen<teen relatív sorrend, míg a hpij és a dap ligandumok esetében a kialakult kép összetettebb volt. Ezeknek az előrejelzéseknek a fényében vizsgáltuk a kiválasztott diaminok térigényének hatását az önszerveződési reakció termékösszetételére.

#### 4.1.3 A kelátképző diaminok térigényének hatása a $[Pd(N^{\ominus}N)](NO_3)_2$ komplexek 4,4'-bipiridinnel mutatott reakciójában ( $N^{\ominus}N$ = kelátképző diamin)

Az (1) egyenlettel leírható reakció termékeit különböző NMR-spektroszkópiai módszerekkel [<sup>1</sup>H-NMR, VT <sup>1</sup>H-NMR, Diffusion Ordered Spectroscopy (DOSY)], valamint a tetrametil-etilén-diamin esetében folyadékfázisú röntgendiffrakcióval tanulmányoztuk.

A reakciókat az **a** és a **c-f** aminokkal vizes közegben, a teen esetében (**b**) diklór-metánban valósítottuk meg. A termékeket etanolos vagy etanolos-éteres leválasztással izoláltuk, melynek eredményeként fehér vagy halvány sárga, levegőn stabilis csapadékokat

kaptunk. A D<sub>2</sub>O-ben felvett <sup>1</sup>H-NMR-spektrumok a várt, szimmetrikus szerkezetű termékek kvantitatív képződését mutatták.



<sup>14</sup>N jelentése: **a** – *N,N,N',N'*-tetrametil-etilén-diamin, tmen; **b** – *N,N,N',N'*-tetraetil-etilén-diamin, teen; **c** – *N,N'*-dimetil-piperazin, dmpip; **d** – 1,3-diamino-propán, dap; **e** – homopiperazin, hpip; **f** – etilén-diamin, en.

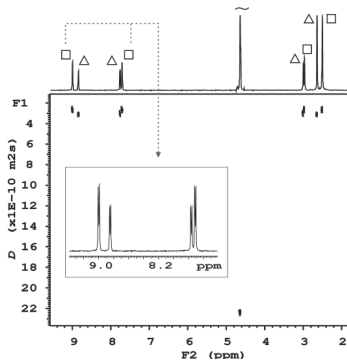
A termékek azonosítása és jellemzése során követett eljárást a [Pd(tmen)(4,4'-bpy)]<sub>n</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2n</sub> rendszeren mutatom be.

#### 4.1.3.1. A [Pd(tmen)(4,4'-bpy)]<sub>n</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2n</sub> rendszer vizsgálata

A termékek azonosításában alapvető szerepet játszottak a <sup>1</sup>H-DOSY felvételek, amelyek egyértelműen megmutatták, hogy kétféle, kis diffúziós együtthatójú, tehát nagy méretű molekula képződik a reakcióban. A 60. ábrán bemutatott <sup>1</sup>H-DOSY- és a vízszintes tengelyen feltüntetett <sup>1</sup>H-NMR-spektrumon jól látható, hogy a két, majdnem azonos koncentrációban jelen lévő termék jelei (az aromás és az alifás tartományban is) két, közel azonos méretű vegyülethez rendelhetők. A termékek diffúziós koefficienseiből (0,25×10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> és 0,29×10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>) a Stokes-Einstein egyenlet alapján számolt hidrodinamikai sugarakra 7,7 és 6,7 Å értékeket kapunk, melyek jelentősen nagyobb méretet (kb. 15 Å) jelentenek a 4,4'-bpy 7,1 Å-nyi N...N távolságához képest.

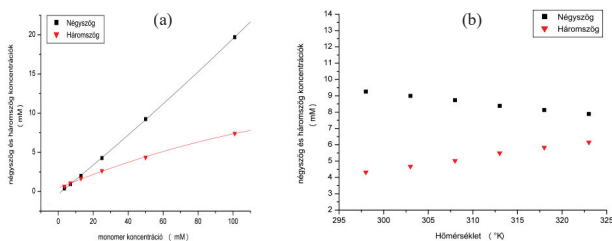
Mivel az adott rendszer (síknégyzetes Pd(II)-komplex *cis*Z-helyzetű szabad koordinációs helyekkel és merev, lineáris hídhelyzetű ligandum) négyzet vagy – testesebb sarokelem alkalmazásakor – háromszög alakú komplexek képződését teszi lehetővé, a lassúbb diffúziójú főtermék rezonanciáit tetramer, **4a**, míg a nagyobb diffúziós együtthatójú komponens jeleit trimer, **3a**, képződésével értelmeztük. A <sup>1</sup>H-NMR-spektrumoknak a

hőmérséklet illetve a koncentráció függvényében megfigyelhető változásai megerősítették ezt az asszignációt.



60. ábra: A  $[\text{Pd}(\text{tmen})](\text{NO}_3)_2$  és  $4,4'$ -bpy reakciójával képződő trimer, **3a**, és tetramer, **4a**,  $^1\text{H}$ -DOSY spektruma

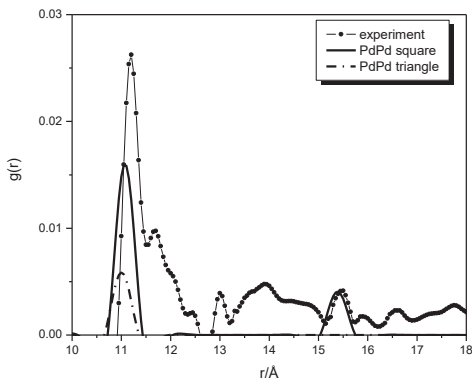
A termodinamikai kontroll az egyensúlyi elegy képződésére vezető önszerveződő reakciókban úgy nyilvánul meg, hogy a koncentráció növelése a nagyobb nuklearitású termék képződésének kedvez, míg a koncentráció csökkenésével egyre nő a kisebb nuklearitású termék aránya. Ugyanígy hatással van a termékek arányára a hőmérséklet is: magasabb hőmérsékleten az energetikailag kedvezőtlenebb trimerek, alacsonyabb hőmérsékleten pedig a termodinamikailag kedvezőbb tetramerek aránya nő meg.



61. ábra: A négyzet (**4a**) és háromszög (**3a**) alakú komponensek moláris koncentrációja a monomer koncentráció (a) és a hőmérséklet (b) függvényében (298 K)

A 61/a ábra adataiból számolható trimer/tetramer arány  $c_{\text{tekton}} = 101 \text{ mM}$  esetén 1:2,6, azonban ez az érték monoton nő, és  $c_{\text{tekton}} = 7 \text{ mM}$ -nál már a trimer koncentrációja a nagyobb ( $[\text{3a}]:[\text{4a}] = 1:0,86$ ). A hőmérsékletváltozás hatására (61/b ábra) szintén változik a háromszög/négyzet arány:  $c_{\text{tekton}} = 50 \text{ mM}$ -os mintán a hőmérséklet 298 K-ről 323 K-re történő növelése a tetramer arányát 68%-ról 56%-ra csökkenti, miközben a trimer koncentrációja egyre nő. Az oldat visszahűtésekor hiszterézis nélkül tér vissza a rendszer a kiindulási állapotba. Mindezek a vizsgálatok megerősítették azt a következtetésünket, hogy a 60. ábrán bemutatott  $^1\text{H-DOSY}$  spektrumban a nagyobb intenzitású jeleket a négyzet, míg a minor komponens rezonanciáit a háromszög alakú termékhez rendeltük. Ugyanerre az asszignációra jutottak a munkánk során megjelent közlemény szerzői is, akik egykristálydiffrakcióval határozták meg a négyzet és a háromszög szerkezetét [90].

További fontos megfigyelés a  $[\text{Pd}(\text{tmen})(4,4'\text{-bpy})_n(\text{NO}_3)_{2n}]$  rendszerben, hogy a termékek kiemelkedő oldhatósága ( $c_{\text{tekton}} = 500 \text{ mM}$ ) lehetővé tette a trimer/tetramer egyensúly oldatfázisú röntgendiffrakcióval való jellemzését.



62. ábra: A  $[\text{Pd}(\text{tmen})(4,4'\text{-bpy})_n(\text{NO}_3)_{2n}]$  rendszer  $c = 500 \text{ mM}$ -os oldatának radiális eloszlásfüggvénye (experiment) és a négyzethez (square) illetve a háromszöghöz (triangle) rendelhető Pd-Pd hozzájárulások

A minta  $\text{D}_2\text{O}$ -es oldatáról készült felvételtől az atomtávolságok függvényében a 62. ábrán látható radiális eloszlásfüggvényt kaptuk (experiment), amelyet különböző részecske-részecske korrelációkra lehet felbontani. A legnagyobb hozzájárulásokat a két-két

nehézatomot tartalmazó palládium-palládium kölcsönhatások adták. 11,20(0,01) Å-nél a háromszög és a négyzet Pd...Pd oldaltávolságát figyeltük meg, míg 15,55(0,03) Å-nél a négyzetben lévő Pd...Pd átlók adtak hozzájárulást. A palládium-palládium kölcsönhatások száma, ami ezeknek a jeleknek a nagyságát meghatározza (azaz a koordinációs szám,  $n$ ) rendre 2,19(0,1)-nek és 0,82(0,05)-nek adódott az 11,2 és 15,5 Å-nél lévő csúcsokra. Ha az oldatban kizárólag négyzetek lettek volna, a Pd...Pd átló kölcsönhatásra  $n \approx 1$  értéket kaptunk volna. A kapott eredmény ( $n = 0,82$ ) azt mutatja, hogy 500 mM tektonkoncentráció esetén, szobahőmérsékleten a palládiumionoknak mintegy 80%-a a tetramerekben, és 20%-a a trimerekben található. Ez az eredmény jó egyezést mutat az azonos mintán és hőmérsékleten felvett  $^1\text{H-NMR}$ -spektrumból kapott 83:17 aránnyal. Tudomásunk szerint önszerveződő reakcióban képződő egyensúlyi elegy megfigyelésére mi alkalmaztuk elsőként a folyadékfázisú röntgendiffrakciós módszert.

4.1.3.2. A trimer/tetramer arány változása a  $[\text{Pd}(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^{2+}$  sarokelemek sztérikus sajátosságának függvényében

Mivel az önszerveződéssel kialakuló egyensúlyi elegyek összetétele sokféle paraméter hatására változhat (pl. hőmérséklet, koncentráció, az oldószer és az anion anyagi minősége stb.), a sztérikus hatás vizsgálatához minden körülményt azonosnak tartottunk, kizárólag a sarokelemben koordinált diamint változtattuk. A  $^1\text{H-NMR}$ - és  $^1\text{H-DOSY}$ -spektrumokat vízben, 298 K-en,  $c_{\text{tekton}} = 13$  mM koncentráció mellett vettük fel. Az eredményeket a 4. táblázatban foglaltam össze.

4. táblázat: A  $[\text{Pd}(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^{2+}$  sarokelemek egyes sztérikus jellemzői, és a tektonok megoszlása a trimer és tetramer termékek között (298 K,  $[\text{tekton}] = 13$  mM).

	tmen	teen	dmpip	dap	hpip	en
$\varphi(\text{H}\cdots\text{M}\cdots\text{H})^\circ$	159,1(2,9)	>160	133,1(2,3)	129,2(3,5)	117,1(3,5)	114,5(2,9)
G(L)%	40,19(0,55)	45,58	36,62(0,03)	34,29(0,60)	36,72(0,22)	33,25(0,68)
$\square:\Delta$	61:39	18:82	83:17	84:16	96:4	94:6

A táblázat első két sorában az egyes sarokelemekre a két különböző módszerrel előre jelzett sztérikus sajátosságokat, a harmadik sorban pedig a tektonoknak a tetramer illetve trimer termékek közötti megoszlását tüntettem fel. A táblázat első oszlopában a  $[\text{Pd}(\text{tmen})]^{2+}$  sarokelem jelentős sztérikus gátlásának hatása figyelhető meg, hiszen míg irodalmi adatok szerint  $[\text{Pd}(\text{en})]^{2+}$  sarokelemmel kizárólag négyzet képződését figyelték meg [1a], addig a

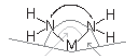
tetrametil-etilén-diamin esetében a tektonok 39%-a vesz részt trimerek, és csupán 61%-a tetramerek kialakításában. Ahogyan az a G-paraméter értékének növekedéséből várható is volt, a tetraetil-etilén-diamin még nagyobb sztérikus gátlást mutat:  $[Pd(teen)]^{2+}$  sarokelemmel az építőelemeknek már 82%-a hoz létre háromszögeket. A  $^1H$ -DOSY-kísérlet kétséget kizáróan jelezte, hogy a főtermék diffúziós koefficiense a nagyobb, tehát ez a kisebb nuklearitású komponens. A dimetil-piperazin esetében az előbbiekhöz képest kisebb, azonban az etilén-diaminénál nagyobb térigényt lehetett előre jelezni, és ennek megfelelően a tektonok 83:17 arányban oszlanak meg a tetramerek és a trimerek között.

Amint azt már korábban kiemeltem, a táblázatban szereplő következő két ligandum térigényének előrejelzésében az általunk alkalmazott két módszerben ellentmondást tapasztaltunk.

Az 1,3-diamino-propántól a  $\phi(H \cdots M \cdots H)$  szög alapján a dimetil-piperazinhoz hasonló viselkedés lenne várható, azonban a G-paraméter inkább az etilén-diaminhoz való hasonlóságot valószínűsít. A tektonok 84:16 arányú megoszlása a tetramer és a trimer között azt mutatja, hogy a diamino-propán térigénye a dimetil-piperazinéhoz hasonló. Ennek okát a dap-komplexelek szerkezetének további vizsgálata alapján abban látjuk, hogy az  $MN_2C_3$  hattagú gyűrű székelformációt vesz fel, melyben a két ekvatoriális  $H(N)$ -atom közel kerül a szomszédos helyeket elfoglaló ligandumokhoz. Úgy tűnik, hogy ez a konformáció nem a rácsban működő másodlagos kötések következménye, hanem a hattagú gyűrű energetikailag előnyös elrendeződése, tehát oldatban is uralkodó marad, és ez idézi elő a ligandum viszonylag nagy térigényét.

A homopiperazin a  $\phi(H \cdots M \cdots H)$  szög alapján az etilén-diaminhoz hasonlóan kis térigényű ligandumnak jöszolható, míg a G-paraméter ennél jóval nagyobb, a dimetil-piperazinnal összemérhető sztérikus gátlást vetít előre. Mivel a termékek  $^1H$ -NMR- és  $^1H$ -DOSY-spektruma azt jelezte, hogy a főkomponens (tetramer) mellett mindössze 4%-nyi tekton vesz részt a trimerek kialakításában, a hpiip esetében is a  $\phi(H \cdots M \cdots H)$  szög alapján feltételezhető előzetes várakozásaink teljesedtek be.

A hpiip ligandum esetében tapasztalt ellentmondás



feltehetően arra vezethető vissza, hogy a  $\phi(H \cdots M \cdots H)$  két általunk használt módszer eltérő megközelítési módot alkalmaz a sztérikus igény becslésére. A  $\phi(H \cdots M \cdots H)$  szögek meghatározása esetén feltételezzük, hogy mely atomok közelítik meg leginkább a szomszédos ligandumokat, és melyek azok a molekuláriszettek, amelyek a sztérikus gátlás kialakulásához csak közvetett módon járulnak hozzá. Amennyiben a feltevésünk

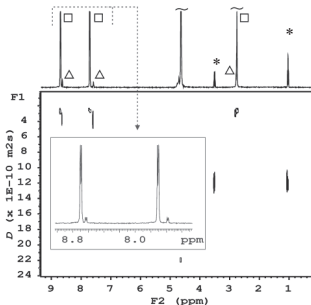
helyes, az így kapott adatok megadják a sztérikus gátlás várható  
 sorrendjét. Ezzel szemben a ligandum térszögének (és így minden abból  
 származtatott adatnak) a kiszámolása során a program minden atom



hozzájárulását figyelembe veszi, azokét is, amelyeknek az adott kölcsönhatásban sztérikus  
 szempontból nincs szerepük. Ebben az esetben ez lehet a helyzet a homopiperazin  
 nitrogénjeit összekötő (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> szénláncsal, melynek atomjai az etilén-diaminhoz képest  
 jelentősen megnövelhetik a ligandum térszögét és G-paraméterét, bár a sztérikus kapcsolat  
 kialakításában nem vesznek részt. Ezért adhat esetünkben a  $\phi(H\cdots M\cdots H)$  szög jobb becslést a  
 várható térgényre, mint a számított G-paraméter.

Az a megfigyelés, hogy a homopiperazinnal a trimer komponens kimutatható a  
 termékben, felvetette a lehetőséget, hogy a  $\phi(H\cdots M\cdots H)$  szögek alapján hasonlóan kis  
 térgényű etilén-diaminnal is képződik háromszög. Kísérleti eredményeink azt mutatták, hogy  
 – a korábbi irodalmi adatokkal ellentétben – valóban képződik trimer komplex a reakcióban.  
 A nyers reakciótermék <sup>1</sup>H-DOSY- és <sup>1</sup>H-NMR-spektrumát a 63. ábrán mutatom be.

A <sup>1</sup>H-DOSY spektrumban a főkomponens (négyzet) ismert rezonanciái mellett egy  
 szimmetrikus minor termék jelei figyelhetők meg mind az aromás, mind az alifás  
 tartományban. Ennek a komponensnek nagyobb a diffúziós koefficiense, mint a négyzeté,  
 tehát a molekula kevésbé terjedelmes (háromszög), azonban a *D* értéke egyértelműen  
 önszerveződéssel előálló, nagyméretű aggregátumra jellemző.



63. ábra: A [Pd(en)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> és 4,4'-bpy reakciójában képződött makrociklusok <sup>1</sup>H-DOSY-spektruma (a \*-gal jelölt rezonanciák etanolnyomoktól származnak).

A különböző hőmérsékleteken ill. koncentrációknál felvett <sup>1</sup>H-NMR-spektrumaink azt  
 mutatták, hogy ugyanúgy egyensúly lép fel a minor- és a főkomponens között, mint a többi



sarokelem esetében. A várakozásainkkal összhangban a koncentrációt  $c_{\text{tekonon}} = 37 \text{ mM}$ -ról  $c_{\text{tekonon}} = 6 \text{ mM}$ -ra csökkentve a trimert alkotó tektonok aránya 3%-ról 7%-ra nő, míg a  $c_{\text{tekonon}} = 37 \text{ mM}$ -os oldatot szobahőmérsékletéről (298 K) 353 K-re melegítve a háromszögben résztvevő építőelemek aránya 3 %-ról egészen 10 %-ra növelhető. Kísérleteinkkel egyértelműen kimutathatóvá vált tehát a korábban nem jelzett  $[\text{Pd}(\text{en})(4,4'\text{-bpy})_3]^{6+}(\text{NO}_3)_6$  trimer. Ezek a megfigyeléseink egyúttal azt is bizonyítják, hogy a palládiumkomplexek önszerveződésében még a kisméretű etilén-diamin ligandum ( $\varphi(\text{H}\cdots\text{M}\cdots\text{H}) = 114.5(2.9)^\circ$ ) térigénye sem elhanyagolható mértékű.

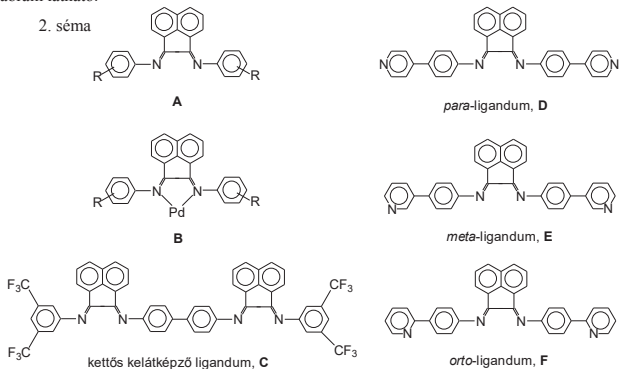
Összefoglalva megállapítható, hogy a  $[\text{Pd}(\text{N}^-\text{N})(\text{NO}_3)_2]$  komplexek 4,4'-bpy-nel mutatott reakciójában a sztérikus gátlás valóban meghatározó módon befolyásolja az önszerveződéssel előállítható termékek nuklearitását. Míg a legkisebb térigényű ligandumok esetén (en, hpi),  $c_{\text{tekonon}} = 13 \text{ mM}$  koncentrációnál, 298 K-en a tektonok kb. 95:5 arányban oszlanak meg a tetramer és trimer termékek között, addig a sorozat legterjedelmesebb tagjánál, a tetraetil-etilén-diaminnál az építőelemek több mint 80 %-a a trimerben halmozódik fel. A sztérikus hatás szisztematikus vizsgálatának eredményeként sikerült kimutatnunk a trimer komponens képződését a korábban kvantitatívnak gondolt  $[\text{Pd}(\text{en})(\text{NO}_3)_2 + 4,4'\text{-bpy}]$  átalakulásban is. Végül, de nem utolsó sorban, megmutattuk, hogy oldatokon végzett röntgendiffrakciós vizsgálatok alkalmasak lehetnek metallomakrociklusok folyadékfázisban történő szerkezeti jellemzésére.

#### 4.2. ÚJ, ACENAFTÉNKINON-DIIMIN TÍPUSÚ LIGANDUMOK ELŐÁLLÍTÁSA

Az acenafténkinon-diimineket (2. séma, A szerkezet) már mintegy 40 éve ismert vegyületek, azonban a körükben folytatott kutatások nagy része az utóbbi 15 évre tehető. A legfontosabb eredményekről elsősorban C.J. Elsevier [91], F. Ragaini [92], I.L. Fedushkin [93] és munkatársaik számoltak be, akik az acenaftén-diimineket homogénkatalitikus alkalmazása, acenaftén-diimineket újszerű előállítására és koordinációs kémiai sajátágaik felderítése, valamint fősoportbeli fémekkel alkotott vegyületeik szintézise terén mutattak fel figyelemre méltó eredményeket. Azonban az irodalomban fellelhető számos közlemény ellenére azt találtuk, hogy önszerveződési reakciókban ezeket a ligandumokat eddig nem alkalmazták.

