

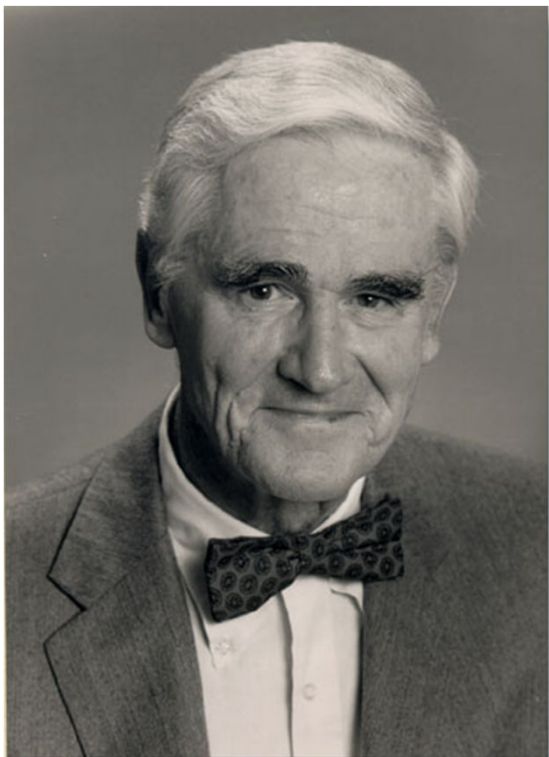
Önszerveződő szupramolekuláris arany komplexek

Deák Andrea



Szerves Kémiai Intézet
„Lendület” Szupramolekuláris Kémiai Laboratórium

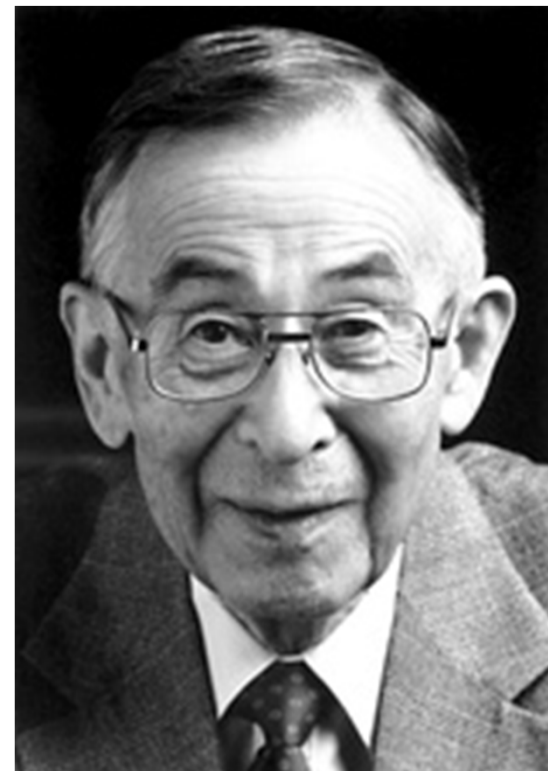
Kémiai Nobel-díj 1987.



Donald C. Cram
(1919-2001)



Jean-Marie Lehn
(1939)



Charles J. Pedersen
(1904-1989)

molekulákon túli rendszerek kémiája

Molekuláris (kovalens) kémia és Szupramolekuláris (nem-kovalens) kémia jellemzői

	Molekuláris kémia	Szupramolekuláris kémia
Építőelemek	atomok	molekula, ionok
Cél	molekula	szupramolekula
Kötés típusa	kovalens	nem-kovalens (másodlagos (Au ^{•••} Au: 2.7–3.6 Å), hidrogén kötés, π–π, ionos stb.) koordinatív
Kötési energia	35–135 kcal/mol ⁻¹	2–20 kcal/mol ⁻¹
Oldószer hatás	másodlagos	elsődleges
Jellemzői	–	kooperativitás

Az egész több mint a részek összessége!

Gulliver gyenge-„kötések” sokasága által lekötve
„sok lúd disznót győz” = kooperativitás



Jonathan Swift Gulliver utazásai

Célkitűzések

- Arany(I)tartalmú szupramolekulák **előállítása**
- **Szilárdfázisú szerkezetek meghatározása** egykristály röntgendiffrakcióval

Egykristályok előállítása

- Molekulaszerveződési elvek felderítése és hasznosításuk a **további szintézisekben**

Az anion- és az oldószer-molekulák hatása

- Az előállított vegyületek **tulajdonságainak** felderítése szerkezet-tulajdonságok közötti összefüggések

Hasznos anyagok előállítása!

Au(I)-alapú szupramolekulák előállítása

Tervezés:

- irodalom
- szerkezeti adatok
CSD (Cambridge Structural Database)

Au...Au kölcsönhatást tartalmazó építőelemek

Ligandum (L)

Ellenion (Y)

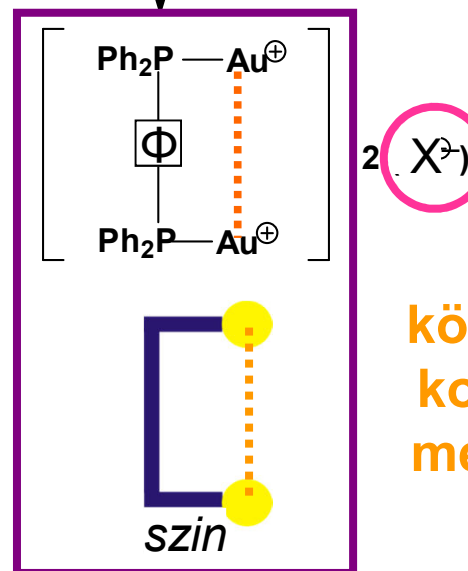
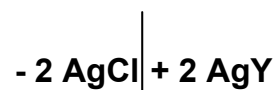
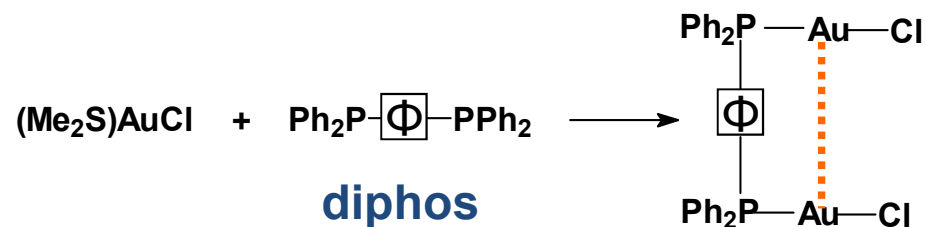
Oldószer (S)

A nem-kovalens kölcsönhatások precíz és kontrollált irányítása...

- koncentráció
- stöchiometria
- hőmérséklet
- pH

Au(I)-alapú szupramolekulák előállítása

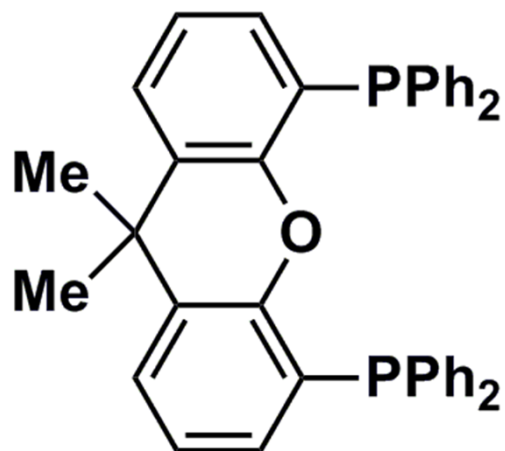
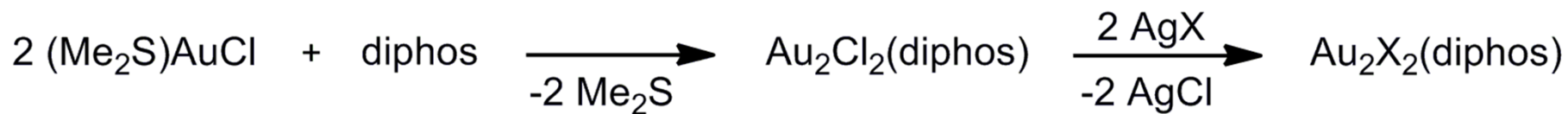
Au...Au kölcsönhatást tartalmazó építőelemek



Au₂(diphos)X₂
szin konformációjú Au...Au kötést
tartalmazó prekurzorok (sarokelemek)
(**diphos** = *bisz-difenil-foszfin*, X = anion)

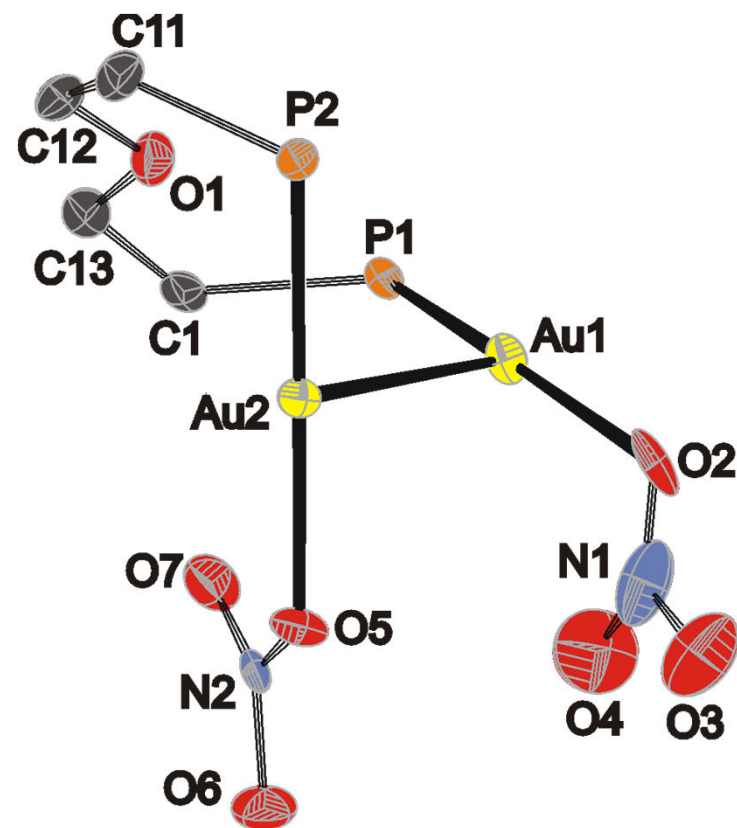
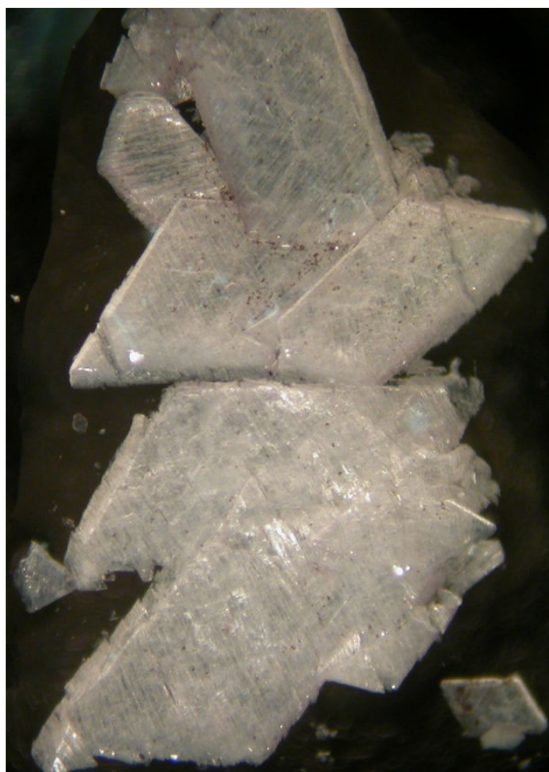
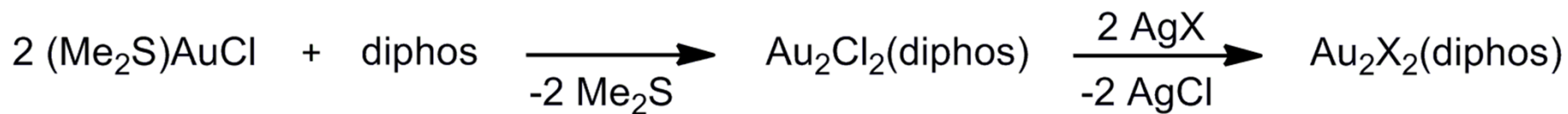
Au...Au
kölcsönhatás
konformáció
meghatározó
lehet

**Az első szin-sarokelem előállítása, kristályosítása és
egykristály röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározása**



**9,9'-dimetil-4,5-bisz(difenil-foszfino)-xantén
xantphos**

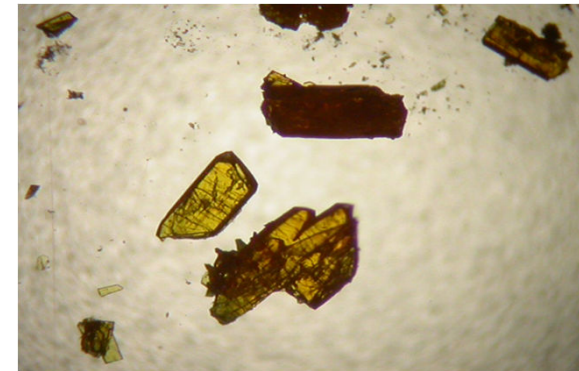
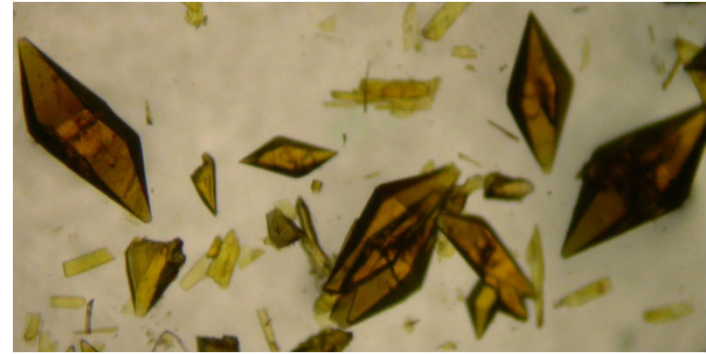
Az első szín-sarokelem előállítása, kristályosítása és egykristály röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározása



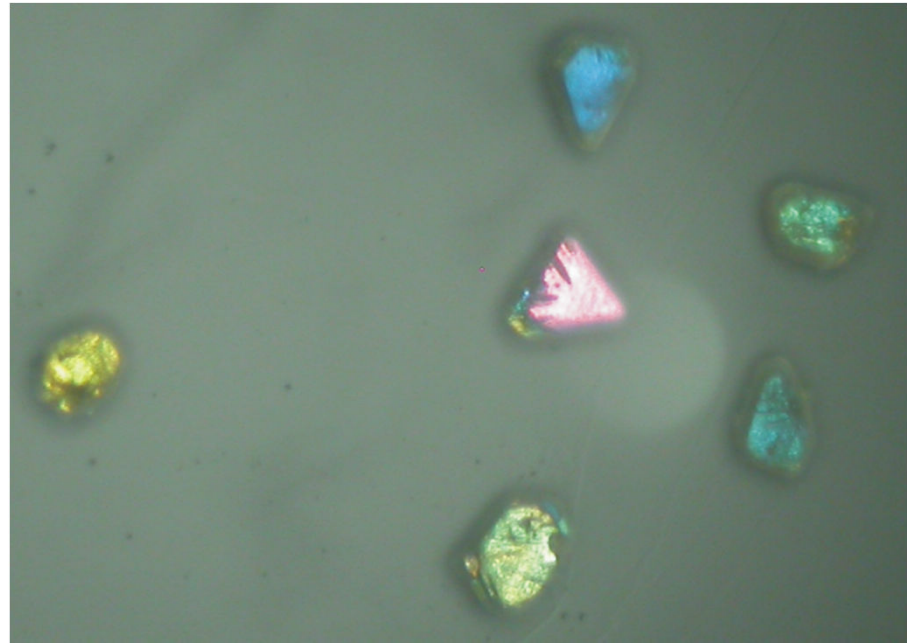
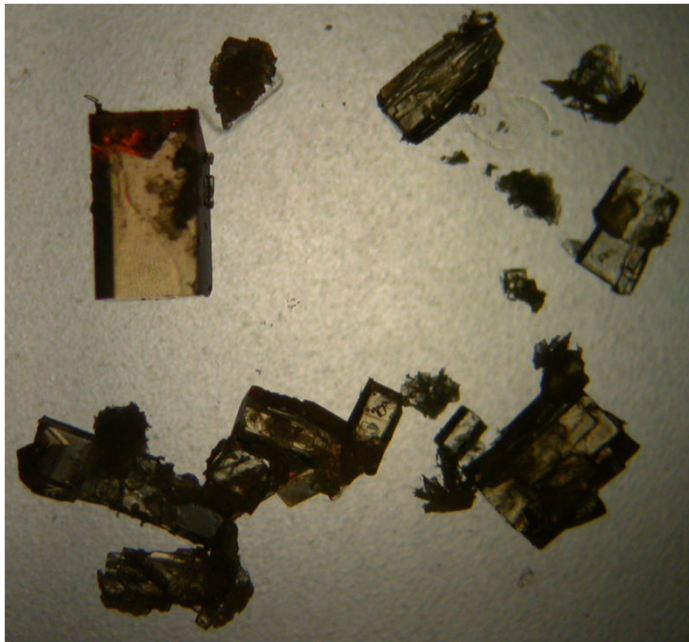
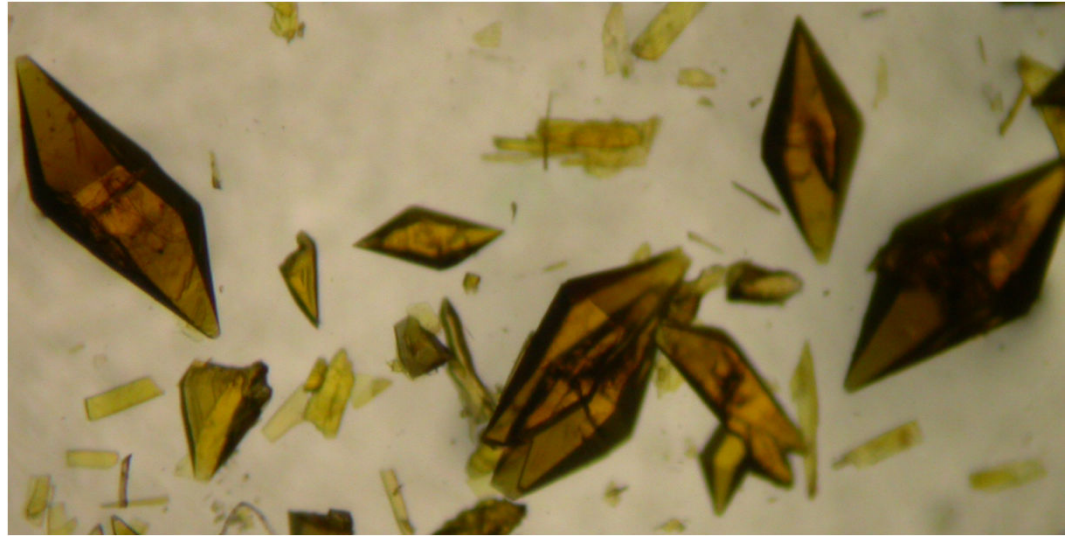
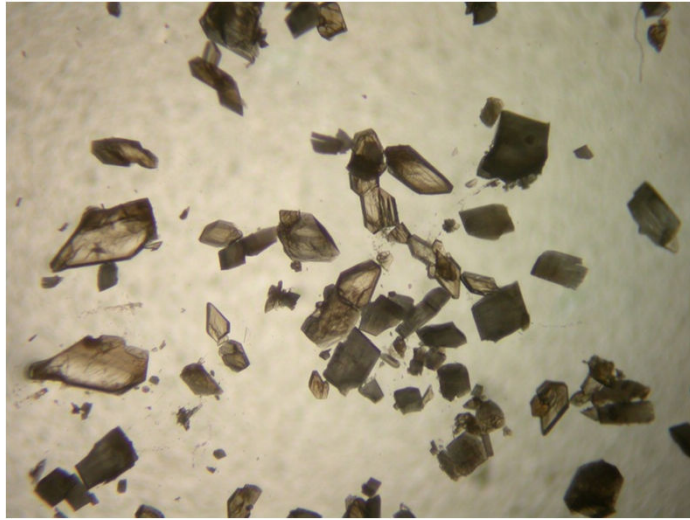
Enantiomertiszta kristály