Előkísérleteinkhez olyan palládiumkomplexekeket szintetizáltunk, amelyekben különféle szubsztituenseket tartalmazó acenafténkinon-diimineek a kelátképző ligandumok (2. séma, **B** szerkezet). A **B** komplex hasznos modellvegyületnek ígérkezett úgy a szerkezeti, mint az elektronos hatások vizsgálatához, mivel feltételezhető volt, hogy az R-csoport helyzetének és elektronszívó sajátosságának változtatásával a komplex koordinációs kémiai jellemzői széles tartományban módosíthatók. Ilyen sarokelemeket 4,4'-bipiridinnel reagáltatva azonban azt tapasztaltuk, hogy a kelátképző helyen jelentős sztérikus gátlás lép fel, amely miatt ezek a komplexek várhatóan nem alkalmasak az (1) egyenlet szerinti önszerveződési reakció megvalósítására. Erre szolgáltattak bizonyítékot a  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-vizsgálataink, amelyek azt mutatták, hogy bár a sarokelem és a hídligandum is a reakcióelegyben van, de a hozzájuk tartozó diffúziós együtthatók különbözőek: az egyes építőelemek tehát nem alkotnak közös molekulát. Azonban a szerkezet módosításával olyan új, többfunkciós ligandumokat terveztünk, melyek terminális koordinációs helyei önszerveződésben, míg a kelátképző helyük további irányított kölcsönhatásokban (intermolekuláris kapcsolatok, katalitikus centrumok stb.) vehetnek részt. Az előállított új vegyületek szerkezeti képlete a 2. séma C-F ábráin látható.

2. séma

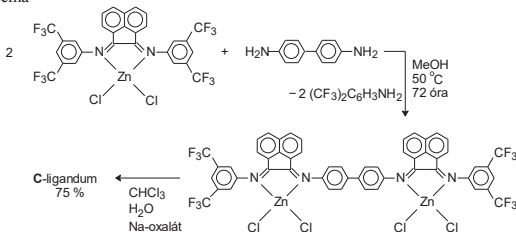


A C-F ligandumokat irodalmi receptek alapján, azonban azokat egyes esetekben jelentősen módosítva készítettük, míg néhány reakciólépésre új módszereket dolgoztunk ki. A szintézis során előállított ismert intermedierek spektrális adatai megegyeznek az irodalomban leírtakkal. A céltermékek (C-F) új vegyületek, szerkezetüket  $^1\text{H}$ -NMR-rel, egyes esetekben

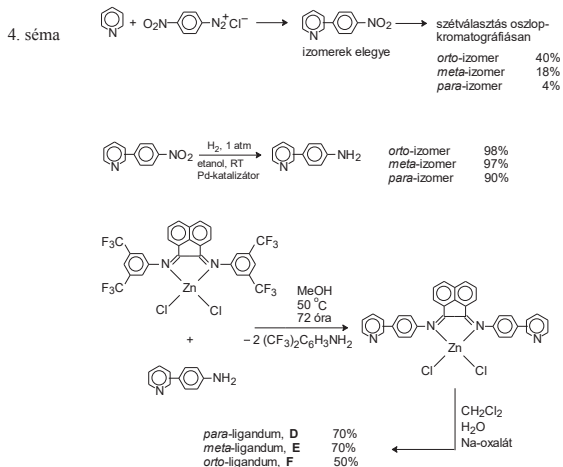
$^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ - és  $^{15}\text{N}$ -NMR-rel, valamint tömegspektrometriásan és egykristálydiffrakcióval igazoltuk.

Az úgynevezett kettős kelátképző, **C** ligandum szintéziséhez először az acenaftén-kinont cink-klorid jelenlétében 3,5-bisz(trifluor-metil)-anilinnal kondenzáltuk [94], majd az így előállított intermedier cinkkomplexet 2:1 molarányban reagáltattuk benzidinnel. A templát cinket oxalátként eltávolítva kaptuk meg a szabad ligandumot (3. séma).

3. séma



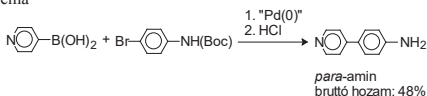
A *para*-, *meta*- és *orto*-ligandumnak nevezett **D-F** vegyületek szintézisekor követett reakcióút a 4. sémán látható.



4-nitro-anilint diazoltunk, majd piridinnel kapcsolunk [95], a kapott nitro-fenil piridinek és többszörösen arilezett melléktermékek elegyét először Soxhlet-extrakcióval, majd kromatográfiásan szétválasztottuk. Az izolált izomerek hidrogénezésével amino-fenil-piridineket kaptunk, melyeket egy könnyen távozó amin tartalmazó acenaftén-diimin cinkkomplexével reagáltatva, és az így előállított intermedier cinkkomplexet cinkmentesítve jutottunk el a ligandumokhoz.

Ezen a reakcióúton viszonylag jó hozamot lehetett elérni az **E** és **F** ligandumok esetében, azonban a *para*-ligandumot meglehetősen gyenge kitermeléssel kaptuk meg. Ennek egyik oka a 4-(4-nitro-fenil)-piridin alacsony hozama, másrészt annak tulajdonítható, hogy a diazóniumsóval végzett kapcsolás során képződő többszörösen arilezett termékek elválasztása a 4-(4-nitro-fenil)-piridin estében különösen nagy relatív anyagvesztéséget okozott. Ezért a 4-(4-nitro-fenil)-piridin szintézisét egy céltermékként kizárólag *para*-izomert adó reakcióúton is megvalósítottuk (ld. 5. séma) [96]. A *para*-aminnal végzett amincserét és a ligandum cinkkomplexének cinkmentesítését a 4. sémán feltüntetett módon hajtottuk végre.

5. séma



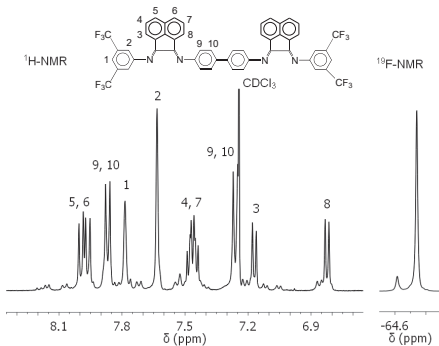
#### 4.3. A KETTŐS KELÁTKÉPZŐ LIGANDUM SZERKEZETI JELLEMZÉSE ÉS KOORDINÁCIÓS SAJÁTSÁGAI

##### 4.3.1. A kettős kelátképző ligandum szerkezeti sajátosságai

A ligandum CDCl<sub>3</sub>-ban felvett <sup>1</sup>H- és <sup>19</sup>F-NMR-spektrumában a céltermékhez tartozó jeleket COSY-NMR-felvételek segítségével asszignáltuk (64. ábra), azonban mellettük 7-8%-nyi, újabb átkristályosításokkal el nem távolítható minor komponens rezonanciáit is detektáltuk.

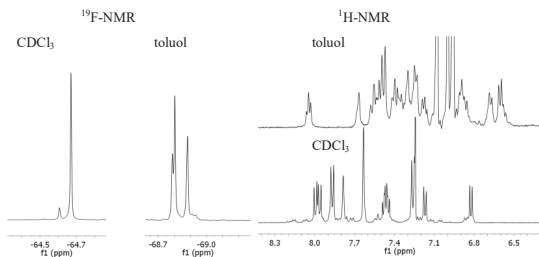
Mivel a <sup>1</sup>H-NMR-spektrumokat különböző hőmérsékleteken felvéve a fő- és a minorkomponens között egyensúly figyelhető meg, különböző NMR-es oldószerekben (CDCl<sub>3</sub>, toluol-d<sub>8</sub>, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, etanol-d<sub>6</sub>) pedig rendre más és más az arányuk, arra következtettünk, hogy oldatban a C vegyület különféle izomerjei detektálhatók.

Megjegyzés [GB91]: HSE3566z



64. ábra: A **C** ligandum  $^1\text{H}$ - és  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektruma  $\text{CDCl}_3$ -ban

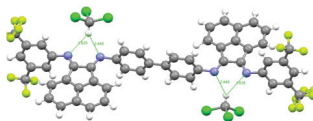
A kloroformban és toluolban felvett  $^{19}\text{F}$ - és  $^1\text{H}$ -NMR-spektrumokat a 65. ábrán mutatom be. A  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektrumokon jól látszik, hogy míg toluolban a **C** ligandum legalább három izomer elegyként van jelen, kloroformban csak egy fő- és egy minor komponens detektálható.



65. ábra: A **C** ligandum  $^1\text{H}$ - és  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektruma  $\text{CDCl}_3$ -ban és toluol- $d_8$ -ban

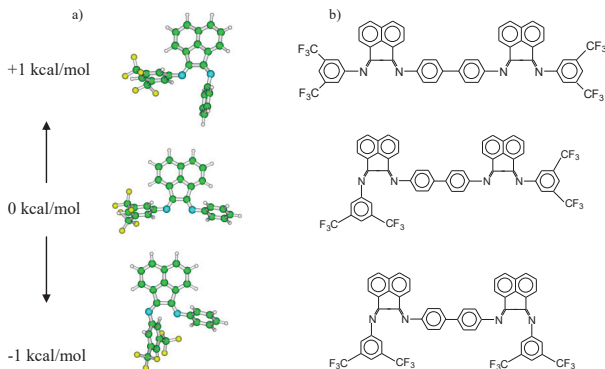
A ligandum egykristálydiffrakciós úton meghatározott molekulaszervezete segített a jelenség értelmezésében (66. ábra). A ligandum középső fenilgyűrűit összekötő C-C kötésen a molekulának szimmetriacentruma van. Az acenaftén gyűrűs síkja a fenilcsoporttal  $84,6^\circ$ -ot, a 3,5-bis(trifluor-metil)-fenil-csoport síkjával pedig  $72,2^\circ$ -ot zár be. A kristályrács molekulánként két-két kloroformot tartalmaz, melyek C-H $\cdots$ N hidrogénhidakon keresztül koordinálnak a ligandum kelátképző helyeihez. Bár az irodalmi adatok [94] szerint a trifluor-metil-fenil-csoportokat tartalmazó BIAN-típusú ligandumok C=N kötései mentén

*E/Z*-izomerizációra van lehetőség, a szilárd fázisban megfigyelhető molekulaszervezetből egyértelműen látszik, hogy a kloroformos adduktum az *E/E* izomer kialakulásának kedvez. Ez alapján állítható, hogy a ligandum kloroformos oldatában – a koordinálódásra alkalmas oldószermolekulák nagy feleslegének köszönhetően – szintén a lineáris elrendeződés kívül uralkodóvá.



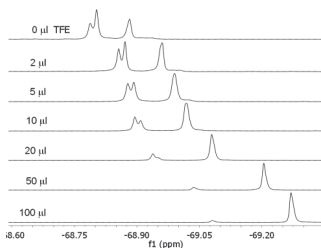
66. ábra: A kettős kelátképző ligandum molekulaszervezete

Irodalmi adatok [94] és saját elméleti kémiai számításaink is arra utaltak, hogy az *E/Z* izomerizáció elsősorban a trifluor-metil-fenil-csoportokat hordozó C=N kötésnél következik be. Egy egyszerűsített modellen végzett számolás eredményét a 67/a, míg az energetikailag legkedvezőbbnek tartott izomereket a 67/b ábra szemlélteti.



67. ábra: A különböző csoportokkal szubsztituált C=N kötések izomerizációjának becsült energetikai viszonyai (a), és a kettős kelátképző ligandum energetikailag legelőnyösebb szerkezeti izomerjei (b)

A C-vegyület oldat- és szilárd fázisban megfigyelt viselkedése alapján várható volt, hogy az aprotikus oldószerben jelen lévő izomerek arányát befolyásolni lehet protikus oldószer adagolásával. A ligandum toluolos (toluol- $d_8$ ) oldatát trifluor-etanollal (TFE,  $pK = 12,5$ ) titráljuk, az izomerek arányának változását  $^{19}\text{F}$ -NMR-rel követtük. Az így kapott spektrumsorozat a 68. ábrán látható.

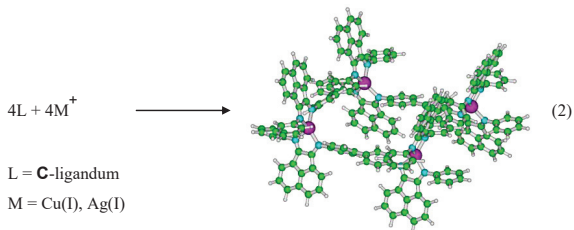


68. ábra: A kettős kelátképző ligandum, **C**,  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektrumának változása 500  $\mu\text{l}$  toluol- $d_8$ -ban trifluor-etanollal végzett titrálás során

A spektrumsorozatból megállapítható, hogy a C vegyület toluol- $d_8$ -ban detektálható legalább három izomerjéből TFE adagolásának hatására a  $-68,9$  ppm-nél megfigyelhető komponens aránya monoton nő, míg a  $-68,8$  ppm-nél jelentkező izomerek mennyisége folyamatosan csökken. A kísérletsorozat végén a reakcióelegy csak egy fő- és egy minorkomponenst tartalmaz. A kettős kelátképző ligandumra vonatkozó összes megfigyelésünket egybevetve megállapítható, hogy a főkomponens a lineáris elrendeződésű, *E/E* izomer, míg a  $\text{CDCl}_3$ -ban felvett  $^1\text{H}$ -NMR-spektrumban detektálható kis intenzitású jelek feltehetően egy olyan *E/Z* izomerhez rendelhetők, melyben az egyik  $3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ -szubsztituált  $\text{C}=\text{N}$  kötésen történik *E/Z* izomerizáció.

#### 4.3.2. Önszerveződés a kettős kelátképző ligandummal

A kettős kelátképző ligandum iminonitrogénjeit körülvevő nagy méretű szerves csoportok sztérikus gátlása miatt a C-vegyület és síknégyzetes elrendeződést preferáló fémionok között nem számítottunk kétmagvú komplex kialakulására. Elképzelhetőnek tartottuk azonban, hogy tetraédres elrendeződést megvalósító fémionok részvételével [2x2] rácsot lehet előállítani (2. egyenlet). Komplexképzésre  $\text{Cu(I)}$ - és  $\text{Ag(I)}$ -sókat alkalmaztunk.



A reakciókban előálló termékek színe és oldhatósága jelentősen eltért a kiindulási vegyületekétől, jelezve, hogy a fémion koordinációja valóban megtörtént.

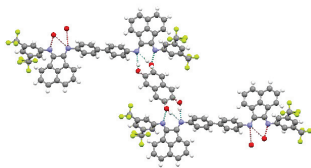
A  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]$  és a C ligandum 1:1 arányú elegyből izolált terméket acetonnal tudtuk  $^1\text{H}$ - ill.  $^{19}\text{F}$ -NMR felvételhez elégséges mennyiségben (1,4 mg/minta) oldani. A 3,5-( $\text{CF}_3$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3$ -csoportok szabad rotációja esetén várható spektrummal összhangban a  $^{19}\text{F}$ -NMR spektrumban egyetlen fluorrezonancia jelent meg (-63,76 ppm). Bár ez a spektrális sajátág összhangban lehet a várt  $[2 \times 2]$  rács képződésével, a termék szerkezeti jellemzéséhez nem elegendő. Feltehetően cserefolyamatoknak köszönhetően a  $^1\text{H}$ -NMR-spektrumban széles, átfedő jelek figyelhetők meg, amelyek alapján nem lehetett további szerkezeti következtetéseket levonni.

Az ezüst-trifláttal kapott termék esetében az izolált csapadék nem koordinálódó oldószerekben való oldhatatlansága megakadályozta az oldatfázisú jellemzést. Mivel a reakciók során nem sikerült egykristálydiffrakcióra alkalmas kristályt kapnunk, a kialakuló szerkezeteket nem tudtuk jellemezni. A kelátképző helyek savas jellegű hidrogénnel szemben mutatott erős affinitása miatt feltételeztük azonban, hogy egyes szerves vegyületekkel, pl. aromás dihidroxiszármazékokkal is lehet  $[2 \times 2]$  rácsot előállítani. Ezért a kettős kelátképző ligandumot kétértékű fenollokkal és naftollokkal reagáltattuk. A C-vegyület és a 2,7-dihidroxinaftalin reakciójából sikerült egykristályt izolálnunk, melynek szerkezete útmutatást adhat e ligandumnak az ezüstkomplex szintézise során tapasztalt viselkedésével kapcsolatosan. A kettős kelátképző ligandum és a 2,7-dihidroxinaftalin 1:1 arányú elegyének toluololdatából kikristályosodó termék kristályszerkezetét a 69. ábra szemlélteti.

A szerkezetmeghatározás polimer jellegű anyagot mutat, melyben a dihidroxinaftalin egymáshoz képest eltoltszomszédos kelátképző ligandumokat köt össze. Mivel a kettős kelátképző ligandumnak szimmetriacentruma van, végtelen síkháló alakul ki. Valószínűleg



látszik, hogy az ezüstkomplex esetében a **C**-ligandumnak hasonló elrendeződése valósul meg, és emiatt a várt, viszonylag kis molekulatömegű és elfogadhatóan oldódó tetramer helyett polimer szerkezetű termék alakul ki. A kloroformmal képzett monomer, valamint a dihidroxi-naftalinnal képzett polimer jellegű adduktumok röntgenszerkezete alapján az a következtetés is levonható, hogy a ligandum *E/Z* izomerizációra való hajlama nem magyarázhatja a [2×2] rács szintézisében mutatkozó nehézséget, mivel a fémionok sokkal hatékonyabban képesek eltolni az egyensúlyt a lineáris szerkezet felé, mint ahogy azt a fém-iminonitrogén kapcsolatokhoz képest gyenge N⋯H–C és N⋯H–O hidrogénkötések tehetik.



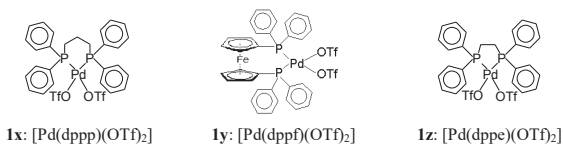
69. ábra: A kettős kelátképző ligandum és a 2,7-dihidroxi-naftalin polimer aggregátumának kristályszerkezete (a 2,7-dihidroxi-naftalin molekulák rendezetlenek)

Összefoglalva megállapítható, hogy

1. előállítottunk, és szerkezetileg jellemeztünk egy acenafténdiimin-típusú, két kelátképző helyet tartalmazó új ligandumot,
2. az előállított Ag(I)-komplex igen korlátozott oldhatósága, valamint a ligandum 2,7-dihidroxi-naftalinnal képzett adduktumának szerkezeti sajátosságai alapján valószínűnek tartjuk, hogy ezüst-trifláttal a tervezett [2×2] rácsszerű, M<sub>4</sub>L<sub>4</sub> aggregátum helyett polimer jellegű termék képződik.
3. a ligandum *E/Z* izomerizációjának részletes vizsgálata alapján úgy véljük, hogy a ligandumnak nem ez a sajátossága jelent akadályt a tervezett szerkezetű fémkomplexek előállításában, hanem azok a kristályban ható másodlagos kötéserők, melyek maximalizálása inkább a polimer jellegű termék, mint különálló molekulák kialakulásának kedveznek.
4. Cu(I)-komplexszel feltételezhetően sikerült a tervezett [2×2] rácsot előállítani, azonban a termék jellemzése még további vizsgálatokat igényel.

#### 4.4. A SZTÉRIKUS HATÁS MEGNYILVÁNULÁSA A *PARA*- ÉS AZ *ORTO*-LIGANDUM Pd(II)-BISZ(DIFENIL-FOSZFINO)-KOMPLEXEKEL LEJÁTSZÓDÓ REAKCIÓIBAN

A *para*-ligandum önszerveződési reakcióját a  $[\text{Pd}(\text{dppp})]^{2+}$ ,  $[\text{Pd}(\text{dppf})]^{2+}$  és  $[\text{Pd}(\text{dppe})]^{2+}$ , sarokelemekkel tanulmányoztuk, melyek szabad *cis*z koordinációs helyeket tartalmaznak (dppp = 1,3-bisz(difenil-foszfino)-propán, dppf = 1,1'-bisz(difenil-foszfino)-ferrocén és dppe = 1,2-bisz(difenil-foszfino)-etán). A komplex kationok ellenionjaként triflát anion szolgált. Az alkalmazott palládiumkomplexek szerkezetét a 70. ábra szemlélteti.



70. ábra: Az önszerveződéshez alkalmazott palládium(II)-bisz(difenilfoszfino)-komplexek

A difoszfin ligandumok harapási szöge rendre  $91^\circ$ ,  $96^\circ$  és  $85^\circ$  [97]. Mivel a foszforatom szubsztituensei minden esetben ugyanazok, a harapási szögek nagysága meghatározza a sarokelemek méret szerinti sorrendjét. A reakciókat általában NMR-csőben, deuterált oldószerekben ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  vagy  $\text{CDCl}_3$ ) valósítottuk meg, de egyes esetekben preparatív léptékben is dolgoztunk.

A *para*-ligandum önszerveződési reakciójában két ellentétes hatás megjelenése volt várható. Egyrészt a ligandum kelátképző helyén a keláteffektus fellépése miatt nagyobb stabilitású komplex kialakítására van lehetőség, azonban a molekulának ebben a környezetében erős sztérikus gátlás várható, amint azt az előkísérleteink mutatták. Másrészt a véghelyzetű piridilcsoportok esetében a kelátképzés nem merülhet fel stabilizáló tényezőként, viszont kölcsönhatások a vizsgált fémcentrumokkal sztérikusan kevésbé gátolt. A ligandumnak ez a sajátossága magában hordozza azt a lehetőséget, hogy a két koordinációs hely komplexképzésében sztérikus hatások által indukált szelektivitás jelenjen meg. A reakciók termékének jellemzésekor az alábbi kérdésekre kerestünk választ:

- megvalósítható-e a szelektív koordináció,
- amennyiben igen; mi a koordináció elsődleges helye,
- hány komponens képződik az önszerveződési reakcióban,
- milyen nuklearitású termékek képződnek.