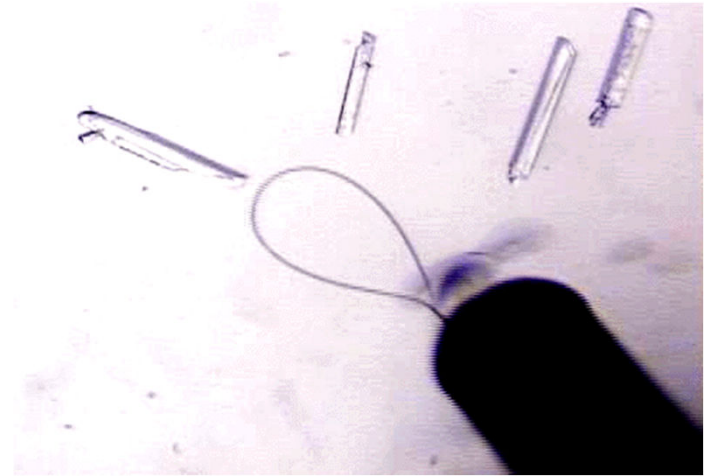
Kristályosítás

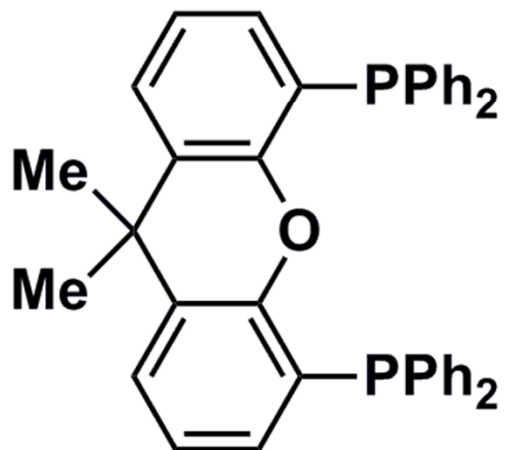
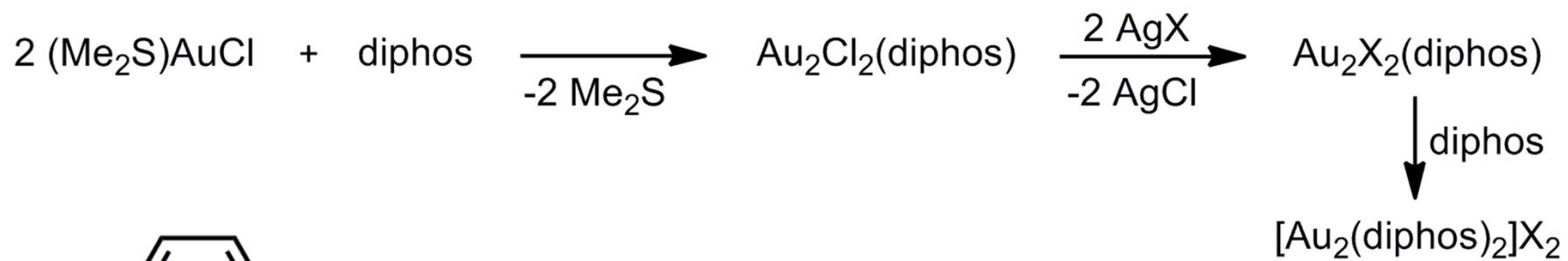
- túltelített oldatból kristályosítási góccok alakulnak ki melyek kristálytá növekednek
- a kristályosítás körülményeinek a megválasztása (oldószer, koncentráció, hőmérséklet...)
- a kristályosítás körülményeinek a változtatásával célunk pár tizedmilliméteres áttetsző és szépen fejlett kristály(ok) növesztése



Megfelelő egykristály nélkül a
röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározás
nem végezhető el!

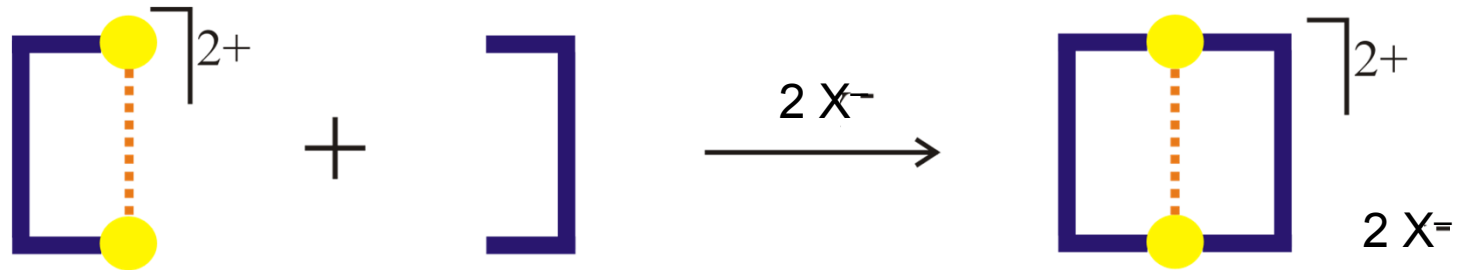






xantphos

Szin-sarokelem reakciója difoszfin



szin-sarokelem

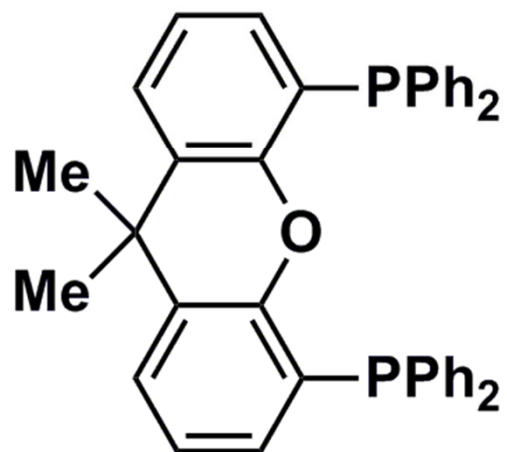
difoszfin

**Kétmagvú
makrociklus**

1 : 1



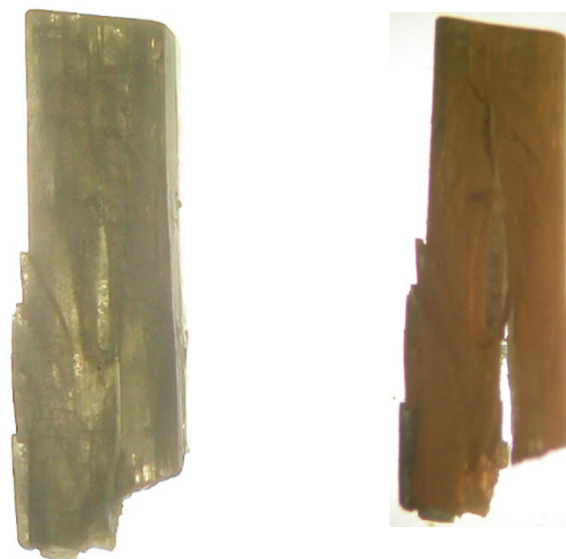
= L = difoszfin

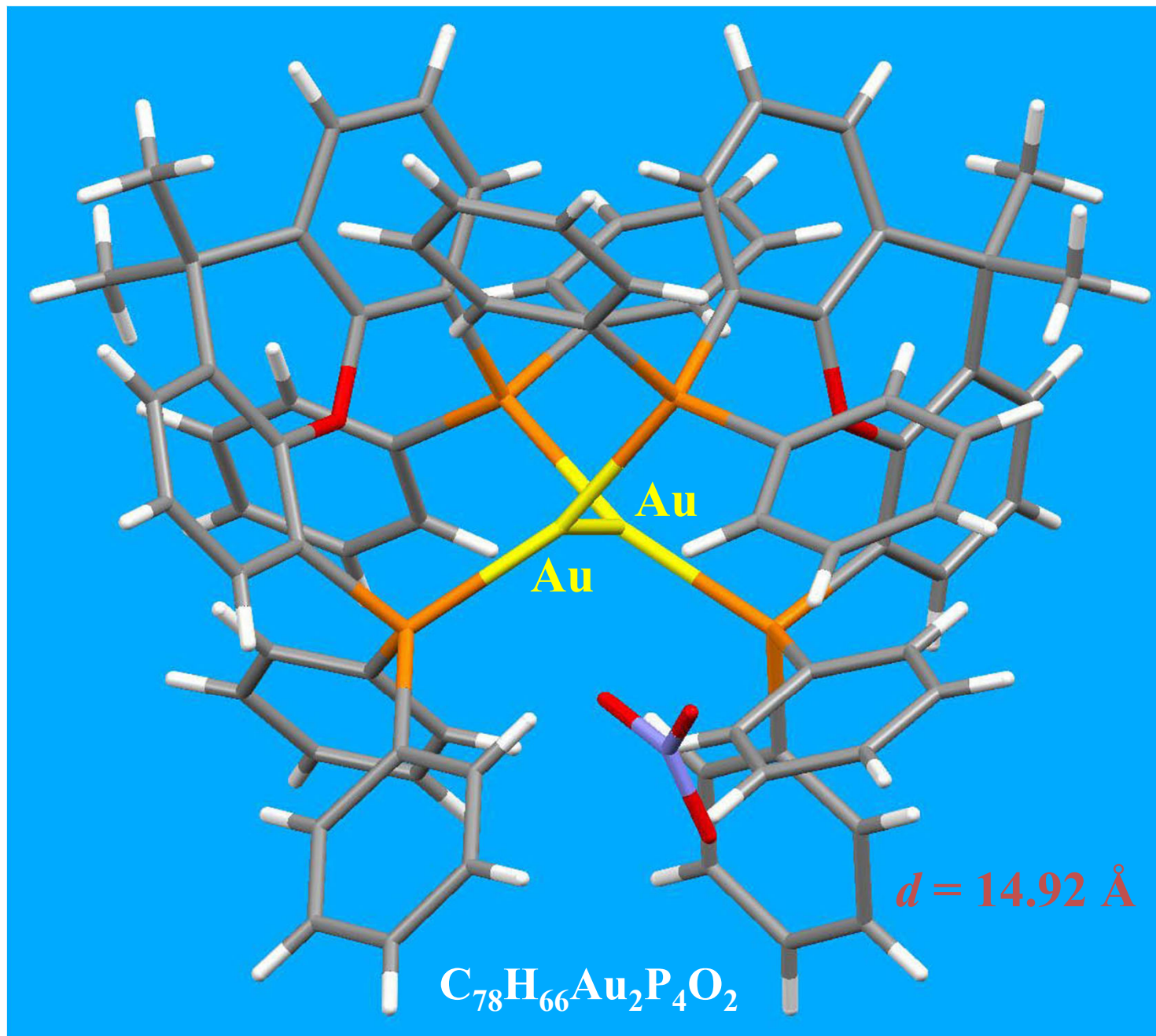


xantphos

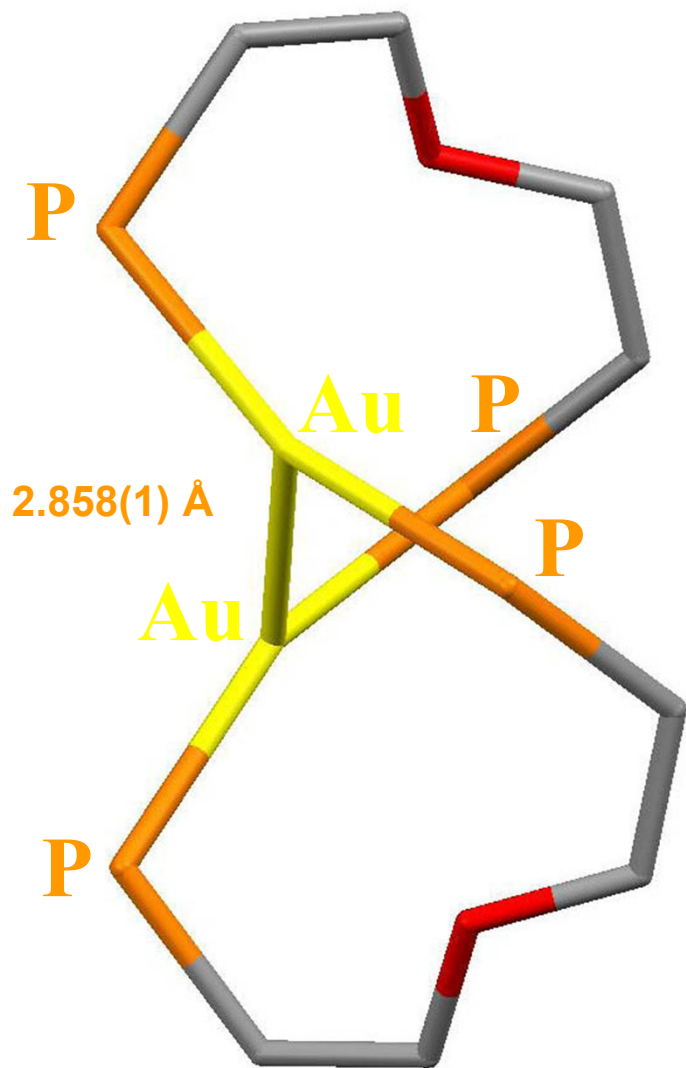
„egyedényes” reakció

Kristályosítás

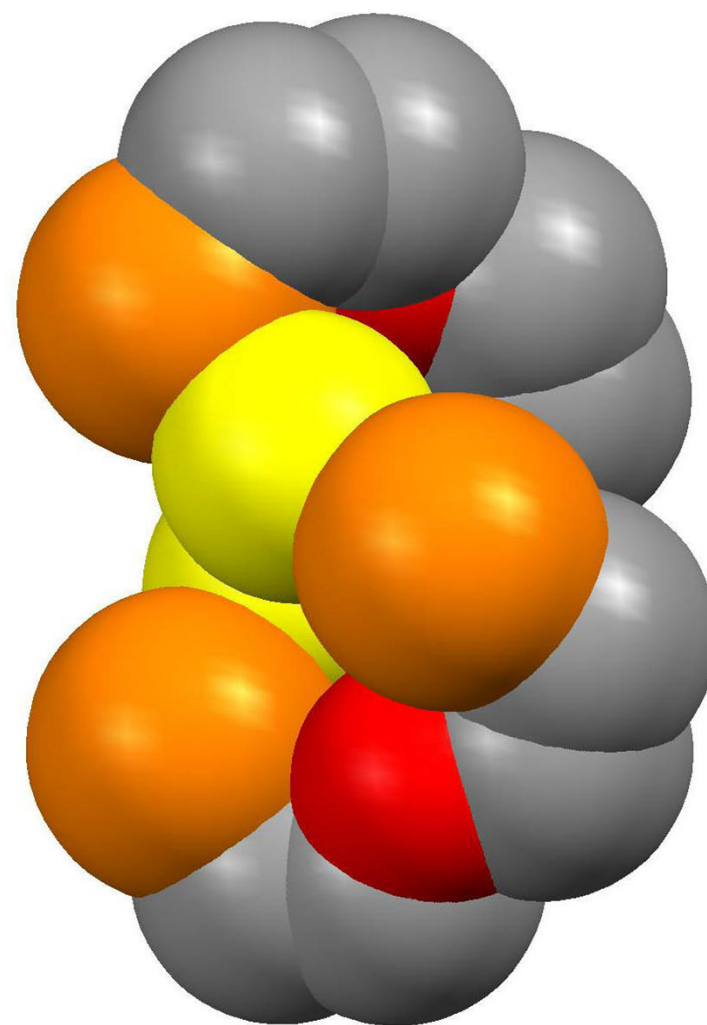




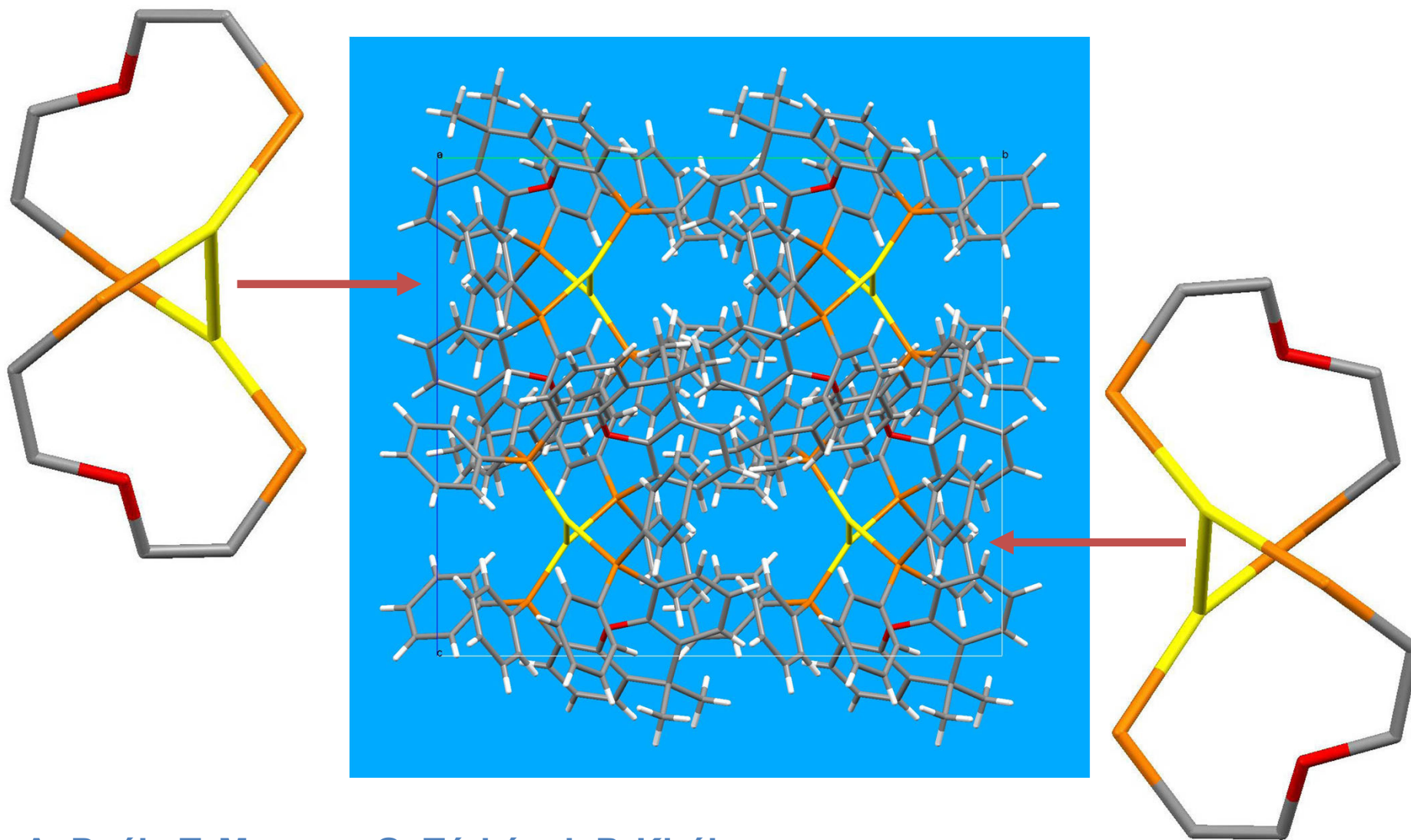
Kétszálú $[Au_2(xantphos)_2]^{2+}$ helikát