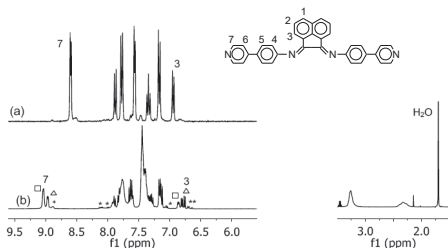
A reakcióelegyek jellemzése és a termékek azonosítása során követett eljárást a [Pd(dppp)(OTf)<sub>2</sub>]/*para*-ligandum rendszer kapcsán mutatom be.

#### 4.4.1. Kísérletek [Pd(dppp)(OTf)<sub>2</sub>] sarokelemmel

##### 4.4.1.1. Komplexképzés *para*-ligandummal Pd:L = 1:1 mólarányánál

A [Pd(dppp)(OTf)<sub>2</sub>] komplex és a *para*-ligandum 1:1 arányú reakcióelegyének CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-ban felvett <sup>1</sup>H-NMR-spektrumát a 71. ábra mutatja. A komplexképzés nyomon követésére leginkább alkalmas rezonanciák azonosításához a hídhelyzetű ligandum ábráját szintén feltüntettem.

Az (a) és a (b) spektrumok összehasonlításából megállapítható, hogy a palládiumkomplex jelenlétében a *para*-ligandum 3 és 7 számú hidrogénjei kémiai eltolódásváltozást mutatnak, ami a ligandum koordinációjára utal. Ezek közül különösen informatív a 9 ppm körül megjelenő multipllett, mely azt jelzi, hogy a piridinnitrogének részt vesznek a koordinációban.



71. ábra: A *para*-ligandum (a), valamint a [Pd(dppp)(OTf)<sub>2</sub>] komplex és a *para*-ligandum 1:1 arányú elegyének (b) <sup>1</sup>H-NMR-spektruma CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-ban

Ezt támasztották alá a szabad ligandumról, valamint az 1:1 arányú reakcióelegyről készített <sup>15</sup>N-NMR-felvételek is. Amint az 5. táblázatban látható, a szabad *para*-ligandum iminonitrogénjei 336,7 ppm-nél, piridinnitrogénjei 304,5 ppm-nél jelentkeznek. Koordináció hatására az előbbieket kémiai eltolódása szinte nem változik (335,0 ppm), míg az utóbbi jelentősen módosul (241,3 ppm és 242,5 ppm a főkomponensekre), jelezve, hogy a palládiumhoz a terminális, és nem a láncközi donatoratomok kapcsolódnak. (A (b) spektrumon \*-al jelölt rezonanciák értelmezésére később térek ki).

5. táblázat: Az *orto*- és a *para*-ligandumok, valamint egyes komplexeik  $^{15}\text{N}$  kémiai eltolódása

	$\delta(^{15}\text{N})/\text{ppm}$		oldószer
	N(py)	N(C=N)	
<i>para</i> -ligandum, <i>p</i> -L	304,5	336,7	$\text{CDCl}_3$
<i>p</i> -L+ Pd(dppp)(OTf) <sub>2</sub>	241,3 <sup>a</sup> , 242,5 <sup>b</sup>	335,0	$\text{CDCl}_3$
<i>p</i> -L+ Pd(dppp)(OTf) <sub>2</sub>	239,6 <sup>a</sup> , 241,5 <sup>b</sup>	340,6	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$
<i>p</i> -L+ 2Pd(dppp)(OTf) <sub>2</sub>	243,3 <sup>a</sup> , 236,5 <sup>b</sup>	260,0	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$
<i>orto</i> -ligandum, <i>o</i> -L	306,6	339,1	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$
<i>p</i> -L+ Pd(dppp)(OTf) <sub>2</sub>	303,0	260,3	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$

<sup>a</sup> tetramer és nagyobb aggregátumok; <sup>b</sup> trimer;

Megjegyzés [BG92]: HSE438\_1\_kalk

Megjegyzés [BG93]: HSE498\_kalk

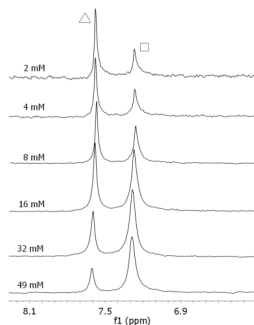
Megjegyzés [BG94]: HSE598C\_kis

Megjegyzés [BG95]: HSE532\_kalk

Megjegyzés [BG96]: HSE5127\_kis

Megjegyzés [BG97]: HSE5127\_kis

A komponensek számára és nuklearitására vonatkozóan a különböző koncentrációk mellett felvett  $^1\text{H}$ - és  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektrumokból vontunk le következtetéseket. A 2–49 mM koncentráció-tartományban  $\text{CDCl}_3$ -ban felvett  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektrumsorozatot a 72. ábrán láthatjuk. A felvételek azt mutatják, hogy a vizsgált koncentráció-tartományban a reakcióelegyben két fő komponens van jelen, melyek jelét cserefolyamatok kiszélesítik. (Ugyancsak két főtermék képződésére utalnak a 71. ábra  $^1\text{H}$ -NMR-spektrumában a 9 ppm körüli jelek is.)



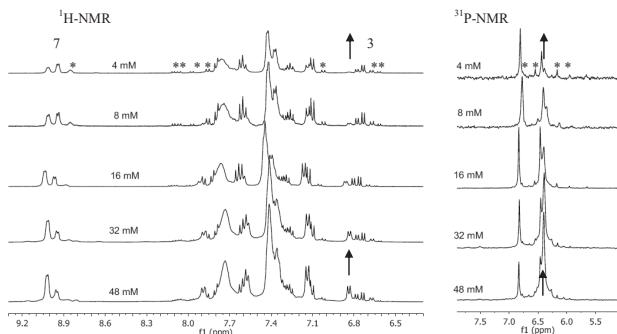
72. ábra: A  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$  komplex és a *para*-ligandum 1:1 elegyének  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektruma a 2–49 mM koncentráció-tartományban  $\text{CDCl}_3$ -ban

A domináns termékekhez rendelhető csúcsok intenzitásarányának jellegzetes változása arra enged következtetni, hogy a reakcióban két eltérő nuklearitású, egymással egyensúlyban levő termék alakul ki. Mivel rendszerünkben szabad *cis*-z koordinációs helyeket hordozó palládiumkomplex reagál lineáris ligandummal, kézenfekvőnek látszott, hogy a megfigyelt spektrális változásokat trimerek (háromszögek,  $^{31}\text{P}$ -NMR: 7,58 ppm,  $^1\text{H}$ -NMR:

8,99 ppm) és tetramerek (négyzetek,  $^{31}\text{P-NMR}$ : 7,27 ppm,  $^1\text{H-NMR}$ : 9,06 ppm) jelenlétével értelmezzük.

A várt önszerveződési reakció bekövetkezésére további támpontot nyújtottak a  $\text{CDCl}_3$ -ban végzett  $^1\text{H-DOSY}$  vizsgálataink, melyek azt mutatták, hogy oldatfázisban valóban két kis diffúziós együtthatójú komponens van jelen, és az egyes komponensekben a  $[\text{Pd}(\text{dppp})]^{2+}$  sarokelem és a *para*-ligandum azonos sebességgel diffundál.

Első közelítésben azt állapítottuk meg tehát, hogy a *para*-ligandum  $[\text{Pd}(\text{dppp})]^{2+}$  sarokelemmel lejtátszódo reakciójában háromszög és négyzet alakú komponensek képződése figyelhető meg, kis mennyiségű melléktermék jelenléte mellett.



73. ábra: A  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$  komplex és *para*-ligandum 1:1 elegyének  $^1\text{H}$ - és  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektruma a 4–48 mM koncentráció-tartományban  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -ban

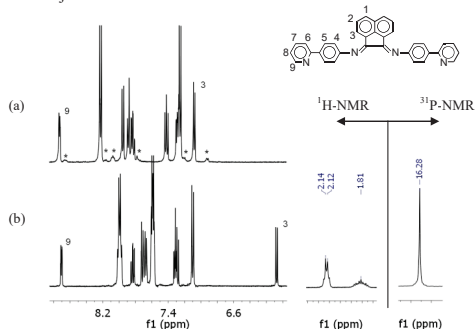
A koncentrációfüggő  $^1\text{H}$ - és  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektrumok sorozatot  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -ban is felvéve azonban ennél árnyaltabb képet kaptunk. Egyrészt a 73. ábrán bemutatott  $^1\text{H}$ - és  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektrumokon jól látható, hogy a két fő komponensen kívül az előbb említett minor termék is az oldatban van (csillagokkal jelölve). Ezen kívül mind az acenaftén *orto*-protonok jeleit, mind a foszforrezonanciákat vizsgálva megfigyelhető még egy komponens jelenléte ( $^1\text{H-NMR}$ : dublett 6,84 ppm-nél,  $^{31}\text{P-NMR}$ : váll 6,36 ppm-nél), amelynek az aránya a koncentráció növelésével arányosan nő.

Ezeknek a komponenseknek az azonosítására a 4.4.1.3. és 4.4.1.4. fejezetekben térünk vissza.

#### 4.4.1.2. Komplexképzés *orto*-ligandummal – a kelátképző helyen történő koordináció vizsgálata

Az *orto*-ligandum piridinjei helyzetük folytán várhatóan nem vesznek részt koordinatív kötés kialakításában, ezért ez a ligandum kiválóan alkalmas a szterikusan gátolt kelátképző helyen történő koordináció lehetőségének vizsgálatára. Ennek érdekében *orto*-ligandumot [Pd(dppp)(OTf)<sub>2</sub>] sarokelemmel reagáltattunk CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-ban.

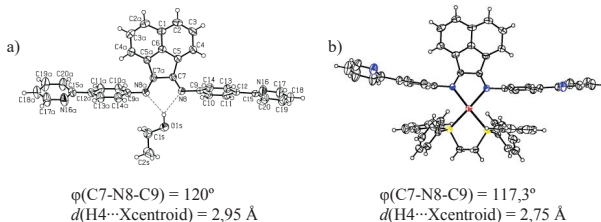
Várakozásunkat alátámasztják a 74. ábrán bemutatott NMR-spektrumok, melyek azt mutatják, hogy az *orto*-ligandum és a [Pd(dppp)(OTf)<sub>2</sub>] komplex 1:1 arányú elegyében a koordináció megtörténik, és ennek eredményeként nem a piridin *orto*-hidrogénjei, hanem az acenaftén váz *orto*-protonjai mutatnak jellegzetes spektrális változást. E hidrogének rezonanciájának a kis frekvenciák irányába történő kémiai eltolódásváltozása – mind az *orto*-, mind pedig a *para*-ligandumnál – már a nem koordinált ligandum, illetve a fém:*para*-ligandum = 1:1 arányú komplex esetében is a szomszédos fenilsoportok anizotróp hatásának tulajdonítható. Ez a hatás a kelátképző helyen történő koordináció következtében még erőteljesebben jelentkezik.



74. ábra: Az *orto*-ligandum (a), valamint a [Pd(dppp)(OTf)<sub>2</sub>] komplex és az *orto*-ligandum 1:1 arányú elegyének (b) <sup>1</sup>H-NMR- és <sup>31</sup>P-NMR-spektruma (oldószer: CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

A 74/b ábra azt mutatja, hogy a palládiumkomplex valóban beépül a kelátképző helyre, és a nitrogénen levő fenilgyűrűvel való kölcsönhatása az acenafténváz *orto*-hidrogénjeinek (3-as jelű H) még nagyobb árnyékolását idézi elő. Ezzel összhangban vannak a <sup>15</sup>N-NMR-adatok, melyek elsősorban az iminonitrogének kémiai eltolódásának jelentős módosulását jelezték (ld. 5. táblázat).

Az NMR-vizsgálataink eredményét megerősítették a ligandum etanosol adduktjáról, illetve a  $[\text{Pd}(\text{dppe})(\text{OTf})_2]$ -tal képzett komplexéről készített egykristálydiffrakciós felvételek (75. ábra).



75. ábra: Az *ortho*-ligandum etanosol adduktjának (a), illetve a  $[\text{Pd}(\text{dppe})(\text{OTf})_2]$ -tal képzett komplexének (b) a molekulaszervezete

Azt találtuk, hogy míg a ligandumban a C7-N8-C9 atomok által bezárt szög  $120^\circ$ , és az acenaftén *ortho*-hidrogén a szomszédos fenilgyűrű közepétől 2,95 Å-re helyezkedik el, addig a palládiumkomplex koordinációjának hatására a  $\varphi(\text{C}7\text{-N}8\text{-C}9) = 117,3^\circ$ -ra csökken, és a fenilgyűrű 0,2 Å-mel közelebb kerül az acenaftén *ortho*-protonhoz. Valóban az itt fellépő anizotróp hatásnak köszönhető tehát a tapasztalt jelentős kémiai eltolódásváltozás.

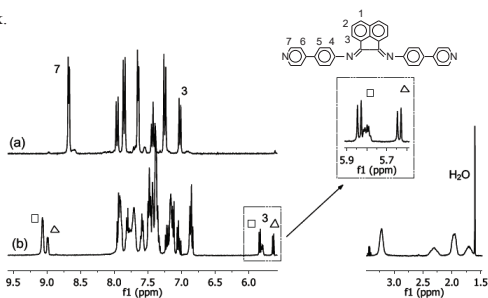
Az *ortho*-ligandum tehát valóban alkalmas arra, hogy segítségével a sztérikusan gátolt kelátképző helyen történő koordináció szerkezeti következményeit vizsgáljuk. Ezek a kísérleteink adtak támpontot a *para*-ligandum Pd:L = 2:1 mólarányú reakciólegeyeiben megfigyelhető spektrális sajátosságok értelmezéséhez.

#### 4.4.1.3. Komplexképzés *para*-ligandummal Pd:L = 2:1 mólaránynál

A  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$  komplex és a *para*-ligandum 2:1 arányban történő reagáltatása új rezonanciák megjelenéséhez vezet (76. ábra, (b) spektrum). Az *ortho*-ligandummal képzett komplexhez hasonlóan szembetűnő változást mutatnak az acenaftén *ortho*-hidrogénjeinek jelei, melyek az 1:1 arányú komplexnél megfigyelt kb. 7 ppm-ről 5 és 6 ppm közé tolódnak el. A második Pd(dppp)-egység belépésének hatására az alifás tartományban is új rezonanciák jelennek meg.

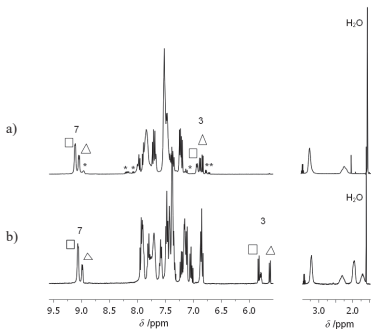
A jelek asszignációját megkönnyítették az *ortho*-ligandum és a  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$  komplex kölcsönhatásával kapott termékről készített felvételek (74. ábra). A sarkokon és a kelátképző helyeken koordinált  $[\text{Pd}(\text{dppp})]^{2+}$  komplex metilénhidrogénjeinek jelei jól

megkülönböztethetők egymástól. A  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]/\textit{para}$ -ligandum 1:1 arányú elegynél a pozíciójuk 3,26 ppm (4H) és 2,32 ppm (2H), míg a  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$  komplexnek az *orto*-ligandummal képzett vegyületében 2,13 ppm (4H) és 1,80 ppm (2H). Így a  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]/\textit{para}$ -ligandum 2:1 arányú reakcióelegyének  $^1\text{H-NMR}$ -spektrumában a 2,00 ppm és 1,75 ppm-nél megjelenő 4 illetve 2 hidrogénatomot reprezentáló rezonanciákat a trimer és a tetramer aggregátumok kelátképző helyein koordinált  $\text{Pd}(\text{dppp})$ -komplexekhez rendeltük.



76. ábra: A *para*-ligandum (a), valamint a  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$  komplex és a *para*-ligandum 2:1 arányú elegyének (b)  $^1\text{H-NMR}$ -spektruma  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -ban

Az 1:1 és 2:1 fém:ligandum aránynál előálló termékek  $^1\text{H-NMR}$ -spektrumának összehasonlításából jól látható, hogy a második fémkomplex belépése két változást is előidéz (77. ábra).

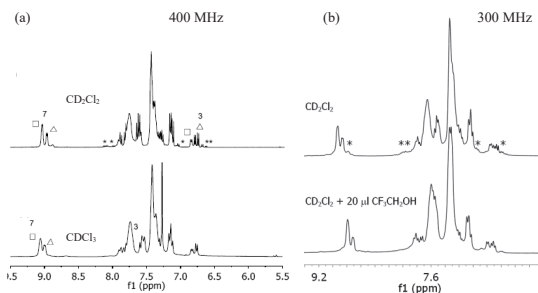


77. ábra: A  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$  komplex és a *para*-ligandum 1:1 (a) és 2:1 (b) arányú elegyének  $^1\text{H-NMR}$ -spektruma  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -ban.



Egyrészt megállapítható, hogy azonos *para*-ligandum koncentráció mellett 2:1 fém:ligandum arány esetén nagyobb tetramer/trimer arány alakul ki, mint az 1:1 összetételnél. Ez annak tulajdonítható, hogy a Pd(dppp)-egységek elhelyezése előnyösebben valósul meg a tetramer komplexben, mint a szűkebb belső teret nyújtó trimerben. Az iminonitrogénekhez koordinálódó komplex így hasonló hatást fejt ki, mint a gazda/vendég adduktumok vendégmolekulája [90].

Másrészt a kelátképző helyen történő koordináció hatására eltűnnek a spektrumból a Pd:L = 1:1 mólarányál megfigyelhető minor komponens jelei (csillaggal jelölve). E jelenség összeköthető a vizsgált rendszereken tett alábbi megfigyeléseinkkel, melyek együttesen elősegítik a minor termék esetenkénti felbukkanásának értelmezését.



78. ábra: A  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$  komplex és *para*-ligandum 1:1 arányú elegyéről készített  $^1\text{H}$ -NMR-spektrumok változása az oldószer anyagi minőségének (a) illetve trifluor-etanol adagolásának (b) hatására

a) Azt tapasztaltuk, hogy amennyiben  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  helyett  $\text{CDCl}_3$ -ban vesszük fel az 1:1 fém:ligandum arányú önszerveződött termékek spektrumát, a 78/a ábrán csillaggal jelölt minor komponens jelei jelentős intenzitáscsökkenést mutatnak.

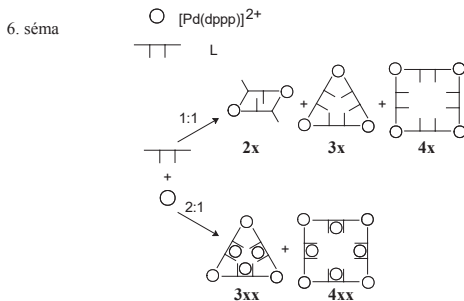
b) Hasonló hatást értünk el azzal is, ha a Pd:L = 1:1 mólarányú elegyének diklórometános oldatához trifluor-etanolt adagoltunk. A 78/b ábra spektrumainak egybevetése azt mutatja, hogy a csillaggal jelölt minor komponens jelei a trifluor-etanol hatására szinte teljesen eltűnnek.

c) A *para*-ligandum viselkedésével analóg jelenség mutatható ki az *orto*-ligandumnál is. A 74. ábra a) spektrumában egyértelműen detektálható egy minor összetevő jelenléte. Az

*orto*-ligandum kelátképző helyéhez történő koordináció után az ehhez rendelhető rezonanciák a spektrumban nem észlelhetők.

Mindezekből a megfigyelésekből levonható az a következtetés, hogy a *para*- és az *orto*-ligandumnál – a kettős kelátképző ligandumhoz hasonlóan – *E/Z* izomerizáció lép fel, amely az iminonitrogénekén történő fémkoordinációval megszüntethető, savas jellegű oldószerekkel pedig visszaszorítható. Az izomerizáció következtében a [Pd(dppp)(OTf)]/*para*-ligandum 1:1 mólarányú reakcióelegyében ezért CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-ban nem csupán lineáris, hanem mintegy 120°-ot bezáró (az egyik C=N kötésen izomerizált) ligandum is jelen van, melyből dimer komplex származtatható. A dimer termék képződésére spektroszkópiai bizonyítékok szolgáltatnak a reakcióelegyekekről felvett <sup>31</sup>P-NMR-spektrumaink, ahol a 6,73, 6,51, 6,14 és 5,92 ppm-nél megjelenő rezonanciák AB-kvartetet alkotnak ( $\delta_A = 6,05$  ppm,  $\delta_B = 6,60$  ppm,  $^2J_{PP} = 35$  Hz) (73. ábra, csillaggal jelölt <sup>31</sup>P-rezonanciák), jelezve, hogy ebben a komponensben inekvivalens foszforatomok találhatók.

Az elmondottak alapján a viszonylag nagy térigényű dppp ligandummal képzett [Pd(dppp)(OTf)]<sub>2</sub> komplex és a *para*-ligandum kölcsönhatásának eredménye a 6. sémán látható módon szemléltethető.



Bár az eddig tárgyalt spektrális megfigyelések alapján a 6. séma jól írja le a vizsgált reakcióelegyek összetételét, és a következtetéseink az irodalmi adatokkal is összhangban vannak [25, 26, 85], a diklór-metánban felvett koncentrációfüggő spektrumsorozatban (73. ábra) az egyes spektrumrészletekből nyerhető információk ellentmondásai elengedhetlenné tették a termékek számának és nuklearitásának független módszerekkel történő meghatározását. Azt találtuk ugyanis, hogy Pd:L = 1:1 mólaránynál a piridin *orto*-protonok (7) rezonanciái alapján két főkomponens jelenlétét tételezhetjük fel az oldatban, azonban az

Megjegyzés [GB98]: ???