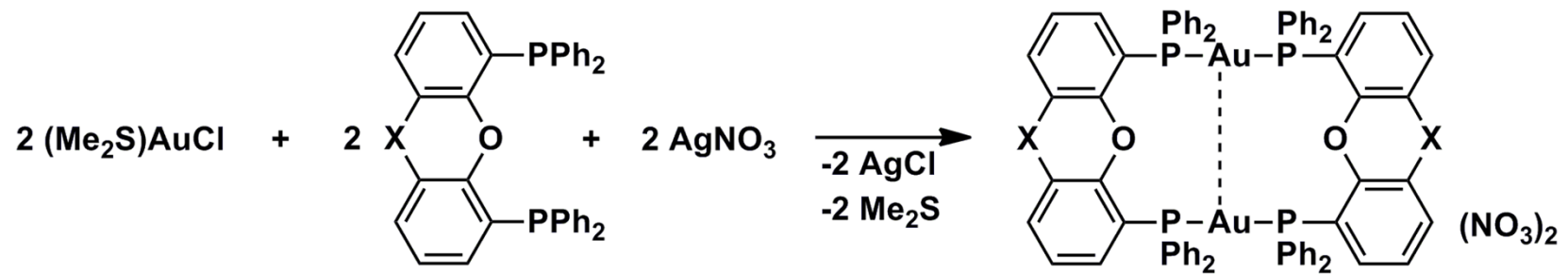
$\text{Au}_2\text{P}_4\text{C}_8\text{O}_2$ váz
16-tagú $\text{Au}_2\text{P}_4\text{C}_8\text{O}_2$ makrociklus



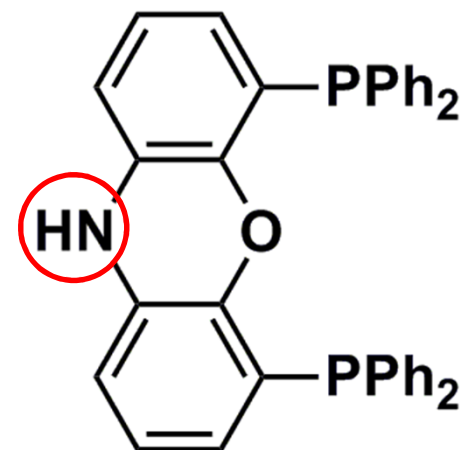
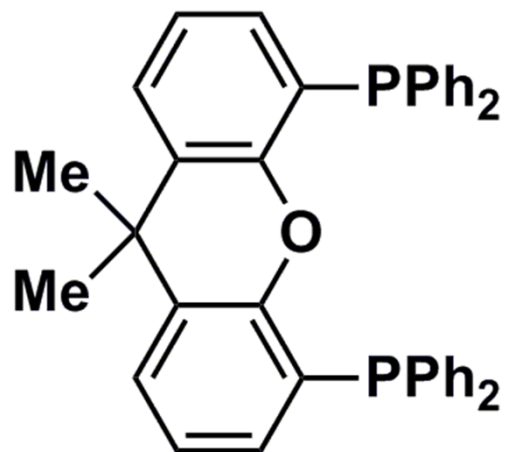
„Njolcas”-konformáció



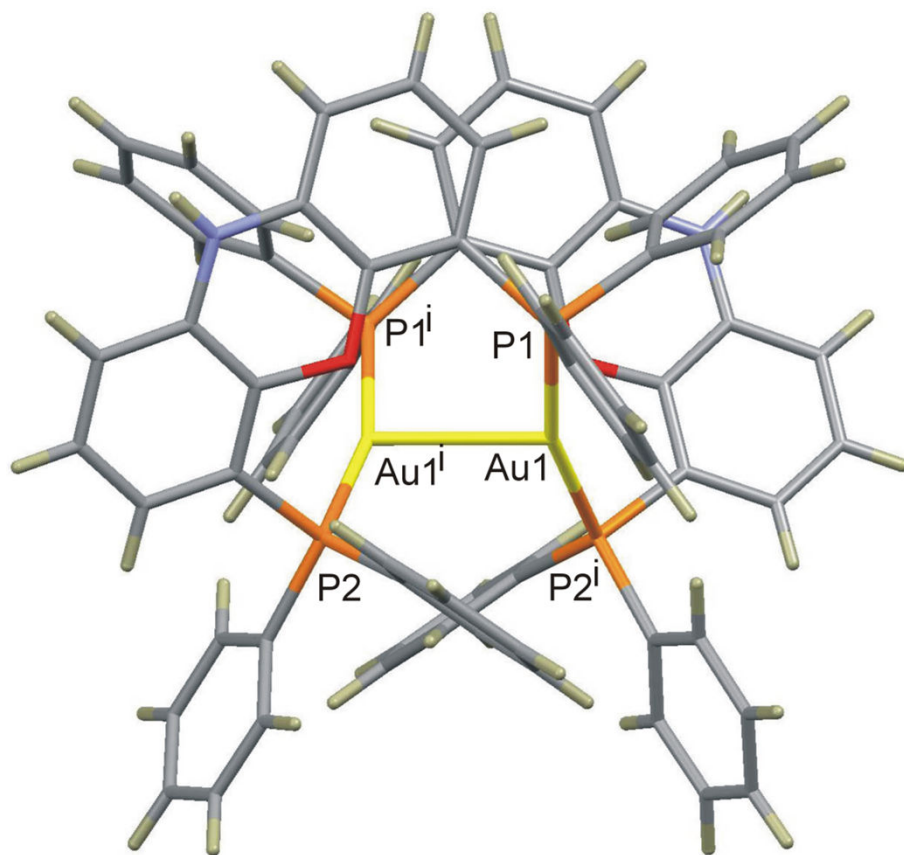
A. Deák, T. Megyes, G. Tárkányi, P. Király,
L. Biczók, G. Pálinkás, P. J. Stang
J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 12668–12670.