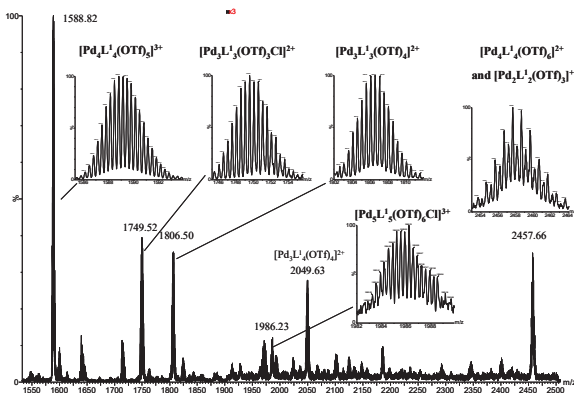
acenaftén *orto*-hidrogének jeleit figyelembe véve a koncentráció növekedésével 6,84 ppm-nél egy újabb komponens detektálható a rendszerben. Az ismeretlen összetevő már egészen kis koncentrációknál ([tekton] = 4 mM) is jelen van az oldatban, nagyobb töménységnél pedig főkomponenssé válik. Hasonló jelenség figyelhető meg Pd:L = 2:1 molarány esetén is. Ezeknek az ismeretlen komponenseknek az azonosításához a mintáinkat részletes ESI-MS- és <sup>1</sup>H- illetve <sup>31</sup>P-DOSY-vizsgálatoknak vetettük alá.

#### 4.4.1.4. Az ESI-MS- és DOSY-vizsgálatok eredményei

A tömegspektrometriás (MS) méréseket electrospray ionizációval hajtottuk végre. Az irodalomban azt találtuk, hogy különféle MS-technikákat számos esetben sikerrel alkalmaztak önszerveződéssel előálló termékek jellemzésére [17, 98-100]. Problémát az okozott, hogy a koordinatív kötésekkel összetartott, nagyméretű komplexeket még az úgynevezett enyhe technikákkal (pl. electrospray ionizáció, ESI) is nehéz jelentős fragmentáció nélkül ionizálni. A tömegspektrometriás paramétereket úgy állítottuk be, hogy a lehető legtöbb nem fragmentálódott komplexet lehessen megfigyelni. A Pd:L = 1:1 elegy ESI-MS-spektrumában a fő csúcs az [L+H]<sup>+</sup> volt, a legintenzívebb jelek pedig a következő ionokhoz tartoztak: [Pd(dppp)L]<sup>2+</sup>, [Pd(dppp)Cl]<sup>+</sup>, [Pd(dppp)(OTf)]<sup>+</sup>, [Pd(dppp)L(OTf)]<sup>+</sup>, [Pd(dppp)LCl]<sup>+</sup>.

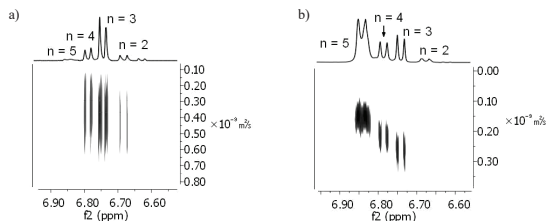
A Pd:L = 1:1 reakcióelegyről felvett ESI-MS-spektrum  $m/z = 1500-2500$  régióját a 79. ábrán mutatom be. A spektrumban egyértelműen azonosíthatók a várt trimer és tetramer termékek. Az  $m/z = 1588,82$  (kinagyítva a 79. ábrán) csúcs az ép négyzethez tartozik, amely öt triflát anionnal képez [Pd<sub>4</sub>(dppp)<sub>4</sub>L<sub>4</sub>(OTf)<sub>5</sub>]<sup>3+</sup> összetételű iont. A kétszeresen töltött [Pd<sub>4</sub>(dppp)<sub>4</sub>L<sub>4</sub>(OTf)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> komplex jele ( $m/z = 2457,66$ ) átfed a [Pd<sub>2</sub>(dppp)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>(OTf)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> ion kevésbé intenzív csúcsával (a készülék felbontása lehetővé teszi a jelek megkülönböztetését). A tetramert minor komponensként lehetett megfigyelni  $m/z = 2401,13$ -nál mint [Pd<sub>4</sub>(dppp)<sub>4</sub>L<sub>4</sub>(OTf)<sub>5</sub>Cl]<sup>2+</sup> iont. Ez azt mutatja, hogy a tömegspektrométerben lévő nyomnyi kloridion szennyezés miatt a triflát anion részben kloridionra cserélődik. A trimer is detektálható volt mint [Pd<sub>3</sub>(dppp)<sub>3</sub>L<sub>3</sub>(OTf)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> ( $m/z = 1806,50$ ) és [Pd<sub>3</sub>(dppp)<sub>3</sub>L<sub>3</sub>(OTf)<sub>3</sub>Cl]<sup>2+</sup> ( $m/z = 1749,52$ ).

Fontos megfigyelésünk, hogy a trimer és a tetramer mellett pentamer is jelen van a rendszerben. A molekulatömegek és izotópeloszlások, melyeket  $m/z = 1986,23$ -nál ([Pd<sub>5</sub>(dppp)<sub>5</sub>L<sub>5</sub>(OTf)<sub>5</sub>Cl]<sup>3+</sup>) és  $m/z = 2023,57$ -nél ([Pd<sub>5</sub>(dppp)<sub>5</sub>L<sub>5</sub>(OTf)<sub>7</sub>]<sup>3+</sup>) figyelhetünk meg, kis relatív intenzitással, de egyértelműen mutatják ennek a komponensnek a jelenlétét.



79. ábra:  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$  és a *para*-ligandum 1:1 elegyének ESI-MS-spektruma acetonnal ( $c = 0.1 \text{ mM}$ ). Az 1900-2500  $m/z$  tartományban az intenzitásokat háromszoros szorzóval megnöveltük. Pd a  $[\text{Pd}(\text{dppp})]^{2+}$  kationt jelöli.

Ezeknek a megfigyeléseknek az összevetése a koncentrációfüggő  $^1\text{H}$ - és  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektrumokkal (73. ábra) lehetővé teszi az utóbbiak pontosabb értelmezését. Amint az ismeretes, kétértékű, lineáris ligandumok és palládium(II) *cisz*-komplexeinek reakciójában rendszerint háromszög és négyzet alakú termékek képződnek (ahol kis koncentrációknál a trimer a domináns). Ennek alapján a kis koncentrációknál, 6,74 és 8,95 ppm-nél jelentkező rezonanciákat a háromszög 3 és 7 jelű protonjainak jeleiként assignáltuk, míg a tetramer ugyanezen hidrogénjeinek a 6,78 és 9,02 ppm-nél lévő dublettek tulajdoníthatók. 6,83 ppm-nél egy olyan jelet találunk, melynek intenzitása monoton nő a tektonkoncentrációval. Ezt a pentamer termékhez rendeltük hozzá. A 7-es (8,95 és 9,02 ppm) és 3-as (6,74, 6,78 és 6,83 ppm) jelű hidrogének rezonanciáinak integrálarányából és a kétdimenziós NMR-felvételek ( $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY,  $^1\text{H}$ -DOSY) alapján egyértelmű, hogy a tetramer és a pentamer komplexek piridin *orto*-hidrogénjeinek jelei átfednek. A dimerhez rendelhető rezonanciákat már a 4.4.1.3. fejezet végén részletesen tárgyaltam, ezt az assignációt a DOSY- és az MS-mérések is megerősítették.



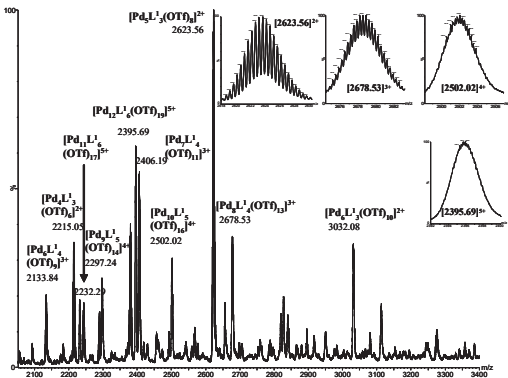
80. ábra: A Pd:L<sup>1</sup> = 1:1 reakcióelegyről készített <sup>1</sup>H-DOSY-NMR-spektrumok 4 mM (a) és 32 mM (b) tehtonkoncentrációnál (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)

A jelenlevő termékek relatív méretéről adtak fontos információt a Pd:L = 1:1 elegyről készített <sup>1</sup>H-DOSY-kísérleteink. Mivel a komponensek aránya erősen függ a tehtonkoncentrációtól (73. ábra), 4 mM koncentrációnál a tetramer ( $0,29 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ), trimer ( $0,34 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) és a minor dimer ( $0,40 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) komplex diffúzióállandóját lehet meghatározni (80/a ábra). A számított hidrodinamikai sugarak ( $r_{\text{tetramer}} = 18,3 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{trimer}} = 15,7 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{dimer}} = 13,3 \text{ \AA}$ ) alátámasztják azt a következtetésünket, hogy a  $[\text{Pd}(\text{dppp})\text{L}]_n^{2n+}$  komplexek ( $n = 2, 3, 4$ ) mindannyian nagyméretű molekulák. A 32 mM koncentrációnál felvett <sup>1</sup>H-DOSY-spektrumból pedig azt láthatjuk, hogy a tőmény oldatokban domináns komponens valóban a négyzetnél nagyobb aggregátum ( $n > 4$ ), melyet pentamerként asszignáltunk (80/b ábra).

A  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$  és L 2:1 arányú elegyében szintén többféle terméket lehetett ESI-MS-módszerrel megfigyelni (81. ábra). A 6. táblázatban látjuk azokat a tömeg/töltés értékeket, amelyek a kelátképző helyükön különböző számú  $[\text{Pd}(\text{dppp})]^{2+}$ -kationt koordináló, és az eltérő számú triflátionok miatt különböző töltésállapotú  $[\text{Pd}(\text{dppp})\text{L}]_n$  vázakhoz rendelhetők ( $n = 3-6$ ). Mivel a  $[\text{Pd}(\text{dppp})]^{2+}$  tehton a terminális piridilcsoporthoz erősebben kötődik, MS-körülmények között a Pd:L = 2:1 komplexek esetében ideális  $[\text{Pd}(\text{dppp})]_m \text{L}_n (\text{OTf})_m^{(4n-m)+}$  összetételtől ( $n = 3-6$ ,  $m < 4n$ ) való eltérések a sztérikusan gátolt kelátképző helyek részleges megüresedését jelentik.

Megjegyzés [BG99]: Exp2026\_32mM

Megjegyzés [BG100]: Exp2023



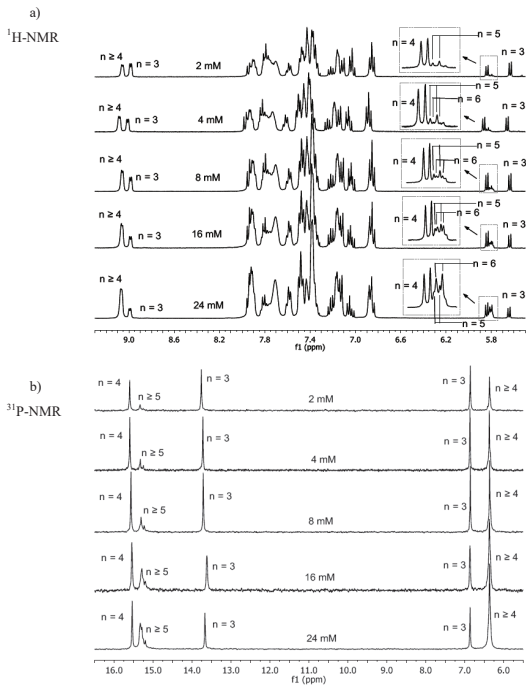
81. ábra: [Pd(dppp)(OTf)<sub>2</sub>] és *para*-ligandum 2:1 arányú elegyének ESI-MS-spektruma acetonban ([tekton] = 1 mM). A [Pd(dppp)]<sup>2+</sup> kationt Pd-vel jelöltük.

6. táblázat A [Pd(dppp)(OTf)<sub>2</sub>] és *para*-ligandum 2:1 arányú elegyében lévő molekuláris aggregátumok ESI-MS-sel meghatározott kémiai összetétele (c = 1mM, aceton). A [Pd(dppp)]<sup>2+</sup> kationt Pd-vel jelöltük.

L <sub>3</sub>			L <sub>4</sub>		
m/z	Összetétel	Intenzitás (%)	m/z	Összetétel	Intenzitás (%)
2623,56	[Pd <sub>5</sub> L <sub>3</sub> (OTf) <sub>8</sub> ] <sup>3+</sup>	100	2406,19	[Pd <sub>7</sub> L <sub>4</sub> (OTf) <sub>11</sub> ] <sup>3+</sup>	54
2215,05	[Pd <sub>4</sub> L <sub>3</sub> (OTf) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	34	2678,53	[Pd <sub>8</sub> L <sub>4</sub> (OTf) <sub>13</sub> ] <sup>3+</sup>	37
3032,08	[Pd <sub>6</sub> L <sub>3</sub> (OTf) <sub>10</sub> ] <sup>2+</sup> , továbbá [Pd <sub>12</sub> L <sub>6</sub> (OTf) <sub>20</sub> ] <sup>4+</sup>	34	2133,84	[Pd <sub>6</sub> L <sub>4</sub> (OTf) <sub>9</sub> ] <sup>3+</sup>	20
			3275,70	[Pd <sub>6</sub> L <sub>4</sub> (OTf) <sub>10</sub> ] <sup>2+</sup>	9
L <sub>5</sub>			L <sub>6</sub>		
m/z	Összetétel	Intenzitás (%)	m/z	Összetétel	Intenzitás (%)
2502,02	[Pd <sub>10</sub> L <sub>5</sub> (OTf) <sub>16</sub> ] <sup>3+</sup>	30	2395,69	[Pd <sub>12</sub> L <sub>6</sub> (OTf) <sub>19</sub> ] <sup>3+</sup>	62
2297,24	[Pd <sub>6</sub> L <sub>5</sub> (OTf) <sub>14</sub> ] <sup>3+</sup>	25	2827,81	[Pd <sub>11</sub> L <sub>6</sub> (OTf) <sub>18</sub> ] <sup>3+</sup>	19
3113,30	[Pd <sub>9</sub> L <sub>5</sub> (OTf) <sub>15</sub> ] <sup>3+</sup>	17	2419,05	[Pd <sub>9</sub> L <sub>6</sub> (OTf) <sub>14</sub> ] <sup>4+</sup>	7
2840,63	[Pd <sub>8</sub> L <sub>5</sub> (OTf) <sub>13</sub> ] <sup>3+</sup>	14			
2093,50	[Pd <sub>8</sub> L <sub>5</sub> (OTf) <sub>12</sub> ] <sup>4+</sup>	7			

A <sup>1</sup>H-NMR-spektrumokban a sarkokon és a kelátképző helyen koordinálódott [Pd(dppp)]<sup>2+</sup> komplex ionok integrálaránya egyenlő (76/b ábra alifás tartománya) jelezve, hogy oldatfázisban Pd:L = 2:1 mólaránynál a ligandum összes koordinációs helye foglalt.

Ezeknek az érintetlen specieszeknek a jelenlétét ESI-MS-sel is ki lehet mutatni, mint például:  $[\text{Pd}_6(\text{dppp})_6\text{L}_3(\text{OTf})_{10}]^{2+}$  ( $m/z = 3032,08$ ),  $[\text{Pd}_8(\text{dppp})_8\text{L}_4(\text{OTf})_{11}]^{3+}$  ( $m/z = 2678,53$ ),  $[\text{Pd}_{10}(\text{dppp})_{10}\text{L}_5(\text{OTf})_{16}]^{4+}$  ( $m/z = 2502,02$ ), és  $[\text{Pd}_{12}(\text{dppp})_{12}\text{L}_6(\text{OTf})_{19}]^{5+}$  ( $m/z = 2395,69$ ).

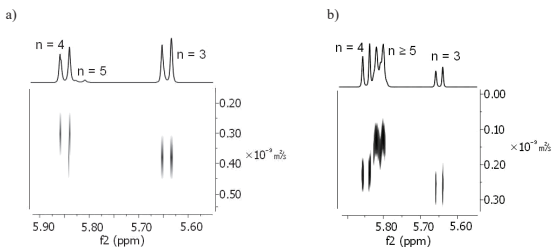


82. ábra: A  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$  komplex és a *para*-ligandum 2:1 elegyének  $^1\text{H}$ - és  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektruma a 2–24 mM koncentráció-tartományban  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -ban

A bemutatott MS-adatok alapján az NMR-spektrumokat az alábbiak szerint értelmeztük. Pd:L = 2:1 molarány mellett dimer termék nem tud képződni, emiatt kis koncentrációknál trimer és tetramer van jelen a reakcióelegyben. Ezért az 5,64 és 9,00 ppm-nél megfigyelhető jeleket a háromszög alakú makrociklus 3-as és 7-es protonjaihoz rendeltük (82/a ábra), míg a négyzet ugyanezen pozíciókban lévő hidrogénatomjai 5,84 és 9,06 ppm-nél

adnak rezonanciákat. A koncentráció növelésével 9 ppm körül nem jelenik meg új jel a spektrumban, csupán a négyzethez rendelt dublett szélesedése tapasztalható. Az 5,82 és 5,80 ppm-nél található két átfedő dublett relatív intenzitása a koncentráció növekedésével változik (ld. kinagyított spektrumrészletek a 82/a ábrán). Az 5,82 ppm-nél jelentkező rezonanciát a pentamerhez, míg a nagy koncentrációknál domináns jelet a hexamerhez rendeltük hozzá. A  $^{31}\text{P}$ -rezonanciák asszignációját is ennek megfelelően végeztük el. A  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-NMR-felvételek, illetve az 1D spektrumok integrálarányai is azt mutatják, hogy a pentamer és a hexamer piridines *orto*-protonjainak a jele teljes mértékben átfed a tetramerhez tartozó megfelelő rezonanciával. A piridin *orto*-protonoknál megfigyelhető integrálarányt akkor kapjuk, ha az acenaftén *orto*-hidrogének tartományában a trimer jelét (5,64 ppm) a tetramer, pentamer és hexamer integráljának összegével (5,77-5,89 ppm) vetjük össze.

Ugyanerre az asszignációra, és a tetramernél nagyobb nuklearitású specieszek jelenlétének bizonyítására vezettek a 4mM és 24mM ligandumkoncentrációnál készített  $^1\text{H}$ -DOSY-felvételeink is (83. ábra). Az 5,64 és 5,84 ppm-nél látható jeleket a diffúziós koefficiens alapján rendre a trimerhez és a tetramerhez, míg a magas koncentrációnál domináns és egyben a legkisebb diffúziós állandóhoz tartozó rezonanciákat a pentamerhez és a hexamerhez rendeltük hozzá. A rendelkezésünkre álló NMR-készülékkel elérhető  $^1\text{H}$ -DOSY-felbontás nem tette lehetővé a pentamer és a hexamer egymástól való elválasztását.



83. ábra: A Pd:L = 2:1 reakcióelegy  $^1\text{H}$ -DOSY-spektrumainak részlete 4 mM (a) és 24 mM (b) ligandumkoncentrációnál ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)

Az irodalmi részben már láttuk Schalley és munkatársai eredményeit [26], amelyekben ugyan ESI-MS-technikával a várt trimerek és tetramerek mellett hexamerek és oktamerek jeleit is megfigyelték, azonban ezeket két trimerből illetve két tetramerből az adott kísérleti körülmények között műtermékként képződő szendvics szerkezetekként értelmezték. Ezt támasztották alá az NMR-vizsgálataik, amelyek kizárólag a háromszög és a négyzet jelenlétét

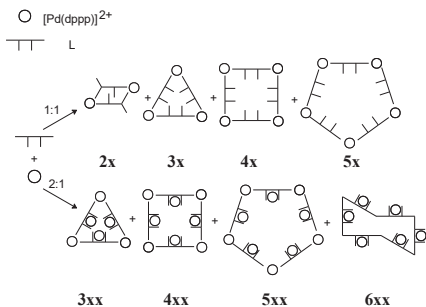
Megjegyzés [BG101]: Exp2027\_24m



erősítették meg oldatfázisban. A mi rendszerünkben kizárható, hogy szintén csak az MS-körülmények között állnának elő a pentamerek és a hexamerek. Egyrészt, a Pd:L = 2:1 összetételű elegyben a pentamert nem lehet dimerből és trimerből felépülő aggregátumnak tekinteni, hiszen ilyen Pd:L mólaránynál a keláthelyzetű nitrogének is koordinálnának, ami miatt nincsenek dimerek a rendszerben. Ennél jóval nyomósabb érv, hogy a pentamerek és hexamerek jelenlétét esetünkben nem csupán az ESI-MS-spektrumok, hanem a DOSY- és a koncentrációfüggő  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR-felvételek is megerősítik. Tehát mind az MS-, mind pedig az NMR-vizsgálataink alátámasztják a nagy nuklearitású, pentamer és hexamer komplexek képződését. Tudunkkal eddig síknégyzetes fémkomplexek és lineáris ligandumok önszerveződési reakciójában csak trimer-tetramer egyensúlyt figyeltek meg; nagyobb aggregátumok csupán MS-műtermékként képződtek. Úgy gondoljuk, hogy jelen esetben a lineáris ligandumok és *cis*-palládiumkomplexek körében szokatlan pentamerek és hexamerek a *para*-ligandum nagy méretének (kb. 20 Å) és flexibilitásának köszönhetően tudnak előállni.

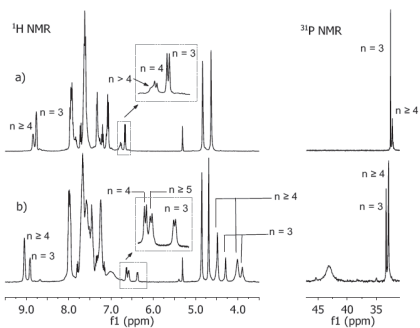
Összefoglalva a *para*-ligandum sztérikus sajátosságait azt mondhatjuk, hogy  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]\text{L} = 1:1$  mólarányú elegyben trimer, tetramer és pentamer aggregátumok képződnek a koncentrációtól függően különböző arányban, illetve minor komponensként dimer termék is jelen van az oldatban. A főkomponensek a ligandum lineáris, *E/E* izomerjével állnak elő, míg a dimer a ligandum kis mennyiségben jelen lévő *E/Z* izomerjével képződik. A kísérleti eredményeink azt mutatják, hogy a kelátképző hely sztérikus gátlásának köszönhetően mindezekben a komplexekben kizárólag a terminális piridinnitrogének vesznek részt a koordinációban. Hiába van a keláteffektusnak nagy hajtőereje, a palládium-tektonok csak akkor tudnak reakcióba lépni a sztérikusan kedvezőtlenebb iminonitrogénekkel, ha a könnyebben hozzáférhető koordinációs helyek már foglaltak. Tehát a *para*-ligandum a donorhelyei eltérő sztérikus sajátossága miatt sztérikusan irányított *konzekutív koordinációra* képes. Pd:L = 2:1 mólarány esetén dimer komplex képződését nem lehet megfigyelni, mert a kelátképző helyen történő koordináció megakadályozza az *E/Z* izomer képződését. A  $[\text{Pd}(\text{dppp})]^{2+}$  komplex ion és a *para*-ligandum reagáltatása során tett megfigyeléseinket a 7. séma foglalja össze.