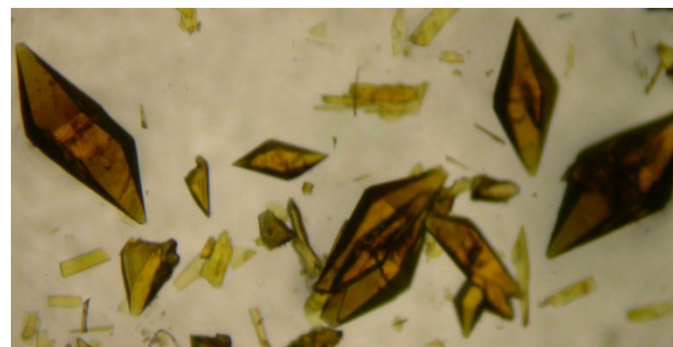
1: X = Me₂C; 2: X = NH



**4,6-bisz(difenil-foszfino)-fenoxazin
nixantphos**

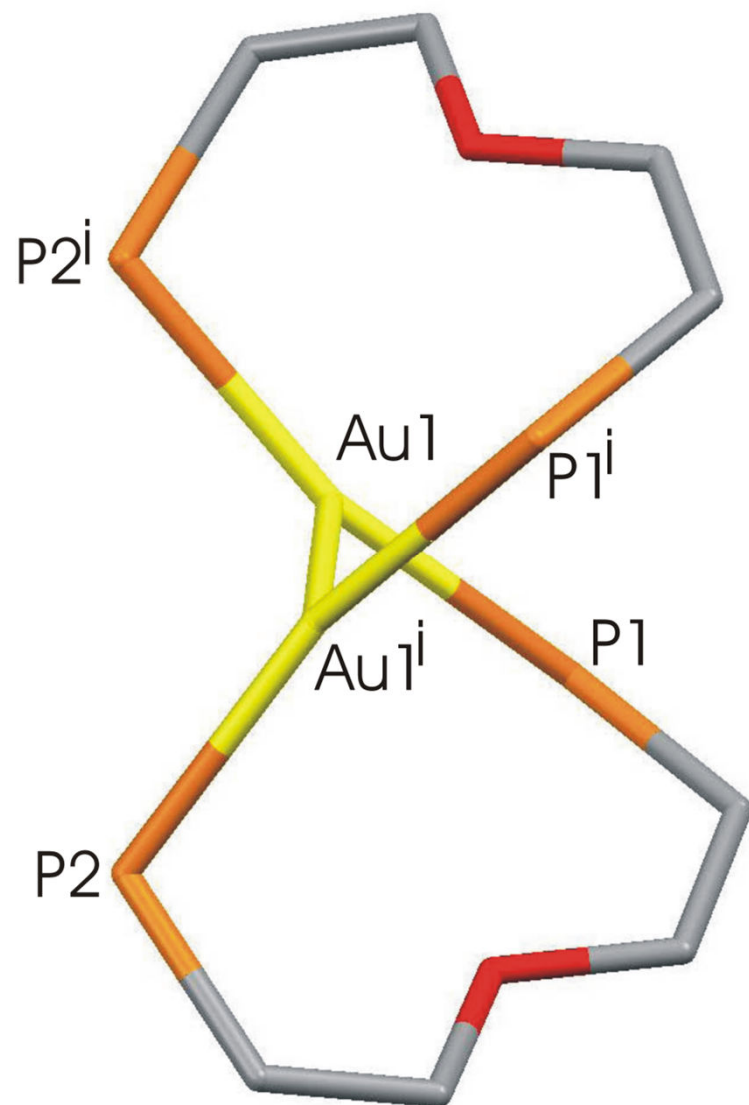


Kétmagvú-kétszálú helikát

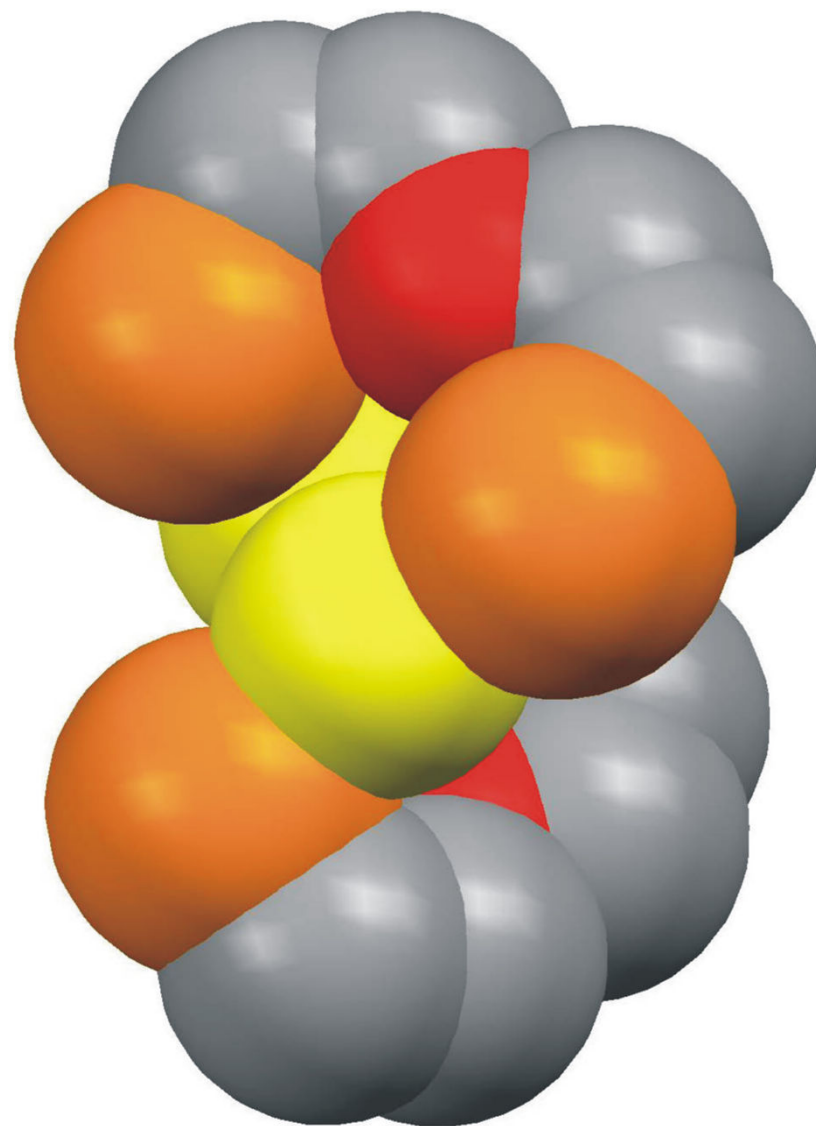


MeCN-ből kikristályosítva:
C2/c tércsoport

$\text{P}(1)\text{-Au}(1)\text{-P}(2)^i$ 162.6(1)°
 $\text{Au}(1)\cdots\text{Au}(1)^i$ 2.856(1) Å,
i = -*x*, *y*, ½ -*z*