7. séma



#### 4.4.2. Kísérletek $[\text{Pd}(\text{dppf})(\text{OTf})_2]$ tektonnal

A  $[\text{Pd}(\text{dppf})(\text{OTf})_2]$  sarokelemmel végzett kísérleteinkhez hasonló megfigyelésekre vezettek a még fokozottabb térigényű dppf-ligandumot tartalmazó palládiumkomplexszel végzett vizsgálataink ( $\varphi = 96^\circ$ ), ezért ezeket az eredményeket kevésbé részletesen ismertetem. A fém:ligandum 1:1 és 2:1 molaránynál kapott  $^1\text{H}$ - és  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektrumokat a 84. ábrán mutatom be ([ligandum] = 30 mM).

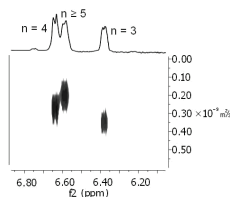


84. ábra: A  $[\text{Pd}(\text{dppf})(\text{OTf})_2]$  komplex és a *para*-ligandum 1:1 (a) és 2:1 (b) arányú elegyének  $^1\text{H}$ - és  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektruma  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -ban

A fém:ligandum 1:1 mólarányú elegyről készített  $^1\text{H}$ -NMR-spektrum 9 ppm körüli részlete azt jelzi, hogy az oldatban két főkomponens van jelen. Különböző koncentrációk mellett felvett spektrumok, valamint  $^1\text{H}$ - és  $^{31}\text{P}$ -DOSY-mérések alapján a nagyobb intenzitású jelet a trimer komponenshez rendeltük. A négyzet acenaftén *orto*-protonjától származó jelnek 6,80 ppm-nél válla van, melyet az  $n > 4$  nuklearitású termékhez rendelhetünk hozzá. A tetramerben, a trimerben és a minor komponens(ek)ben levő ciklopentadienil-csoportok rezonanciái (4,63 és 4,83 ppm) nem válnak el.

Fém:ligandum = 2:1 mólarányál az iminonitrogének is koordinálnak palládiumkomplexet, és ez szembetűnően megváltoztatja a komponensek arányát. Ez tükröződik a  $^1\text{H}$ - és a  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektrumban is. A  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektrumokban a sarkokon elhelyezkedő  $[\text{Pd}(\text{dppf})]^{2+}$ -tekonok foszforatomjai viszonylag éles jeleket adnak, az iminonitrogénekhez kötött komplexek  $^{31}\text{P}$ -rezonanciái azonban széles jelként mutatkoznak (84/b ábra). Hőmérsékletfüggő mérésorozattal kimutattuk, hogy ennek oka az a cserefolyamat, amely minden bizonnyal a jelentős sztérikus gátlás miatt lép fel a kelátképző helyen. A  $^1\text{H}$ -NMR-spektrum különböző részleteinek integrálása azt mutatja, hogy a komponensek 9 ppm körüli jelekből számítható aránya jól egyezik a 4-4,5 ppm közötti rezonanciákból számítható összetétellel.

Bár a  $[\text{Pd}(\text{dppf})]^{2+}/\text{para}$ -ligandum rendszer önszerveződéssel előálló komponensei sokkal kevésbé intenzív csúcsokat adtak az ESI-MS-spektrumban, az  $m/z = 1616,06$  ( $[\text{Pd}_4\text{L}_3(\text{OTf})_3]^{3+}$ ), 1935,76 ( $[\text{Pd}_5\text{L}_3(\text{OTf})_3]^{3+}$ ), 2417,53 ( $[\text{Pd}_6\text{L}_4(\text{OTf})_3]^{3+}$ ), 2736,86 ( $[\text{Pd}_7\text{L}_4(\text{OTf})_{11}]^{3+}$ ) és 2899,28 ( $[\text{Pd}_7\text{L}_5(\text{OTf})_{11}]^{3+}$ ) jelek azt mutatják, hogy trimer, tetramer és pentamer aggregátumok vannak jelen az egyensúlyi elegyben. Megfigyelve az NMR-spektrumokban a tekonkoncentráció növelésének vagy a Pd:L arány 1:1-ről 2:1-re való emelésének hatását, a 6,38 és 6,64 ppm-nél megjelenő rezonanciákat a trimer és tetramer acenaftén *orto*-protonjaihoz rendeltük hozzá. Egy harmadik komponens képződését mutatta a tekonkoncentráció emelésével 6,58 ppm-nél felnövekvő jel. A  $^1\text{H}$ -DOSY-spektrumból (85. ábra) látszik, hogy ennek a terméknek a legnagyobb a hidrodinamikai sugara, ezért az MS-felvételekkel összhangban ezt pentamerként azonosítottuk. Akárcsak a  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]/\text{L}$  rendszerben, a tetramer és a pentamer piridin *orto*-hidrogénjeinek jelei átfednek. A sarkokon koordinálódó  $[\text{Pd}(\text{dppf})]^{2+}$  tekonoktól eltérően a kelátképző helyhez kötődő  $[\text{Pd}(\text{dppf})]^{2+}$  egységek ciklopentadienil protonjai külön-külön jelet adnak a háromszögre, illetve az  $n \geq 4$  nuklearitású termékekre. A rezonanciák azonosítását a  $^1\text{H}$ -DOSY-felvételeink tették egyértelművé.

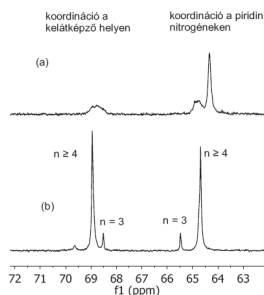


85. ábra: A  $[\text{Pd}(\text{dppf})(\text{OTf})_2]:\text{L} = 2:1$  reakcióelegy  $^1\text{H}$ -DOSY-spektrumának részlete 30 mM ligandumkoncentrációnál ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)

Megjegyzés [BG102]: 547B

#### 4.4.3. Kísérletek $[\text{Pd}(\text{dpe})(\text{OTf})_2]$ tektonnal

Nem meglepő, hogy a mérsékeltbb térigényű  $[\text{Pd}(\text{dpe})(\text{OTf})_2]$  komplexszel ( $\varphi = 85^\circ$ ) végzett kísérleteink azt mutatták, hogy fém:ligandum = 1:1 molaránynál a palládiumkomplex nemcsak a terminális piridinekhez, hanem mintegy 20%-ban a kelátképző helyre is koordinálódik, azaz a kisebb harapási szögű dpe-ligandum esetén a szelektivitás kisebb. Az 1:1 és 2:1 molaránynál felvett  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektrumokat a 86. ábrán mutatom be.



86. ábra: A  $[\text{Pd}(\text{dpe})(\text{OTf})_2]$  komplexszel előálló makromolekulák  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektruma fém:ligandum = 1:1 (a) és 2:1 (b) molaránynál

A kisebb szelektivitás következtében előálló különféle nyílt végű makromolekulák, illetve az ezekkel fellépő dinamikus csere miatt az 1:1 arányú spektrumok széles jeleket mutatnak. Egy második ekvivalensnyi komplex beadása után azonban ebben az esetben is a koordinációs helyek teljes feltöltését és a rezonanciák élesebbé válását tapasztaltuk. A 64,68

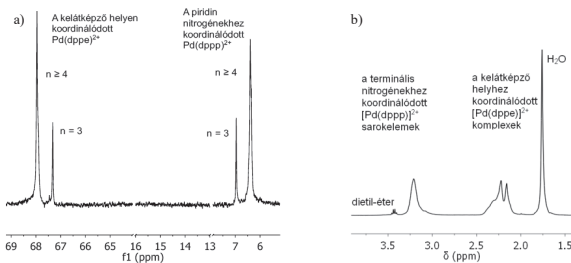
és 65,47 ppm-nél jelentkező rezonanciákat rendre a négyzetek és a háromszögek sarkain, míg a 68,95 és 68,51 ppm-nél látható jeleket a kelátképző helyeken koordinált Pd(dppe)-tehtonokhoz rendeltük.

Ez a viselkedés felvetette azt a lehetőséget, hogy két különböző méretű sarokelem egyidejű alkalmazásával méret szerinti szelektív koordinációt valósítsunk meg. Ehhez olyan kísérleteket terveztünk, melyekben a fém:ligandum 2:1 arányt [Pd(dppp)]<sup>2+</sup> és [Pd(dppe)]<sup>2+</sup> sarokelemekkel állítottuk be. A [Pd(dppp)]<sup>2+</sup>:[Pd(dppe)]<sup>2+</sup>:para-ligandum 1:1:1 arányú elegyének <sup>1</sup>H- és <sup>31</sup>P-NMR-spektrumát a kizárólag [Pd(dppp)]<sup>2+</sup> illetve [Pd(dppe)]<sup>2+</sup> sarokelemet tartalmazó, fém:ligandum = 2:1 mólarányú termékek megfelelő spektrumaival vetettük össze (7. táblázat).

7. táblázat: <sup>31</sup>P-NMR kémiai eltolódások a fém:ligandum = 2:1 mólarányú önszerveződéssel előálló fémkomplexekben

	$\delta^{31}\text{P/ppm}$			
	$n \geq 4$		$n = 3$	
	N(py)	N(C=N)	N(py)	N(C=N)
dppp, 2:1	6,35	15,46	6,85	13,82
dppe, 2:1	64,68	68,95	65,47	68,51
1:1:1	6,35	67,87	6,94	67,23

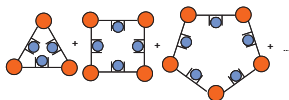
A dppp- és dppe-komplexek <sup>31</sup>P-rezonanciái teljesen eltérő helyen jelentkeznek az NMR-spektrumban. A 7. táblázatban lévő adatokat összehasonlítva a 87/a ábrán látható <sup>31</sup>P-NMR-spektrummal megállapítható, hogy a termékek rezonanciái a sarkokon koordinált [Pd(dppp)]<sup>2+</sup>- és a kelátképző helyen koordinált [Pd(dppe)]<sup>2+</sup>-komplexekhez rendelhetők.



87. ábra: A [Pd(dppp)(OTf)<sub>2</sub>] / [Pd(dppe)(OTf)<sub>2</sub>] / para-ligandum 1:1:1 arányú elegyének <sup>31</sup>P-NMR-spektruma (a), valamint <sup>1</sup>H-NMR-spektrumának alifás tartománya (b) CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-ban (298 K, [L] = 32 mM)

Az ellenkező esetben várható jelek teljességgel hiányoznak a spektrumból. Ezt a megállapítást támasztja alá az is, hogy a reakcióelegy  $^1\text{H-NMR}$ -spektrumában (87/b ábra) szintén kizárólag a terminális nitrogénekhez koordinált  $[\text{Pd}(\text{dppp})]^{2+}$  ● tektonokra, illetve a kelátképző helyeken koordinált  $[\text{Pd}(\text{dppe})]^{2+}$  ● építőelemekre jellemző rezonanciák figyelhetők meg (8. séma). A fordított esetben várható jelek ( $[\text{Pd}(\text{dppp})]^{2+}$  a kelátképző helyen: széles szingulettel 2,00 (4H) és 1,75 (2H) ppm-nél,  $[\text{Pd}(\text{dppe})]^{2+}$  a sarkokon: dublettszerű multipllett 3,11 ppm-nél (4H)) itt sem jelentkeznek a spektrumban. Ez azt jelenti, hogy a nagyobb térigényű  $[\text{Pd}(\text{dppp})]^{2+}$ -tektonok szelektíven a sztérikusan kevésbé gátolt piridin nitrogénekhez koordinálnak, miközben a kisebb méretű dppe-komplexek a sztérikusan jóval gátoltabb kelátképző helyeket foglalják el, azaz az építőelemek *komplementer módon* helyezkednek el.

8. séma



A *para*-ligandum nitrogénatomjai környezetében fellépő *sztérikus különbségek* tehát nem csupán a koordináció sorrendjét, a termékek nuklearitását és egymáshoz viszonyított arányát határozzák meg, hanem különböző térigényű sarokelemek együttes alkalmazásakor a *méret szerinti szelektív koordinációt* is lehetővé teszik. Ismereteink szerint az önszerveződő fémkomplexek körében korábban nem számoltak be hasonló jelenségről.

## 5. KÍSÉRLETI RÉSZ

### 5.1. AZ ALKALMAZOTT VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

#### NMR

##### *A 4.1. fejezetben tárgyalt anyagok vizsgálata*

Az NMR-spektrumokat egy 400 MHz-es ( $^1\text{H}$ ), Varian 5-mm  $^1\text{H}$ - $^{19}\text{F}/\{^{15}\text{N}$ - $^{31}\text{P}\}$  Z-gradiens indirekt-detektáló fejjel felszerelt Varian Inova spektrométerrel vettük fel. A  $^1\text{H}$  kémiai eltolódásokat az oldószer ( $\text{D}_2\text{O}$ ) saját jeléhez állítottuk be ( $\delta_{\text{HOD}} = 4,64$  ppm). A  $^1\text{H}$ -DOSY-kísérleteket 2 mm-es kapillárisban hajtottuk végre, amelyet egy 3 mm-es csőbe helyeztünk. A gradiensereőséget 5%-os cukoroldatra kalibráltuk  $\text{D}_2\text{O}$ -ben 298 K-en ( $D = 5,22 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ).

##### *A 4.2-4.4. fejezetben tárgyalt anyagok vizsgálata*

Az NMR-spektrumokat  $\text{CDCl}_3$ -ban vagy  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -ban vettük fel egy Bruker Avance 400 spektrométeren ( $^1\text{H}$  400 MHz,  $^{31}\text{P}$  161,97 MHz,  $^{15}\text{N}$  40,55 MHz (proton-detektált HMBC-kísérletek),  $^{19}\text{F}$  376,498 MHz). 5 mm-es Z-gradiens BBO-fejet használtunk minden kísérletben. A kémiai eltolódások ppm-ben megadott referenciájaként a  $^1\text{H}$ -NMR-felvételeknél TMS-t használtunk ( $\Xi = 100,000000$  MHz) a többi magnál külső standardot (85 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\Xi = 40,480742$  MHz a  $^{31}\text{P}$ -, cseppfolyós  $\text{NH}_3$ ,  $\Xi = 10,132912$  MHz a  $^{15}\text{N}$ - és  $\text{CCl}_3\text{F}$ ,  $\Xi = 94,094011$  MHz a  $^{19}\text{F}$ -felvételeknél). A DOSY-kísérleteket 5 mm-es NMR-csőekben hajtottuk végre.

#### ESI-MS

Az alanyagok ESI-tömegspektrumát Perkin-Elmer Sciex API 2000 tripla kvadrupól, ESI-forrással felszerelt tömegspektrumát vettük fel. A mintákat acetonnitrilben oldottuk, és ún. Flow Injection Analysis segítségével injektáltuk. Az önszerveződéssel előálló komplexek tömegspektrumát nagyfelbontású, ESI-forrással felszerelt Q-TOF Premier tömegspektrumát (Waters, Manchester) vettük fel. A komplexeket acetonban oldottuk különböző koncentrációkban (10  $\mu\text{M}$ , 0,1 mM, 1 mM). Ezeket az oldatokat fecskendőpumpa segítségével, 5  $\mu\text{l}/\text{perc}$  áramlási sebességgel közvetlenül az ionforrásba vittük.

#### Röntgendiffrakció

Az egykristálydiffrakciós méréseket Rigaku R-axis Rapid diffraktométeren végeztük Mo-K $\alpha$  sugárzással ( $\lambda = 0,7107$  Å). A kísérleti hőmérsékletek, végső  $R$ ,  $wR^2$  értékek, illetve a reflexiók száma a következők: 295 K, 0,0511, 0,1267, 6355 (*o*-L $\times$ CH $_2$ Cl $_2$ ); 151 K, 0,0428, 0,1020, 4843 (*o*-L $\times$ EtOH); 295 K, 0,0622, 0,1100, 2960 (*o*-L $\times$ 2CHCl $_3$ ); 133 K, 0,0932,

0,1527, 4284 (kettős kelátképző ligandum $\times$ 2CHCl<sub>3</sub>); 113 K, 0,0872, 0,1476, 4242 (kettős kelátképző ligandum $\times$ 2,7-dihidroxi-naftalin).

A folyadékfázisú röntgendiffrakciós mérést [Pd(tmen)(bpy)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,52 M-os, D<sub>2</sub>O-es oldatán ( $\rho = 1,18 \text{ g cm}^{-3}$ ) szobahőmérsékleten (297 $\pm$ 1 K) hajtottuk végre. Philips X<sup>o</sup>Pert goniométert használtunk pirografit monokromátorral [Mo-K $\alpha$  sugárzás ( $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ )]. A mintát kvare kapillárisban mértük (átmérő: 1,5 mm, falvastagság: 0,01 mm).

## IR

Az IR-spektrumokat Thermo-Nicolet 320 FT-IR spektrométerrel vettük fel KBr pasztillákban.

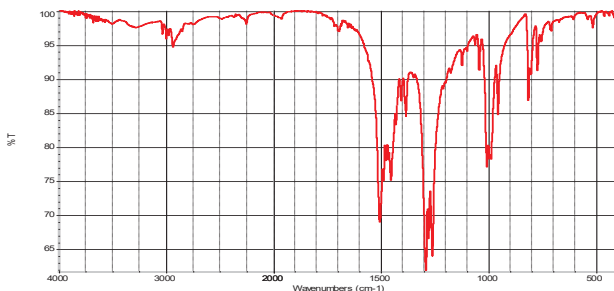
### Elemanalízis

A minták elemanalitikai elemzését Vario EL III CHNS elemanalizátorral (Elementar) végeztük 1150 °C-ra melegített oxidáló oszlopon.

## 5.2. AZ ALAPANYAGOK ELŐÁLLÍTÁSA

### 5.2.1. Palládium sarokelemek

Az intermedier [Pd(N<sup>o</sup>N)Cl<sub>2</sub>] komplexeket irodalmi leírások alapján állítottuk elő [101]. A [Pd(N<sup>o</sup>N)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] komplexek szintézisére szintén ismert módszert használtunk [102] kisebb módosításokkal. A dinitrátokat izoláltuk, a tisztaságukat <sup>1</sup>H-NMR- és IR-spektroszkópia segítségével ellenőriztük. Az IR-spektrumuk megmutatta, hogy a nitrátionok koordinálódtak a fémcentrumhoz (88. ábra), ugyanis a koordinált NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ionok 1500, 1300 és 1000 cm<sup>-1</sup>-nél adnak jellemző sávot [103]. Tudomásunk szerint két új palládium-dinitrát-komplexet állítottunk elő, ezeknek az előállítását és jellemző adatait adom csak meg.





88. ábra: A  $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{NO}_3)_2]$  komplex IR-spektruma.

Megjegyzés [GB103]: HSE43

$[\text{Pd}(\text{dmpip})(\text{NO}_3)_2]$ :  $[\text{Pd}(\text{dmpip})\text{Cl}_2]$  komplexet (130 mg, 0,446 mmol) adtunk  $\text{AgNO}_3$  (151,3 mg, 0,891 mmol) vizes oldatához (9 ml) keverés közben, melyet két csepp  $c = 1 \text{ M}$  salétomsavval megsavanyítottunk. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten kevertettük egy éjszakán át. A képződött  $\text{AgCl}$  kiszűrése után az oldatot szárazra pároltuk, termékként sárga, kristályos anyagot kaptunk, melyet  $\text{P}_2\text{O}_5$  fölött, vákuumban szárítottunk. Kitermelés: 151 mg (98 %).  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3,68\text{--}3,84$  (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2,30–2,46 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2,23 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm. IR (KBr):  $\nu = 1500, 1476$  (váll), 1459 (váll), 1384, 1281, 1263, 994, 795  $\text{cm}^{-1}$ .  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6\text{Pd}$  (344,59): elemanalízis, számított C 20,91, H 4,10, N 16,26; mért C 20,44, H 4,06, N 16,13.

$[\text{Pd}(\text{hpi})_2(\text{NO}_3)_2]$ : Az előbbi komplexszel analóg módon állítottuk elő. Két csepp salétomsavval (1 M) megsavanyított vízben (10 ml)  $\text{AgNO}_3$ -ot (176,0 mg, 1,036 mmol)  $[\text{Pd}(\text{hpi})\text{Cl}_2]$  komplexszel (143,7 mg, 0,518 mmol) reagáltatva kaptuk a várt komplexet. Kitermelés: 167 mg (97 %).  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3,33\text{--}3,51$  (átfedő m, 4 H), 2,53–2,65 (m, 2 H), 2,41–2,53 (m, 2 H), 2,13–2,26 (széles m, 1 H), 1,91–2,10 (m, 1 H) ppm. IR (KBr):  $\nu = 3213, 1498, 1384, 1281, 1006, 990 \text{ cm}^{-1}$ .  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_6\text{Pd}$  (330,57): elemanal. szám. C 18,17, H 3,66, N 16,95; mért C 18,61, H 3,63, N 17,05.

A palládium-difoszfin komplexeket minden esetben irodalmi leírások alapján állítottuk elő [104–106]. A szárított oldószerekben felvett NMR-spektrumaink azt mutatták, hogy a Schlenk-technika alkalmazása ellenére a triflát-komplexeket nem sikerült teljesen vízmentesen szintetizálnunk. Annak érdekében, hogy az önszerveződő reakciónál az eltérő víztartalom ne okozzon bemérési problémát, először a higroszkópos palládiumkomplexeket levegőn állni hagytuk, majd a beméréseket a stabil, két molekula vizet tartalmazó sarokelemekkel hajtottuk végre. Az önszerveződési kísérletek előtt in situ szárítottuk meg a bemért palládiumkomplexet.

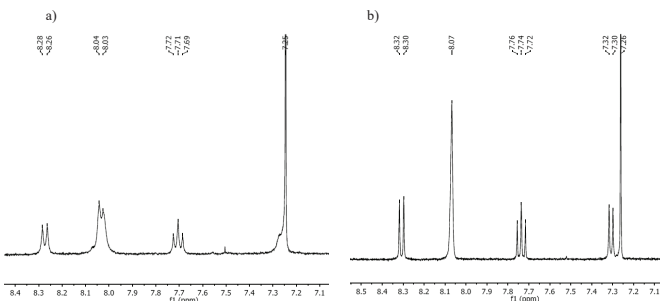
### 5.2.2. Többfunkciós ligandumok

Minden kísérletet, amely nedvességre érzékeny anyagokkal végzett manipulációt igényelt, nitrogén atmoszférában, Schlenk-technikával végeztünk. A diklór-metánt kalcium-hidridről, a metanolat magnézium-metilátról, a dietil-étert nátrium-benzofenonról desztilláltuk. A 4-(4-piridil)-anilint [93], a 4-(2-piridil)-nitrobenzolt [94] és a 4-(2-piridil)-anilint [95] az irodalomban található receptek alapján állítottuk elő. Az intermedier  $[(N,N'\text{-bisz}(3,5-$

Megjegyzés [GB104]: [30] P. J. Stang, D. H. Cao, G. T. Poulter, A. M. Arif, *Organometallics* **1995**, *14*, 1110–1114. [31] P. J. Stang, B. Olenyuk, J. Fan, A. M. Arif, *Organometallics*, **1996**, *15*, 904–908. [32] S. Fallis, G. K. Anderson, N. P. Rath, *Organometallics*, **1991**, *10*, 3180–3184.

bisz(trifluorometil)-fenil)-BIAN)ZnCl<sub>2</sub>] komplexet a Ragaini és munkatársai által leírt módszer [92b, 94] módosításával szintetizáltuk.

Az *orto*- és *para*-ligandum szintézisénel a Ragaini és csoportja által javasolt amincsere-eljárást követtük némi változtatással. Megfigyeltük, hogy a 3,5-bisz(trifluor-metil)-anilin és acenaftén-kinon reakciójával előállítható cinkkomplex <sup>1</sup>H-NMR-adatai valamelyest különböznek a szabad *N,N'*-bisz-(bisz(3,5-trifluor-metil)-fenil)-BIAN ligandum ZnCl<sub>2</sub>-dal történő komplexképzése során kapott komplexétől (89. ábra). Még lényegesebb, hogy a szabad (3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-BIAN ligandumból és ZnCl<sub>2</sub>-ből szintetizált komplex oldhatósága jelentősen meghaladta a kondenzációval nyert termékét, ami nagyban elősegítette az amincsere reakciókat.



89. ábra: A direkt kondenzációval (a), illetve az *N,N'*-bisz-(bisz(3,5-trifluor-metil)-fenil)-BIAN ligandum és ZnCl<sub>2</sub> reakciójával (b) kapott [(*N,N'*-bisz(3,5-bisz(trifluorometil)-fenil)-BIAN)ZnCl<sub>2</sub>] komplex <sup>1</sup>H-NMR-spektruma

Az *orto*-, *meta*-, *para*- és a kettős kelátképző ligandum szintézisekor a következő eljárást alkalmaztuk. Az eredeti recept szerint, 3,0 g (16,5 mmol) acenaftén-kinont, 8,7 g (38 mmol) 3,5-bisz(trifluor-metil)-anilint és 6,0 g (44 mmol) ZnCl<sub>2</sub>-ot 120 °C-on 45 percig, N<sub>2</sub>-atmoszférában reagáltattunk 45 ml jéceget és 12 ml toluol elegyében. A reakcióelegyet forrón szűrtük, a kapott sárga csapadékot dietil-éterrel mostuk, majd szárítottuk. Kitermelés: 7,20 g (59 %). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8,25-8,31 (m, 2H), 7,95-8,10 (m, 6H), 7,65-7,75 (2H), 7,25-7,30 (m, átfed a kloroformmal) (89/a ábra); <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -64,2 ppm. IR (KBr): ν = 2750-3500 (széles), 1677, 1636, 1587, 1543 (széles), 1375, 1278, 1199, 1136, 1107, 976, 891, 776, 701, 685 cm<sup>-1</sup>.

Az eredeti receptet követve, a cinkkomplex diklór-metános szuszpenzióját vízben oldott kálium-oxaláttal rázva eltávolítottuk a cink-klorid templátot. Az izolált szabad *N,N'*-bisz-

(bisz(3,5-trifluor-metil)-fenil)-acenaftén-kinon-diimin ligandum NMR- és IR-spektroszkópiái adatai megegyeztek az irodalomban megadottakkal. A tiszta ligandumot a következőképpen alakítottuk vissza cinkkomplexszé.

3,155 g (5,22 mmol) (3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-BIAN-t és 0,712 g (5,22 mmol) száraz ZnCl<sub>2</sub>-ot kevertettünk 10 ml száraz MeOH és 10 ml spektroszkópiai tisztaságú CHCl<sub>3</sub> elegyében szobahőmérsékleten, lezárt Schlenk-csőben N<sub>2</sub> alatt egy éjszakán át. A sárga csapadékot szűrőssel izoláltuk, éterrel mostuk és szárítottuk. Kitermelés: 3,58 g (92,4%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8,28-8,33 (m, 2H), 8,04-8,10 (s, széles, 6H), 7,70-7,77 (m, 2H), 7,29-7,33 (m, 2H) (89/b ábra); <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -64,9 ppm. IR (KBr): ν = 3073, 3039, 1664, 1630, 1587, 1375, 1282, 1195, 1131, 977, 896, 834, 782, 704, 684 cm<sup>-1</sup>; C<sub>28</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Zn (740,67): elemenal. szám. C 45,41, H 1,63, N 3,78; mért C 45,69, H 1,42, N 3,76.

A munkánk során az amincsere-reakciókat a fent leírt módon előállított [Zn(3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-BIAN)Cl<sub>2</sub>] komplexszel végeztük.

**Para-ligandum** előállítása: 286 mg (0,386 mmol) [Zn(3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-BIAN)Cl<sub>2</sub>] komplexet, 134 mg (0,787 mmol) 4-(4-piridil)-anilint és 10 ml száraz MeOH-t lezárt Schlenk-csőben, N<sub>2</sub> alatt kevertettünk 45 °C-on 4 napig. A narancssárga terméket, [Zn(*p*-ligandum)Cl<sub>2</sub>]-ot, szűrőssel izoláltuk, MeOH-lal és dietil-éterrel mostuk, majd szárítottuk. Kitermelés: 232 mg (96 %). IR (KBr) ν = 3059 (br), 1666, 1614, 1596, 1486, 1433, 1279, 1224, 817, 779 cm<sup>-1</sup>.

A fenti cinkkomplexből választótöltésrben 230 mg-ot (0,37 mmol) 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-ban szuszpendáltunk. 410 mg ( 2,22 mmol) kálium-oxalát 8 ml vizes oldatát adtuk hozzá, és az elegyet erőteljesen ráztuk 2-3 percig. A szerves fázist vízzel mostuk (2×8 ml), MgSO<sub>4</sub> fölött szárítottuk, szűrtük és vákuumban szárazra pároltuk. A nyers terméket 9-10 ml kloroformból 25 ml etanol hozzáadásával kristályosítottuk át, 134 mg (74%) sárga csapadékot kapva. Az NMR-adatok az 5. és 8. táblázatban találhatóak. IR (KBr): ν = 3050, 3029, 1666, 1638, 1594, 1482, 1243, 1219, 928, 810 cm<sup>-1</sup>; MS (ESI): *m/z*: 244,2 [M+2H]<sup>2+</sup>, 487,2 [M+H]<sup>+</sup>; C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub> (486,58): elemenal. szám. C 83,93, H 4,56, N 11,51; mért C 83,22, H 4,19, N 11,37.

**Orto-ligandum** előállítása: 200 mg (0,270 mmol) ZnCl<sub>2</sub>(3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-BIAN) komplexet 9 ml száraz MeOH-ban kis feleslegben adott 4-(2-piridil)-anilinnel (96,5 mg, 0,567 mmol) szobahőmérsékleten, N<sub>2</sub> atmoszférában három napon át reagáltattunk. A csapadékot szűrőssel izoláltuk, metanollal és dietil-éterrel mostuk, majd szárítottuk. Kitermelés: 113 mg (67 %) [Zn(*o*-ligandum)Cl<sub>2</sub>] komplex. IR (KBr): ν = 3053, 1665, 1626, 1586, 1466, 1435, 1287, 1176, 1153, 1125, 861, 832, 781 cm<sup>-1</sup>.

A fenti komplexből 120 mg-ot (0,193 mmol) 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -ban, választótölcsérben 108 mg (0,586 mmol) kálium-oxalát 5 ml vizes oldatával 2-3 percig erőteljesen ráztuk. A szerves fázist vízzel mostuk (2×5 mL),  $\text{MgSO}_4$ -on szárítottuk, vákuumban szárazra pároltuk. A kapott csapadékot  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -ből dietil-éterrel való leválasztással tisztítottuk. Kitermelés: 73 mg (78 %). Az NMR-adatokat az 5. és 9. táblázatban adtam meg; IR (KBr):  $\nu = 3049, 3005, 1669, 1637, 1585, 1572, 1464, 1433, 1241, 1175, 927, 851, 830, 781 \text{ cm}^{-1}$ ; MS (ESI):  $m/z$ : 487,2  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 509,2  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

**Kettős kelátképző ligandum** előállítása: Feleslegben adott  $\text{ZnCl}_2(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-BIAN)}$  komplexet (2 g, 2,7 mmol) 50 ml száraz MeOH-ban benzidinnel (226 mg, 1,22 mmol)  $50^\circ\text{C}$ -on,  $\text{N}_2$ -atmoszférában két napon át reagáltattunk. A kapott csapadékot szűrtük, hideg metanollal mostuk, membránszivattyún szárítottuk. Kitermelés: 1,229 g.

Az anyalógot olajszerűre bepároltuk, hexánnal háromszor mostuk, majd dekantáltuk. A kapott hexános oldatot és a dekantálás utáni maradékot külön-külön szárazra pároltuk, lemértük, és a  $^1\text{H-NMR}$ -spektrumuk alapján megállapítottuk, hogy molárisan milyen arányban tartalmaznak kiindulási  $\text{ZnCl}_2(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-BIAN)}$  komplexet, illetve a reakcióban melléktermékként képződő 3,5-bisz(trifluor-metil)-anilint. Ezek alapján kiszámoltuk az elért konverziót (kb. 80%), és ebből a reakcióban képződött csapadék még el nem reagált benzidin tartalmát (kb. 0,244 mmol). Az ehhez szükséges, 10% feleslegben bemért  $\text{ZnCl}_2(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-BIAN)}$  komplexet (398 mg, 0,537 mmol) az 1,229 g félkész termékkel 40 ml száraz metanolban további két napon át reagáltattuk  $50^\circ\text{C}$ -on,  $\text{N}_2$ -atmoszférában. A végül kapott csapadékot szűrtük, hideg metanollal mostuk, membránszivattyún szárítottuk. Kitermelés: 1230 mg (83,5%)  $[\text{Zn}(\text{kettős kelátképző ligandum})\text{Cl}_2]$  komplex. IR (KBr):  $\nu = 3057, 1670, 1633, 1592, 1488, 1461, 1421, 1374, 1283, 1175, 1131, 1053, 1004, 971, 890, 831, 778, 730, 701, 684 \text{ cm}^{-1}$ .

A fenti komplexből 1150 mg-ot (0,953 mmol) 100 ml kloroformban, választótölcsérben 2 g (10,93 mmol) kálium-oxalát 30 ml vizes oldatával néhány percig erőteljesen ráztuk. A szerves fázist vízzel mostuk (2×30 ml),  $\text{MgSO}_4$ -on szárítottuk, vákuumban szárazra pároltuk, membránszivattyún szárítottuk, melynek eredményeként narancssárga port kaptunk. Kitermelés: 1034 mg (92,5% két kloroformmolekulát koordináló ligandumra számolva). A ligandumot  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  elegyből kristályosítottuk át (kitermelés: 86%), majd a kloroformmentesítését szárítópisztyolyban, víz refluxon végeztük 4-8 óra alatt. Élénk piros port kaptunk.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8,03\text{-}7,96$  (átfedő m, 4H),  $7,91\text{-}7,86$  (m, 4H),  $7,81$  (s, 2H),  $7,65$  (s, 4H),  $7,52\text{-}7,44$  (átfedő m, 4H),  $7,31\text{-}7,25$  (m, 4H),  $7,21\text{-}7,17$  (m, 2H),  $6,86\text{-}6,82$  (m, 2H);  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -47,17$  és  $-74,10$  ppm; IR (KBr):  $\nu = 3058, 1666, 1639,$

1599, 1485, 1454, 1432, 1374, 1278, 1241, 1174, 1132, 1105, 1073, 1032, 1003, 963, 940, 885, 846, 828, 778, 729, 702, 683  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{C}_{52}\text{H}_{26}\text{F}_{12}\text{N}_4$  (934,78): elemenal. szám. C 66,82, H 2,80, N 5,99; mért C 66,78, H 2,72, N 6,00.

### 5.3. AZ ÖNSZERVEZŐDŐ FÉMKOMPLEXEK SZINTÉZISE

#### 5.3.1. Aminkomplexek

A  $[\text{Pd}(\text{en})(4,4'\text{-bpy})]_4(\text{NO}_3)_8$  tetramert irodalmi adatok alapján szintetizáltuk [4a].

Mivel a  $[\text{Pd}(\text{tmen})(4,4'\text{-bpy})]_n(\text{NO}_3)_{2n}$  előállításával analóg módon készült a többi önszerveződő termék is, csak egy tipikus reakciót írok le. Szobahőmérsékleten  $4,4'\text{-bpy-t}$  (168 mg, 1,079 mmol) adtunk  $[\text{Pd}(\text{tmen})](\text{NO}_3)_2$  (374 mg, 1,079 mmol) 2 ml vizes oldatához. A reakcióelegyet 15 percig kevertettük, miközben az élénk sárga oldat majdnem teljesen elszíntelenedett. Etanol hozzáadásával halvány sárga csapadék vált le, amit szűrünk, etanollal és dietil-éterrel mostunk, majd vákuumban,  $\text{P}_2\text{O}_5$  fölött szárítottunk.

Az egyes termékekre vonatkozó kitermeléseket,  $^1\text{H-NMR}$ -adatokat ( $\text{D}_2\text{O}$ , 298 K, 13 mM) és az elemanalízis eredményeket az alábbiakban foglalom össze. Ahogy az elemanalitikai adatokból látható, az előállítás során felvett kristályvizet nem tudtuk teljes mértékben eltávolítani a komplexekből. A számított és a mért értékek között jó egyezést találtunk akkor, ha  $[\text{Pd}(\text{N}^1\text{N})(4,4'\text{-bpy})](\text{NO}_3)_2$  tektononként 1 vagy 1,5 molekula vizet feltételeztünk.

Kelátképző ligandum: **tmen**. Kitermelés: 522 mg (91 %).  $^1\text{H-NMR}$ : trimer:  $\delta = 8,80\text{--}8,88$  (m, 4 H),  $7,74\text{--}7,80$  (m, 4 H), 3,00 (s, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2,64 (s, 12 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm; tetramer:  $\delta = 8,95\text{--}9,05$  (m, 4 H),  $7,64\text{--}7,74$  (m, 4 H), 2,96 (s, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2,50 (s, 12 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm. ( $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_6\text{Pd}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ )<sub>n</sub> (529,82)<sub>n</sub>: elemenal. szám. C 36,27, H 5,14, N 15,86; mért C 36,31, H 5,30, N 15,70.

Kelátképző ligandum: **dmpip**. Kitermelés: 155 mg (84 %).  $^1\text{H-NMR}$ : trimer:  $\delta = 8,75\text{--}8,79$  (m),  $7,64\text{--}7,68$  (m),  $3,95\text{--}4,00$  (széles, átfedő m,  $\text{CH}_2$ ),  $2,57\text{--}2,74$  (széles, átfedő m,  $\text{CH}_2$ ), 2,33 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm; tetramer:  $\delta = 8,88\text{--}8,96$  (m),  $7,74\text{--}7,81$  (m),  $3,86\text{--}3,95$  (sz. m,  $\text{CH}_2$ ),  $2,57\text{--}2,74$  (széles, átfedő m,  $\text{CH}_2$ ), 2,13 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm. ( $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_6\text{Pd}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ )<sub>n</sub> (527,80)<sub>n</sub>: elemenal. szám. C 36,41, H 4,77, N 15,92; mért C 36,81, H 4,84, N 15,92.

Kelátképző ligandum: **dap**. Kitermelés: 107 mg (85 %).  $^1\text{H-NMR}$ : trimer:  $\delta = 8,63\text{--}8,67$  (m, 4 H),  $7,57\text{--}7,61$  (m, 4 H),  $2,62\text{--}2,66$  (átfedő m,  $\text{CH}_2$ ), 1,71–1,81 (átfedő m,  $\text{CH}_2$ ) ppm; tetramer:  $\delta = 8,73\text{--}8,78$  (m, 4 H),  $7,69\text{--}7,73$  (m, 4 H),  $2,58\text{--}2,63$  (átfedő m,  $\text{CH}_2$ ), 1,71–1,81

(átfedő m, CH<sub>2</sub>) ppm. (C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>Pd·H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (478,74)<sub>n</sub>; elemenal. szám. C 32,62, H 4,21, N 17,55; mért C 32,71, H 4,19, N 17,17.

Kelátképző ligandum: **hpip**. Kitermelés: 160 mg (89 %). <sup>1</sup>H-NMR: trimer: δ = 8,63–8,68 (m, 4 H), 7,58–7,62 (m, 4 H), 3,51–3,68 (átfedő m, CH<sub>2</sub>), 2,75–2,91 (átfedő m, CH<sub>2</sub>), 2,07–2,34 (átfedő m, CH<sub>2</sub>) ppm; tetramer: δ = 8,69–8,77 (m, 4 H), 7,70–7,77 (m, 4 H), 3,51–3,68 (átfedő m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2,75–2,91 (átfedő m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2,07–2,34 (átfedő m, 2 H, CH<sub>2</sub>) ppm. (C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>Pd·1,5H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (513,78)<sub>n</sub>; elemenal. szám. C 35,07, H 4,51, N 16,36; mért C 35,27, H 4,50, N 15,91.

Kelátképző ligandum: **en**. <sup>1</sup>H-NMR: trimer: δ = 8,61–8,64 (m, 4 H), 7,56–7,60 (m, 4 H), 2,79 (s, 4 H) ppm.

Azt tapasztaltuk, hogy vizes közegben a [Pd(teen)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 4,4'-bpy-nel kezelhetetlen, olajszerű terméket ad. Mivel a [Pd(teen)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> komplex viszonylag jól oldódik CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-ban, ez a reakció tisztán szerves oldószerben végrehajtható. 4,4'-bpy-t (24 mg, 0,154 mmol) adtunk [Pd(teen)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (62 mg, 0,154 mmol) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-os oldatához (30 ml) szobahőmérsékleten. Néhány másodpercen belül halvány sárga csapadék kezdett el kiválni. A reakcióelegy szárazra párlásával kaptuk meg a terméket. Kitermelés: 83 mg (92 %). <sup>1</sup>H-NMR: trimer: δ = 8,80–8,85 (m, 4 H), 7,67–7,75 (átfedő m), 2,96–3,11 (átfedő m, CH<sub>2</sub>), 2,79–2,95 (átfedő m, CH<sub>2</sub>), 2,65–2,76 (átfedő m, CH<sub>2</sub>), 1,44 (t, 3J<sub>HH</sub> = 7,3 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>) ppm; tetramer: δ = 8,96–9,01 (m, 4 H), 7,67–7,75 (átfedő m), 2,96–3,11 (átfedő m, CH<sub>2</sub>), 2,79–2,95 (átfedő m, CH<sub>2</sub>), 2,65–2,76 (átfedő m, CH<sub>2</sub>), 1,39 (t, 3J<sub>HH</sub> = 6,8 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>) ppm. (C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>Pd·1,5H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (585,93)<sub>n</sub>; elemenal. szám. C 41,00, H 6,02, N 14,34; mért C 41,05, H 6,13, N 14,20.

### 5.3.2. Komplexek a kettős kelátképző ligandummal

A kettős kelátképző ligandum **Cu(I)**-komplexének előállítása: 75 mg (0,080 mmol) kettős kelátképző ligandumot kevertettünk 25,2 mg (0,080 mmol) [Cu(acetonitril)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>) komplexszel 12 ml oxigénmentesített metanolban egy éjszakán át. A kapott sötét zöldesbarna zagyot szárazra pároltuk, membránszivattyún szárítottuk. Kitermelés: 63,3%. <sup>1</sup>H-NMR (aceton-d<sub>6</sub>): δ = 8,37–8,26 (átfedő m.), 8,22–8,05 (átfedő m.), 7,73–7,56 (átfedő m.), 7,26–7,18 (m.); <sup>19</sup>F-NMR (aceton-d<sub>6</sub>): δ = -63,762 ppm; IR (KBr): ν = 3064, 1639, 1599, 1487, 1420, 1374, 1280, 1178, 1132, 1084, 1054, 1004, 971, 893, 830, 777, 730, 702, 683 cm<sup>-1</sup>.

A kettős kelátképző ligandum **Ag(I)**-komplexének előállítása: 3,8 mg (0,015 mmol) AgPF<sub>6</sub> komplexet és 14,05 mg (0,015 mmol) kettős kelátképző ligandumot szárított toluolban

100°C-on reagáltattunk N<sub>2</sub>-atmoszférában egy éjszakán át. A kapott meggyipros csapadékot levegőn szűrtük. IR (KBr):  $\nu = 3091, 2963, 1671, 1633, 1593, 1488, 1462, 1421, 1376, 1281, 1263, 1186, 1129, 1104, 967, 891, 842, 777, 731, 702, 683, 558, 473 \text{ cm}^{-1}$ .

A kettős kelátképző ligandum **2,7-dihidroxi-naftalinnal** képződő adduktumának előállítása: ekvimoláris mennyiségű kettős kelátképző ligandum és 2,7-dihidroxi-naftalin toluol:metanol = 1:1 elegyében készült oldatába szobahőmérsékleten hexánt diffundáltatva egykristályokat növesztettünk. A kapott terméket izolálás után egykristálydiffrakciós szerkezetmeghatározással jellemeztük.

### 5.3.3. Foszfinkomplexek

A *para*-ligandum és [Pd(dppp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> komplex reagáltatásával előállítható termékeket in situ, NMR-csőben, illetve preparatív léptékben is szintetizáltuk. Annak érdekében, hogy a ligandum hidrolízisének veszélyét elkerüljük, az NMR-oldószereket CaH<sub>2</sub> fölött tároltuk, és vákuumban, átféjtéssel vittük az NMR-csőbe, preparatív léptékben pedig Schlenk-technika alkalmazásával, szárított oldószerekkel dolgoztunk. Az oldatban megfigyelhető komponensek NMR-adatai az 5. és 8-10. táblázatban találhatók.

**2x-5x** előállítása: önszerveződés [Pd(dppp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> komplexszel M:L = 1:1 molarányban. 179,1 mg (0,210 mmol) [Pd(dppp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> 102,0 mg (0,210 mmol) *para*-ligandumot hozzáadva kevertettük 18 ml száraz CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-ban N<sub>2</sub> alatt 90 percig. Az oldószert vákuumban 5 ml-re bepároltuk, és a terméket 15 ml frissen desztillált dietil-éter óvatos adagolásával leválasztottuk. A narancssárga csapadékot Schlenk-szűrőssel izoláltuk, száraz éterrel mostuk és vákuumban szárítottuk. Kitermelés: 252 mg (92 %).

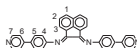
**3xx-6xx** előállítása: önszerveződés [Pd(dppp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> sarokelemmel M:L = 2:1 molarányban. 170,6 mg (0,200 mmol) [Pd(dppp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> komplexet Schlenk-csőben, vákuumban szárítottunk két órán át, majd 48,7 mg (0,100 mmol) *para*-ligandumot hozzáadva kevertettük 20 ml száraz CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-ban N<sub>2</sub> alatt 1,5 óráig. Az oldószert vákuumban 2-3 ml-re bepároltuk, és a terméket 10 ml frissen desztillált dietil-éter óvatos adagolásával leválasztottuk. A világos narancssárga csapadékot Schlenk-szűrőssel izoláltuk, száraz éterrel mostuk és vákuumban szárítottuk. Kitermelés: 180 mg (85 %). Az ESI-MS-adatokat a 6. táblázatban tüntettem fel.

Az in situ, NMR-léptékű kísérletekhez a reagenseket félmikromérlegesen mértük be. Minden kísérletet az alábbiakban leírttal analóg módon hajtottunk végre. **3y-5y** előállítása: 16,42 mg (0,0165 mmol) [Pd(dppf)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> komplexet NMR-csőbe mértünk, és

kimelegített Schlenk-csőbe tettük  $N_2$  alatt. A Schlenk-csővet olajrotációs szivattyúval evakuáltuk,  $100\text{ }^\circ\text{C}$ -on tartottuk 1,5 órán át. 8,03 mg (0,0165 mmol) *para*-ligandumot szárítószekrényben szárított NMR-csőbe mértünk, kb. 0,55 ml száraz  $CD_2Cl_2$ -t fejtettünk rá. A ligandum szuszpenzióját  $N_2$ -atmoszférában kvantitatívan a fémkomplexhez adtuk, és így az önszerveződéssel előálló aggregátumok keverékét kaptuk. A  $^1\text{H}$ -NMR-spektrum szerint  $[\text{Pd}(\text{dppf})(p\text{-ligandum})]$  építőelemenként mintegy  $\frac{1}{4}$  vízmolekula van az oldatban.

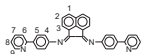
**7x** előállítása: Az *orto*-ligandummal kapható monomer komplex előállítása: 12,4 mg (0,0144 mmol)  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})_2$  komplexet szárítottunk NMR-csőben az előbb leírt módon. 0,6 ml száraz  $CD_2Cl_2$ -t desztilláltunk rá, majd az oldatot  $N_2$  alatt, kvantitatívan 7,1 mg (0,0144 mmol), száraz NMR-csőbe töltött *orto*-ligandumra vittük. A  $^1\text{H}$ - és  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektrumok szerint teljes szelektivitással a várt komplex képződött.



8. táblázat: A *para*-ligandum és az **1x-1z** sarokelemekkel képződő komplexekének <sup>1</sup>H-NMR-adatai

Kémiai eltolódás δ(H)/ppm								
	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	Alifás és ciklopentadienil protonok
<b>p-L</b> <sup>a</sup>	7,92 (d, <sup>3</sup> J = 8,2 Hz)	7,40 (dd, <sup>1</sup> J = 7,2 Hz, <sup>3</sup> J = 8,2 Hz)	6,99 (d, <sup>3</sup> J = 7,2 Hz)	7,25 (m)	7,80 (m)	7,61 (m)	8,68 (m)	
<b>3x</b> <sup>b</sup>	7,84	7,30	6,77	7,15	7,66	7,42	8,98	3,26 (széles s, 4H, CH <sub>2</sub> (P)); 2,33 (sz. s, 2H, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ))
<b>4x</b> <sup>b</sup>	7,90	7,33	6,82	7,18	7,64	7,40	9,05	
<b>3xx</b> <sup>c</sup>	7,84	7,07	5,68	7,08	6,88	7,19	9,03	3,25 (sz. s, 4H, CH <sub>2</sub> (P) és 2,34 (sz. s, 2H, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> )) sarkon koord. [Pd(dppp)]; 1,99 (m, 4H, CH <sub>2</sub> (P) és 1,73 (m, 2H, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> )) keláthelyen koord. [Pd(dppp)]
<b>4xx</b> <sup>c</sup>	7,99	7,26	5,88	7,15	6,91	7,20	9,10	
<b>5xx</b>	7,97	7,24	5,84					
<b>3y</b> <sup>b</sup>	7,72	7,20	6,67	7,63 <sup>c</sup>	7,97 <sup>c</sup>	7,33	8,76	4,64 (sz. s, 4H) és 4,84 (m, 4H) sarkon koord. [Pd(dppf)]
<b>4y</b> <sup>b</sup>	7,82	7,26	6,77	7,61 <sup>c</sup>	7,93 <sup>c</sup>	7,31	8,86	
<b>5y</b>			6,80 (váll)					
<b>3yy</b> <sup>b</sup>	7,84	7,20	6,41	7,71 <sup>c</sup>	8,02 <sup>c</sup>	7,46	8,96	3,93 és 4,31 (sz. s, keláthelyen koord. Pd(dppf)); 4,72 és 4,88 (sz. s, sarkon koord. [Pd(dppf)])
<b>4yy</b> <sup>b</sup>	8,05	7,39	6,67	7,71 <sup>c</sup>	8,02 <sup>c</sup>	7,48	9,10	4,03 és 4,49 (sz. s, keláthelyen koord. [Pd(dppf)]); 4,72 és 4,88 (sz. s, sarkon koord. [Pd(dppf)])
<b>5yy</b>	7,99	7,35	6,62					
<b>3z</b> <sup>b</sup>	Többkomponensű rendszer; a <sup>1</sup> H NMR-spektrumot nem értelmeztük							
<b>4z</b> <sup>b</sup>	Többkomponensű rendszer; a <sup>1</sup> H NMR-spektrumot nem értelmeztük							
<b>3zz</b> <sup>b</sup>			5,95-6,00				8,88-8,94	2,96-3,27 (m, 4H, CH <sub>2</sub> (P) sarkon koord. <b>1z</b> ; 2,05-2,38 (m, 4H, CH <sub>2</sub> (P) keláthelyen koord. <b>1z</b> )
<b>4zz</b> <sup>b</sup>			6,01-6,11				8,96-9,05	
<b>3xz</b> <sup>b</sup>			5,92-5,97			6,85-6,89	8,96-9,03	3,14-3,29 (m, 4H, dppp CH <sub>2</sub> (P)); 2,18-2,42 átfedő m, 2H, dppp CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ); 2,08-2,27 (ám, 4H, dppe CH <sub>2</sub> (P))
<b>4xz</b> <sup>b</sup>			5,98-6,05			6,89-6,94	9,03-9,11	
<b>5xz</b>								

<sup>a</sup>CDCl<sub>3</sub>-ban felvéve; <sup>b</sup>CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-ban felvéve; <sup>c</sup>felcserélhető asszignációk



9. táblázat: Az *ortho*-ligandum és az **1x** sarokelemmel képződő komplexének (**7x**) <sup>1</sup>H-NMR-adatai.

Kémiai eltolódás δ(H)/ppm										
	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	Alifás protonok
<b>o-L</b>	7,94 (d, <sup>3</sup> J = 8,2 Hz)	7,41 (dd, <sup>3</sup> J = 7,1 Hz, <sup>3</sup> J = 8,2 Hz)	7,07 (d, <sup>3</sup> J = 7,1 Hz)	7,24 (m)	8,21 (m)	7,85 (dt, <sup>3</sup> J = 7,9 Hz, <sup>4</sup> J = 1,5 Hz)	7,80 (dt, <sup>3</sup> J = 7,9 Hz, <sup>4</sup> J = 1,5 Hz)	7,25 (ddd, <sup>3</sup> J = 4,8 Hz, <sup>3</sup> J = 6,0 Hz, <sup>4</sup> J = 1,2 Hz)	8,72 (ddd, <sup>3</sup> J = 4,8 Hz, <sup>3</sup> J = 1,5 Hz, <sup>5</sup> J = 0,8 Hz)	
<b>7x</b>	7,97 (d, <sup>3</sup> J = 8,4 Hz)	7,28 (dd, <sup>3</sup> J = 7,5 Hz, <sup>3</sup> J = 8,4 Hz)	6,05 (d, <sup>3</sup> J = 7,5 Hz)	7,07 (m)	7,56 (m)	7,69 (dt, <sup>3</sup> J = 7,9 Hz, <sup>4</sup> J = 1,0 Hz, <sup>5</sup> J = 1,0 Hz)	7,81 (ddd, <sup>3</sup> J = 7,9 Hz, <sup>3</sup> J = 7,5 Hz, <sup>4</sup> J = 1,8 Hz)	7,29 (ddd, <sup>3</sup> J = 4,8 Hz, <sup>3</sup> J = 6,0 Hz, <sup>4</sup> J = 1,1 Hz)	8,68 (ddd, <sup>3</sup> J = 4,8 Hz, <sup>3</sup> J = 1,8 Hz, <sup>5</sup> J = 0,9 Hz)	2,10 (m, 4H, CH <sub>3</sub> (P)) 1,78 (m, 2H CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ))

10. táblázat: A *para*- és az *orto*-ligandum **1x-1z** sarokelemekkel képződő komplexekének <sup>31</sup>P-NMR-adatai (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-ban felvéve)

	Kémiai eltolódás δ(P)/ppm	
	Sarkon koordinált	Kelátképző helyen koordinált
<b>2x</b>	6,06 (P <sub>A</sub> ), 6,61 (P <sub>B</sub> ), <sup>2</sup> J = 35 Hz	
<b>3x</b>	6,79	
<b>4x</b>	6,42	
<b>5x</b>	6,36	
<b>3xx</b>	6,85 (s)	13,82 (s)
<b>4xx</b>	6,35 (s)	15,59 (s)
<b>5xx</b>		15,28, 15,34 és 15,37 átfedő, széles csúcsok
<b>3y</b>	32,55 (s)	
<b>4y</b>	32,23 (s)	
<b>5y</b>	32,27 (váll)	
<b>3yy</b>	33,32 (s)	43,22 (széles s)
<b>4yy</b>	32,89 (s)	
<b>5yy</b>	32,93 (váll)	
<b>3z</b>	64,16 (s), 64,74 (széles s)	68,60 (széles s)
<b>4z</b>	Többkomponensű rendszer, a jeleket nem asszignáltuk	
<b>3zz</b>	65,47 (s)	68,51 (s)
<b>4zz</b>	64,68 (s)	68,95 (s)
<b>5zz</b>		
<b>3xz</b>	6,94 (s)	67,23 (s)
<b>4xz</b>	6,33 (átfedő szingulették)	67,87 (széles s)
<b>5xz</b>	6,37	
<b>7x</b>		15,20 (s)

## 6. ÖSSZEFOGLALÁS

A disszertációban bemutatott munkáinkkal arra kerestük a választ, hogy a sztérikus hatások milyen mértékben befolyásolják az önszerveződési reakciókat. Ehhez szisztematikusan vizsgálatokat terveztünk, amelyekben a térigény reakciókra gyakorolt hatását az önszerveződést befolyásoló többi paraméter változatlanul hagyása mellett figyeltük meg.

A  $[\text{Pd}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{NO}_3)_2]$  tektonok 4,4'-bipiridinnel mutatott önszerveződésének tanulmányozásához két módszerrel jeleztük előre az alkalmazott diaminkomplexek várható térigénynek relatív sorrendjét. Megmutattuk, hogy a vizsgált vegyületek a sztérikus gátlás szempontjából három csoportba sorolhatók: viszonylag kis térigényű ( $\text{N}^{\wedge}\text{N} = \text{en}, \text{hpic}$ ), közepes térigényű ( $\text{N}^{\wedge}\text{N} = \text{dap}, \text{dmpip}$ ) és nagy térigényű ( $\text{N}^{\wedge}\text{N} = \text{tmen}, \text{teen}$ ) ligandumokra. A két módszerrel kapott előrejelzések között mutatkozó eltéréseket értelmeztük. A  $[\text{Pd}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{NO}_3)_2]$  komplexek 4,4'-bipiridinnel lejátszódó reakciójában azt tapasztaltuk, hogy a sarokelem méretének növelésével a tektonok megoszlása a négyzet és a háromszög alakú termékek között 96:4 arányról 18:82-re változtatható ( $T = 298 \text{ K}$ ,  $c = 13 \text{ mM}$ ), azaz a térigénytől függően akár a négyzet alakú tetramer, akár a háromszög alakú trimer lehet a főtermék. További fontos megfigyelésünk, hogy még a legkisebb méretű kelátképző ligandumok térigénye sem elhanyagolható, melynek következtében az irodalomban kvantitatívan négyzetet adó reakcióelegyként leírt  $[\text{Pd}(\text{en})(\text{NO}_3)_2]/4,4'$ -bipiridin rendszerben is jól kimutatható mennyiségben képződik trimer komponens. A  $[\text{Pd}(\text{tmen})(\text{NO}_3)_2]/4,4'$ -bipiridin rendszerben a trimerek és tetramerek létezését folyadékfázisú röntgendiffrakciós módszerrel is igazoltuk, és arányukat is meghatároztuk.

A sztérikus hatások további vizsgálatához négy új, többfunkciós,  $N,N'$ -diaril-acenafténkinon-diimin (Ar-BIAN) típusú ligandumot állítottunk elő. Az izolált vegyületeket multinukleáris ( $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) NMR-, ESI-MS- és röntgendiffrakciós vizsgálatok segítségével szerkezetileg jellemeztük. Megállapítottuk, hogy az irodalmi adatokkal ellentétben ezek a vegyületek a C=N kötés mentén akkor is  $E/Z$  izomerizációt mutatnak, ha a keláthelyzetű nitrogénhez kapcsolódó fenilgyűrűn nincs  $\text{CF}_3$ -szubsztituens. Megmutattuk, hogy a ligandumok kelátképző helye savas jellegű protonokat tartalmazó oldószermolekulákat koordinál, melynek következtében az  $E/E$  izomer kialakulása kedvezményezetté válik.

A kettős kelátképző ligandum esetében Cu(I)- és Ag(I)-ionokkal kísérletünk meg önszerveződési reakciókat megvalósítani, azonban ezek a vizsgálataink nem vezettek szerkezetileg egyértelműen jellemezhető termékek izolálásához. A kelátképző helyek

protonaffinitását kihasználva viszont a 2,7-dihidroxinaftalinnal lejátszódó reakcióban megmutattuk, hogy a ligandum alkalmas polimerszerű síkháló kialakítására. Feltételezzük, hogy az Ag(I)-komplex esetében hasonló szerkezetet kaptunk, amelyet azonban a termék elhanyagolható mértékű oldhatósága miatt nem tudunk szerkezetileg jellemezni.

Az  $N,N'$ -bisz(4-(4-piridil)-fenil)-acenafténkinon-diimin (*para*-ligandum) és a  $[Pd(P^*P)(OTf)_2]$  komplexek reakcióját multinukleáris ( $^1H$ ,  $^{15}N$ ,  $^{31}P$ ), 2D és DOSY-NMR-, valamint ESI-MS-vizsgálatok segítségével 1:1 és 2:1 mólarány mellett tanulmányoztuk ( $(P^*P) = dppp, dppf, dppe$ ). Kimutattuk, hogy a  $[Pd(dppp)(OTf)_2]/para$ -ligandum rendszerben Pd:L = 1:1 mólarány esetén kis koncentrációknál ( $c \leq 8$  mM) az önszerveződési reakció eredményeként főtermékként trimer/tetramer egyensúlyi reakcióelegy alakul ki. A koncentráció növelésével a nagyobb nuklearitású komponensek aránya nő, és nagy tektonkoncentrációk esetén ( $c \geq 32$  mM) a pentamer válik főkomponenssé. A  $[Pd(dppp)(OTf)_2]/para$ -ligandum 1:1 arányú elegyében megfigyelhető kis intenzitású rezonanciákat egy olyan dimer komponenshez rendeltük, melyben az egyik C=N kötésen izomerizációt szenvedő, a terminális piridinetek tekintve anguláris elrendeződésű *para*-ligandumok vesznek részt. A  $[Pd(P^*P)(OTf)_2]/para$ -ligandum = 2:1 mólarányú rendszerben kis koncentrációknál ( $c \leq 8$  mM) szintén trimer/tetramer egyensúlyi elegy képződését figyeltük meg. A koncentrációt növelve azonban ( $c \geq 16$  mM) az építőelemek a háromszögekkel és négyzetekkel összemérhető arányban, majd végül főtermékként pentamereket és hexamereket hoznak létre. Az MS- és DOSY-NMR-vizsgálataink egyértelműen igazolták, hogy a síknégyzetes fémkomplexeiket és lineáris hídhelyzetű ligandumokat tartalmazó reakcióelegyekben szokatlan pentamerek és hexamerek a reakciók valós, oldatban és MS-körülmények között is létező termékei.

Hasonló eredményre vezettek a  $[Pd(dppf)(OTf)_2]/para$ -ligandum rendszerben végzett Pd:L = 1:1 és 2:1 mólarányú kísérleteink is. Kis koncentrációknál itt is trimer/tetramer elegyet kaptunk főtermékként, majd a koncentráció növelésével pentamer jelenlétét is sikerült kimutatnunk az oldatban.

Megmutattuk, hogy a  $[Pd(dppp)(OTf)_2]/para$ -ligandum és a  $[Pd(dppf)(OTf)_2]/para$ -ligandum kölcsönhatásban az elsődleges koordinációs helyek teljes szelektivitással a terminális piridilcsoportok. A korszektív koordinációt a kelátképző hely környezetében fellépő sztérikus gátlásnak tulajdonítjuk. Ugyancsak a sztérikus hatás fellépésével értelmezzük a  $[Pd(dppp)]^{2+}:[Pd(dppe)]^{2+};para$ -ligandum 1:1:1 arányú elegyénél tett azon megfigyelésünket, hogy a terjedelmesebb  $[Pd(dppp)]^{2+}$  tektonok a sztérikusan kevésbé gátolt,

terminális piridilcsoportokhoz, míg a kisebb térigényű  $[\text{Pd}(\text{dppe})]^{2+}$  komplexek az iminonitrogénekhez koordinálódnak, azaz a komponensek sztérikus szempontból komplementer módon rendeződnek el.

A  $[\text{Pd}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{NO}_3)_2]/4,4'$ -bipiridin, valamint a  $[\text{Pd}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{OTf})_2]/\textit{para}$ -ligandum rendszerek körében végzett vizsgálataink tehát azt mutatták meg, hogy a sztérikus hatások az önszerveződéssel előálló termékek nuklearitását, a képződő komponensek molarányát, a koordináció sorrendjét, és eltérő méretű sarokelemek kompetíciója esetén a koordináció helyét is meghatározó módon befolyásolhatják. Ezért az önszerveződő reakciók tervezésénél a sztérikus hatást mint erőteljes irányító effektust kell tekintetbe venni.

## 7. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] P. Tecilla, R. P. Dixon, G. Slobodkin, D. S. Alavi, D. H. Waldeck, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9408-9410.
- [2] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312-1319.
- [3] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*; VCH: Weinheim, **1995**.
- [4] a) M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645-5647; Válogatás a terület különböző aspektusait taglaló összefoglaló közleményekből: b) K. Kasai, M. Fujita, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3089-3105; c) H. B. Yang, A. M. Hawkrigde, S. D. Huang, N. Das, S. D. Bunge, D. C. Muddiman, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2120-2129; d) M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 369-378; e) S. R. Seidel, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 972-983; f) B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022-2043; g) G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3637-3643; h) G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3483-3537; i) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853-907.
- [5] M. Fujita, O. Sasaki, T. Mitsuhashi, T. Fujita, J. Yazaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Chem. Commun.* **1996**, 1535-1536.
- [6] M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *Chem. Lett.* **1991**, *6*, 1031-1032.
- [7] a) P. M. Stricklen, E. J. Volcko, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2494-2495; b) M. Fujita, K. Ogura, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *148*, 249-264; c) M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 417-425; d) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502-518; e) B. Olenyuk, A. Fechtenkötter, P. J. Stang, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1998**, 1707-1728.
- [8] a) R. W. Saalfrank, I. Bernt, E. Uller, F. Hampel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2482-2485; b) R. W. Saalfrank, R. Burak, S. Reihls, N. Löw, F. Hampel, H.-D. Stachel, J. Lentmaier, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 993-995; c) P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 102-112; d) P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 113-120; e) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1185-1200; f) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 975-982.
- [9] P. J. Stang, D. H. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4981-4982.
- [10] P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6273-6283.

- [11] C. M. Drain, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2313-2315.
- [12] F. Würthner, A. Sautter, *Chem. Commun.* **2000**, 445-446.
- [13] F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. Lin, C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4538-4539.
- [14] J. F. Bickley, R. P. Bonar-Law, C. Femoni, E. J. MacLean, A. Steiner, S. J. Teat, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4025-4027.
- [15] P. Teo, D. M. J. Foo, L. L. Koh, T. S. A. Hor, *Dalton Trans.* **2004**, 3389-3395.
- [16] J. A. Davies, F. R. Hartley, S. G. Murray, M. A. Pierce-Butler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1305-1308.
- [17] F. M. Romero, R. Ziessel, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, *Chem. Commun.* **1996**, 551-553.
- [18] S. Derossi, M. Casanova, E. Iengo, E. Zangrando, M. Stener, E. Alessio, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11243-11253.
- [19] M. Schweiger, S. R. Seidel, A. M. Arif, P. J. Stang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3467-3469.
- [20] X.-Y. Yu, M. Maekawa, M. Kondo, S. Kitagawa, G.-X. Jin, *Chem. Lett.* **2001**, 168-169.
- [21] S. Ghosh, D. R. Turner, S. R. Batten, P. S. Mukherjee, *Dalton Trans.* **2007**, 1869-1871.
- [22] M. Schmittel, K. Mahata, *Chem. Commun.* **2008**, 2550-2552.
- [23] Y. Kryschenko, S. R. Seidel, A. M. Arif, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5193-5198.
- [24] F.A. Cotton, C.A. Murillo, R. Yu, *Dalton Trans.* **2006**, 3900-3905.
- [25] M. Schweiger, S. R. Seidel, A. M. Arif, P. J. Stang, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2556-2559.
- [26] T. Weilandt, R. W. Troff, H. Saxell, K. Rissanen, C. A. Schalley, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7588-7598.
- [27] S. Viel, S. Caldarelli, *Chem. Commun.* **2008**, 2013-2015.
- [28] Ref 4f.
- [29] N. Das, P. S. Mukherjee, A. M. Arif, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13950-13951.
- [30] K. W. Chi, C. Addicott, P. J. Stang, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2910-2912.
- [31] R. T. Liao, W. C. Yang, P. Thanasekaran, C. C. Tsai, M. Sathiyendiran, Y. H. Liu, T. Rajendran, H. M. Lin, T. W. Tseng, K. L. Lu, *Chem. Commun.* **2008**, 3175-3177.
- [32] Hasenkopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, B. Kneisel, D. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10956-10962.



- [33] G. R. Newkome, T. J. Cho, C. N. Moorefield, R. Cush, P. S. Russo, L. A. Godínez, M. J. Saunders, P. Mohapatra, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2946-2954.
- [34] E. Breuning, G. S. Hanan, F. J. Romero-Salguero, A. M. Garcia, P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, E. Wegelius, K. Rissanen, H. Nierengarten, A. van Dorsseleer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3458-3466.
- [35] B. R. Manzano, F. A. Jalón, I. M. Ortiz, M. L. Soriano, F. G. de la Torre, J. Elguero, M. A. Maestro, K. Mereiter, T. D. W. Claridge, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 413-428.
- [36] M. Fujita, O. Sasaki, K. Watanabe, K. Ogura, K. Yamaguchi, *New. J. Chem.* **1998**, 189-191.
- [37] M. S. Wang, G. C. Guo, M. L. Fu, L. Xu, Z. Cai, J. S. Huang, *Dalton Trans.* **2005**, 2899-2907.
- [38] M. Weck, B. Mohr, J.P. Sauvage, R.H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5463-5471.
- [39] A. Hori, K. Yamashita, T. Kusukawa, A. Akasaka, K. Biradha, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2004**, 1798-1799.
- [40] a) Ref. 4i; b) M. Fujita, *Structure and Bonding* **2000**, *96*, 177-201; c) Ref. 4e; d) M. Fujita, K. Umemoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusukawa, K. Biradha, *Chem. Commun.* **2001**, 509-518.
- [41] M. Aoyagi, S. Tashiro, M. Tominaga, K. Biradha, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2002**, 2036-2037.
- [42] a) M. Aoyagi, K. Biradha, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7457-7458; b) M. Tominaga, S. Tashiro, M. Aoyagi, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2002**, 2038-2039.
- [43] Y. Kryschenko, S. R. Seidel, D. C. Muddiman, A. I. Nepomuceno, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9647-9652.
- [44] D. C. Caskey, T. Yamamoto, C. Addicott, R. K. Shoemaker, J. Vacek, A. M. Hawkrigde, D. C. Muddiman, G. S. Kottas, J. Michl, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7620-7628.
- [45] J. Vacek, D. C. Caskey, D. Horinek, R. K. Shoemaker, P. J. Stang, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7629-7638.
- [46] S. Hiraoka, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10239-10240.
- [47] P. S. Mukherjee, N. Das, P. J. Stang, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3526-3529.
- [48] M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature*, **1995**, *378*, 469-471.
- [49] F. Ibukuro, T. Kusukawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8561-8562.

- [50] S. Sakamoto, M. Yoshizawa, T. Kusakawa, M. Fujita, K. Yamaguchi, *Org. Letters*, **2001**, 3, 1601-1604.
- [51] M. Yoshizawa, Y. Takeyama, T. Kusakawa, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1347-1349.
- [52] D. K. Chand, K. Biradha, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Chem. Commun.* **2002**, 2486-2487.
- [53] a) B. Moulton, J. Lu, A. Mondal, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.*, **2001**, 863-864; b) M. Eddaoudi, J. Kim, J. B. Wachter, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4368-4369.
- [54] B. Olenyuk, M. D. Levin, J. A. Whiteford, J. E. Shield, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10434-10435.
- [55] S. Roche, C. Haslam, H. Adams, S. L. Heath, J. A. Thomas; *Chem. Commun.* **1998**, 1681-1682.
- [56] S.-Y. Yu, H. Huang, H.-B. Liu, Z.-N. Chen, R. Zhang, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 686-690.
- [57] R. E. Morris, P. S. Wheatley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4966-4981.
- [58] I. F. Hernández-Ahuactzi, H. Höpfl, V. Barba, P. Román-Bravo, L. S. Zamudio-Rivera, H. I. Beltrán, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2746-2755.
- [59] B. Chen, Y. Ji, M. Xue, F. R. Fronczek, E. J. Hurtado, J. U. Mondal, C. Liang, S. Dai, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 5543-5545.
- [60] K. S. Walton, A. R. Millward, D. Dubbeldam, H. Frost, J. J. Low, O. M. Yaghi, R. Q. Snurr, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 406-407.
- [61] D. F. Sava, V. C. Kravtsov, F. Nouar, L. Wojtas, J. F. Eubank, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3768-3770.
- [62] W. Yang, X. Lin, J. Jia, A. J. Blake, C. Wilson, P. Hubberstey, N. R. Champness, M. Schröder, *Chem. Commun.* **2008**, 359-361.
- [63] a) D. Fiedler, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6748-6751; b) M. D. Pluth, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8587-8589.
- [64] M. Yoshizawa, T. Kusakawa, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10454-10459.
- [65] T. Yamaguchi, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2067-2069.
- [66] Y. Nishioka, T. Yamaguchi, M. Yoshizawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7000-7001.

- [67] R. Vilar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 357-367.
- [68] B. Therrien, G. Süß-Fink, P. Govindaswamy, A. K. Renfrew, P. J. Dyson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3773-3776.
- [69] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- [70] a) B. L. Shaw, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *94*, 251-257; b) W. C. Trogler, L. Marzilli, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7589-7591.
- [71] C. A. Tolman, W. C. Seidel, L. W. Gosser, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 53-60.
- [72] R. J. Angelici, R. W. Brink, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1067-1071.
- [73] M. Matsumoto, H. Yoshioka, K. Nakatsu, T. Yoshida, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3322-3324.
- [74] a) B. E. Mann, A. Musco, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1673-1677; b) G. Speier, L. Markó, *Inorg. Chim. Acta* **1969**, *3*, 126-128; c) J. Chatt, H. R. Watson, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 2545-2549.
- [75] a) N. Ahmad, E. W. Ainscough, T. A. James, S. D. Robinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1148-1150; b) J. J. McGarvey, J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2531-2532.
- [76] R. L. Pruett, J. A. Smith, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 327-330.
- [77] a) C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956-2965; b) Ref. 73; c) A. Musco, W. Kuran, A. Silvani, W. Anker, *Chem. Commun.* **1973**, 938-939; d) L. W. Gosser, C. A. Tolman, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2350-2353; e) C. A. Tolman, W. C. Seidel, D. H. Gerlach, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2669-2676.
- [78] A. L. Seligson, W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2520-2527.
- [79] M. G. Choi, T. L. Brown, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1548-1553.
- [80] P. Dierkes, P.W.N.M. van Leeuwen, *Dalton Trans.* **1999**, 1519-1529.
- [81] a) M. Hirota, K. Sakakibara, T. Komatsuzaki, I. Akai, *Computers Chem.* **1991**, *15*, 241-248; b) D. White, B. C. Taverner, P. G. L. Leach, N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *478*, 205-211; c) D. White, B. C. Taverner, N. J. Coville, P. W. Wade, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *495*, 41-51.
- [82] I. A. Guzei, M. Wendt, *Dalton Trans.* **2006**, 3991-3999.
- [83] X. Jiang, J. C. Bollinger, D. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15678-15679.
- [84] M. Yoshizawa, M. Nagao, K. Kumazawa, M. Fujita, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5383-5388.

- [85] a) M. Ferrer, M. Mounir, O. Rossell, E. Ruiz, M. A. Maestro, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5890-5899; b) M. Ferrer, L. Rodriguez, O. Rossell, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *681*, 158-166; c) E. Zangrando, M. Casanova, E. Alessio, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4979-5013.
- [86] J.A. Davies, F. R. Hartley, S. G. Murray, M. A. Pierce-Butler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1983**, 1305-1308.
- [87] J. P. H. Charmant, P. Espinet, K. Soulantica, *Acta Cryst. E*, **2001**, *E57*, m451-m453
- [88] K. Kumazawa, K. Biradha, T. Kusakawa, T. Okano, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 3909-3913.
- [89] A kiválasztott aminkomplexekek CCDC azonosító kódjai: en: CCENPT01, CCENPT02, CCENPD, FUWUID, GUVCIJ, LABDAU, LIQQUX, MAFSIW, QOJEE, UKOLUB, WELHUQ; tmen: GEHGOP, GEHGUV, GEHHAC, GEHHEG, JIKGEP, QEGXAB, CEKDEC, OCUKED, XAYGIO; teen: TOZCIU; hpi: DANQAK, GOPJEA, REVQEO, WEZWIH10, XOGZOI; dap: NOVBEF, UCOBAQ, UCIZUC, FUYBIK, FEYXOW; dmpip: VANKUQ, CCDC 665150.
- [90] K. Uehara, K. Kasai, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2563-2570.
- [91] a) C. J. Elsevier, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185-186*, 809-822; b) R. van Asselt, C. J. Elsevier, C. Amatore, A. Jutand, *Organometallics*, **1997**, *16*, 317-328; c) R. van Asselt, C. J. Elsevier, *Organometallics*, **1992**, *11*, 1999-2001.
- [92] a) F. Ragaini, M. Gasperini, P. Parma, E. Gallo, N. Casati, P. Macchi, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1046-1057; b) M. Gasperini, F. Ragaini, E. Gazzola, A. Caselli, P. Macchi, *Dalton Trans.* **2004**, 3376-3382.
- [93] a) I. L. Fedushkin, A. G. Morozov, M. Hummert, H. Schumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1584-1588; b) I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Chudakova, N. M. Khvoynova, A. Y. Baurin, S. Dechert, M. Hummert, H. Schumann, *Organometallics*, **2004**, *23*, 3714-3718.
- [94] M. Gasperini, F. Ragaini, S. Cenini, *Organometallics*, **2002**, *21*, 2950-2957.
- [95] J. W. Haworth, I. M. Heilbron, D. H. Hey, *J. Chem. Soc.* **1940**, 349-355.
- [96] M. Lamothe, P. J. Pauwels, K. Belliard, P. Schambel, S. Halazy, *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 3542-3550.
- [97] P. Dierkes, P.W.N.M. van Leeuwen, *Dalton Trans.* **1999**, 1519-1529.
- [98] C. A. Schalley, T. Müller, P. Linnartz, M. Witt, M. Schäfer, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3538-3551.
- [99] Y. R. Zheng, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3487-3489.

- [100] A. Sautter, D. G. Schmid, G. Jung, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5424-5430.
- [101] a) B. J. McCormick, E. N. Jaynes, R. I. Kaplan, *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 216–218; b) F. G. Mann, H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 2772–2780; c) G. W. Allen, E. C. H. Ling, L. V. Krippner, T. W. Hambley, *Aust. J. Chem.* **1996**, *49*, 1301–1306.
- [102] M. Fujita, M. Aoyagi, K. Ogura, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *246*, 53–57.
- [103] S. Wimmer, P. Castan, F. L. Wimmer, N. P. Johnson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 403–412.
- [104] P. J. Stang, D. H. Cao, G. T. Poulter, A. M. Arif, *Organometallics* **1995**, *14*, 1110-1114.
- [105] P. J. Stang, B. Olenyuk, J. Fan, A. M. Arif, *Organometallics*, **1996**, *15*, 904-908.
- [106] S. Fallis, G. K. Anderson, N. P. Rath, *Organometallics*, **1991**, *10*, 3180-3184.

## 8. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönettel tartozom elsősorban témavezetőmnek, Dr. Besenyei Gábornak, szakmai irányításáért és segítségéért, illetve a nehézségek leküzdésében nyújtott támaszáért.

Köszönöm Dr. Szalontai Gábornak és Dr. Tárkányi Gábornak a munkámhoz elengedhetetlenül szükséges NMR-es vizsgálatok elvégzését, és segítségüket a spektrumok kiértékelésben, Dr. Lois Isabellának a szintézisben és az NMR-es jellemzésben nyújtott segítségét, Gömörý Ágnesnek a szintézishez, Dr. Pollreisz Ferencnek pedig az önszerveződéssel előálló komplexek azonosításához nélkülözhetetlen tömegspektrometriás méréseket, Dr. Párkányi Lászlónak az egykristálydiffrakciós méréseket és a diaminok térigényének becslésében végzett munkáját, Dr. Megyes Tündének a folyadékfázisú röntgendiffrakciós jellemzést, Dr. Pápai Imrének a munkánkat segítő elméleti kémiai számításokat és Karácsony Józsefnének a termékek elemanalitikai jellemzését. Köszönettel tartozom I. A. Guzei professzornak (University of Wisconsin, Madison, USA), amiért a *Solid-G* programot számunkra elérhetővé tette, és az értékes konzultációkért, Dr. Hershel Jude-nak (University of Utah, USA), Dr. Szántay Csabának és Szépvölgyiné Dubrovay Zsófiának (Richter Gedeon Nyrt.) az NMR-es elemzésekben nyújtott segítségükért, és az igen hasznos konzultációkért.

Köszönöm továbbá Dr. Báthori Nikolettának, Dr. Bombicz Petrának, Dr. May Zoltánnak, Dr. Szigyártó Imola Csillának és Dr. Vékey Károlynak a munkámat segítő javaslataikat.

Köszönöm az MTA Kémiai Kutatóközpontnak, hogy a munkámhoz szükséges feltételeket biztosította.

Végül köszönöm családomnak az elmúlt években nyújtott biztatásukat és támogatásukat.

## 9. MELLÉKLETEK

### 9.1. RÖVID ÖSSZEFOGLALÁS

Munkáinkkal a sztérikus hatásnak a palládiumkomplexek önszerveződési reakcióiban történő megnyilvánulási formáit kutattuk.

Megmutattuk, hogy a  $[\text{Pd}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{NO}_3)_2]$  komplexek ( $\text{N}^{\wedge}\text{N}$  = kelátképző alifás diamin) 4,4'-bipiridinnel lejártszódó reakciójában a  $[\text{Pd}(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^{2+}$  sarokelemek térigényétől függően akár a négyzet alakú tetramer, akár a háromszög alakú trimer lehet a főtermék. Azt találtuk, hogy a sztérikus legkedvezőbb esetekben is trimer/tetramer egyensúly alakul ki, azaz ezek a rendszerek sztérikus okok folytán nem alkalmasak egységes termék létrehozására.

Sztérikus vizsgálataink kiterjesztéséhez négy új, többfunkciós,  $N,N'$ -diaril-acenafténkinon-diimin (Ar-BIAN) ligandumot állítottunk elő, melyeknek a különböző koordinációs helyei eltérő sztérikus gátlást mutatnak. Az új ligandumokat szerkezetileg részletesen jellemeztük. Megállapítottuk, hogy a C=N kötés mentén eltérő mértékű E/Z izomerizációt mutatnak.

A  $[\text{Pd}(\text{P}^*\text{P})(\text{OTf})_2]$  komplexek és az  $N,N'$ -bisz(4-(4-piridil)-fenil)-acenafténkinon-diimin (*p*-L) reakcióját 1:1 és 2:1 mólarány mellett tanulmányoztuk ( $\text{P}^*\text{P}$  = dppp, dppf, dppe). Kimutattuk, hogy a  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$  tektonnal 1:1 mólarány mellett, kis koncentrációknál elsősorban dimer, trimer és tetramer termékek figyelhetők meg, míg nagy tektonkoncentrációknál a pentamer válik uralkodóvá. A Pd:L = 2:1 mólarányú rendszerekben kis koncentrációknál szintén trimer/tetramer elegy képződését tapasztaltuk, a koncentráció növelése azonban főtermékként pentamereket és hexamereket eredményezett. Ismereteink szerint síknégyzetes sarokelem és lineáris hidligandum reakciójában tetramernél nagyobb nuklearitású termékeket korábban nem írtak le.

Megállapítottuk, hogy a *p*-L kelátképző helyének sztérikus gátoltsága következtében e ligandum elsődleges koordinációs helyei a terminális piridilcsoportok, azaz a piridil- és kelátképző nitrogénatomok *konzekutív* módon lépnek reakcióba. Szintén a sztérikus hatás magyarázza, hogy a  $[\text{Pd}(\text{dppp})]^{2+}:[\text{Pd}(\text{dppe})]^{2+}:$ *p*-L 1:1:1 arányú elegyben a nagyobb  $[\text{Pd}(\text{dppp})]^{2+}$  tektonok a sztérikus kevéssé gátolt terminális piridilcsoportokhoz, míg a kisebb térigényű  $[\text{Pd}(\text{dppe})]^{2+}$  komplexek az iminonitrogénekhez koordinálnak, azaz az építőelemek *komplementer* módon rendeződnek el.

Kimutattuk, hogy az ú.n. kettős kelátképző ligandum 2,7-dihidroxi-naftalinnal önszerveződő reakcióban polimerszerű síkhálózt hoz létre.

A  $[\text{Pd}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{NO}_3)_2]/4,4'$ -bipiridin, és a  $[\text{Pd}(\text{P}^*\text{P})(\text{OTf})_2]/\textit{para}$ -ligandum rendszerekkel végzett vizsgálataink tehát megmutatták, hogy a sztérikus hatások az önszerveződéssel előálló *termékek nuklearitását és mólarányát, a koordináció sorrendjét, és eltérő méretű sarokelemek kompetíciója esetén a koordináció helyét* is meghatározó módon befolyásolják.

## 9.2. SHORT SUMMARY

Our research has been focused on the manifestation of steric effects in the self-assembly of palladium complexes.

We have shown that either tetramers or trimers can appear as main products in the self-assembly of  $[\text{Pd}(\text{N}^{\circ}\text{N})(\text{NO}_3)_2]$  complexes with 4,4'-bipyridine, depending on the bulkiness of the  $[\text{Pd}(\text{N}^{\circ}\text{N})]^{2+}$  tectons ( $\text{N}^{\circ}\text{N}$  = chelating diamine). Trimer/tetramer equilibrium mixtures were observed even for the sterically most favourable systems indicating that the steric features of these metal complexes do not support the formation of a single self-assembled product.

For further investigations of steric effects, we synthesized four new  $N,N'$ -bis(aryl)acenaphthenequinonediimine (Ar-BIAN) ligands possessing sterically different coordination sites. The new compounds were structurally characterized. We have found that they show *E/Z* isomerization of different degree at their C=N bonds.

The self-assembly of  $[\text{Pd}(\text{P}^{\circ}\text{P})(\text{OTf})_2]$  complexes with  $N,N'$ -bis(4-(4-pyridyl)phenyl)acenaphthenequinonediimine (*p*-L) has been studied at 1:1 and 2:1 molar ratio ( $\text{P}^{\circ}\text{P}$  = dppe, dppp, dppf). In 1:1 mixtures of  $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{OTf})_2]$  and *p*-L, dimeric, trimeric and tetrameric complexes could be detected at low tecton concentrations while high concentrations made the pentameric species the prevailing constituent. At Pd:L = 2:1 molar ratio, trimer/tetramer mixtures could be observed in dilute solutions but increasing the concentration resulted in pentamers and hexamers as main components. To our knowledge, high nuclearity aggregates ( $n = 5, 6$ ) have not been reported in the self-assembly of square-planar corner elements with linear bridging ligands.

Because of pronounced steric hindrance around the imino nitrogens, the terminal pyridyl nitrogens act as the primary coordination sites of *p*-L, i.e. the pyridyl and the imino nitrogens coordinate palladium complexes in a *consecutive* manner. The steric dissimilarity of the two coordination sites is also manifested in the interaction of *p*-L with a 1:1 mixture of  $[\text{Pd}(\text{dppp})]^{2+}$  and  $[\text{Pd}(\text{dppe})]^{2+}$  when the sterically less demanding dppe complex coordinates selectively to the more hindered imino nitrogens, resulting thereby a *complementary* arrangement of the tectons.

We have shown that the new ligand incorporating two sets of chelating nitrogen atoms is self-assembled into a polymer-like 2D network with 2,7-dihydroxynaphthalene.

Our studies on the  $[\text{Pd}(\text{N}^{\circ}\text{N})(\text{NO}_3)_2]/4,4'$ -bpy and  $[\text{Pd}(\text{P}^{\circ}\text{P})(\text{OTf})_2]/p$ -L systems have shown that steric effects can influence not only the nuclearity and the molar ratio of the products but also can induce *consecutive* and *size-selective* arrangements of the building elements.