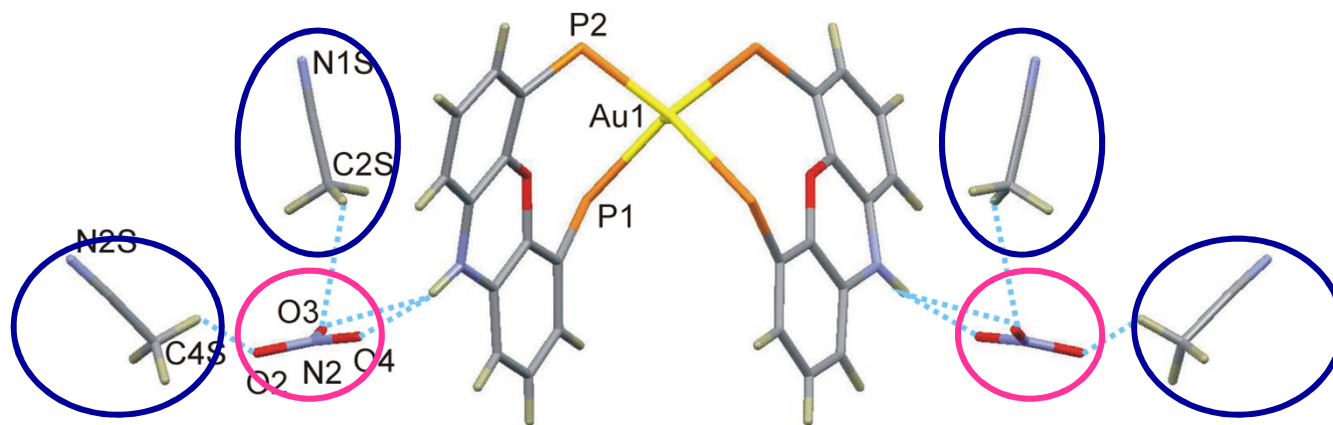


16-tagú $\text{Au}_2\text{P}_4\text{C}_8\text{O}_2$ makrociklus

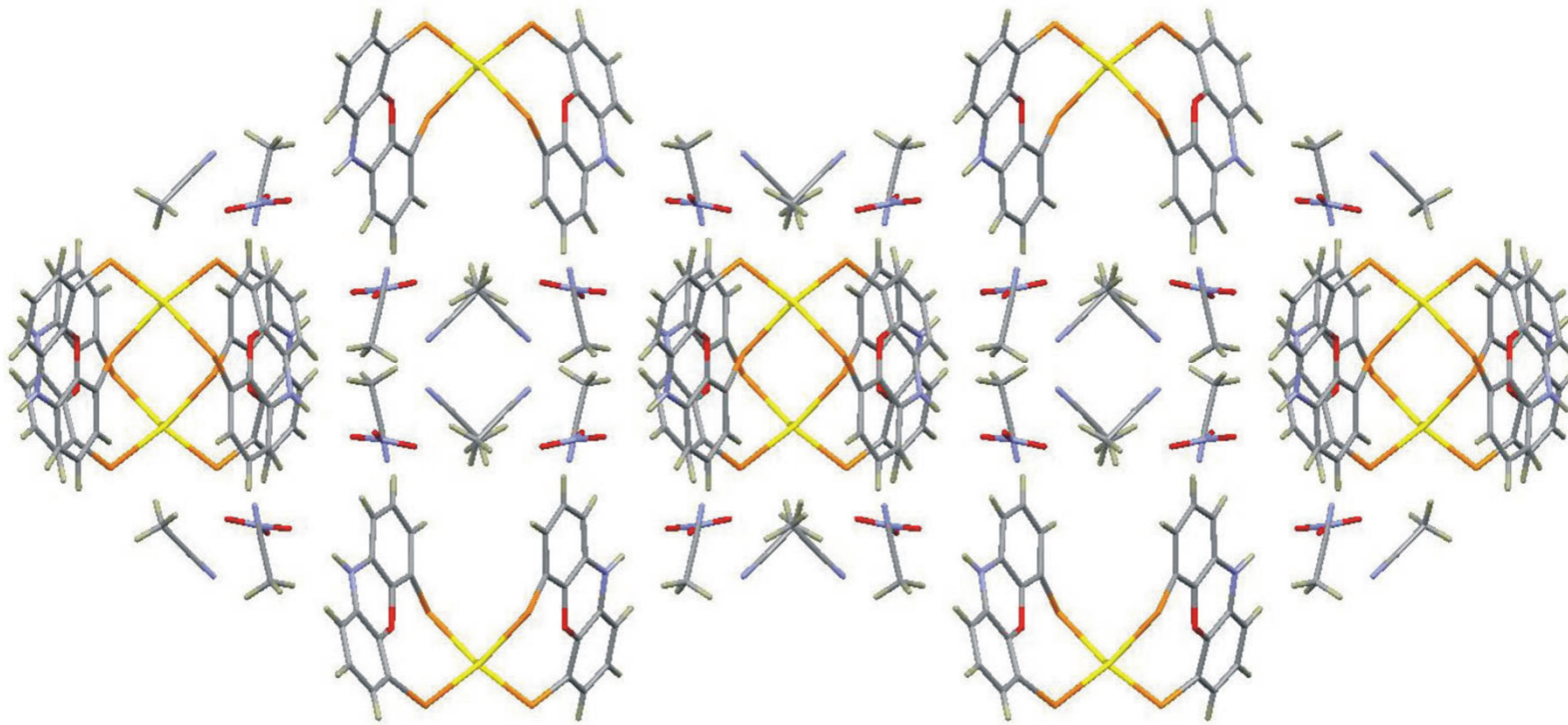


„Nyalcas”-konformáció

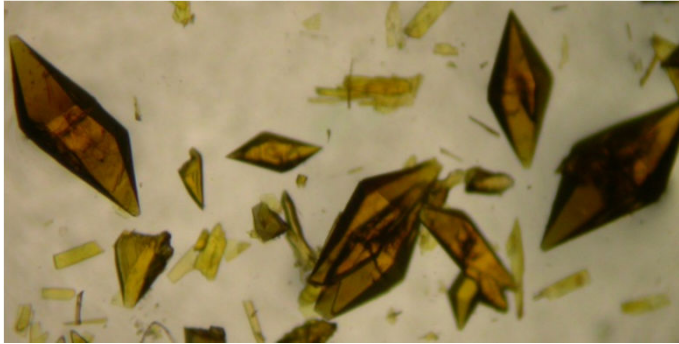
ANIONOK és OLDÓSZEREK szerepe a kristályrácsban



- **makrociklus** és **NO₃⁻** anionok: **N-H...O**
- **MeCN** oldószer és **NO₃⁻** anionok: **C-H...O**



- a kristályrácsban a jobbkezes és balkezes enantiomerek is megtalálhatók

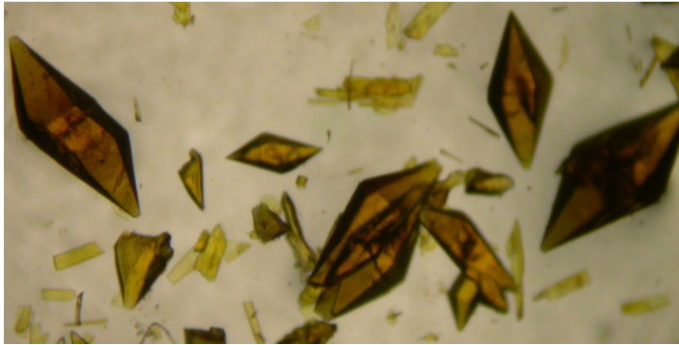


OLDÓSZER HATÁS

MeCN-ből kristályosítva: *C2/c* tér csoport

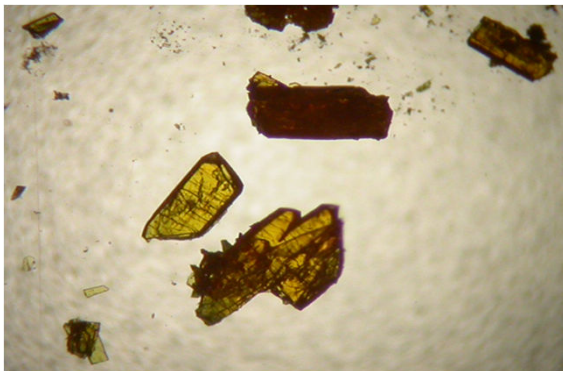
- a kristályrácsban a jobbkezes és balkezes enantiomerek is megtalálhatók

OLDÓSZER HATÁS



MeCN-ből kristályosítva: *C₂/c* tércsoport

- a kristályszerkezetben a jobbkezes és balkezes enantiomerek is megtalálhatók



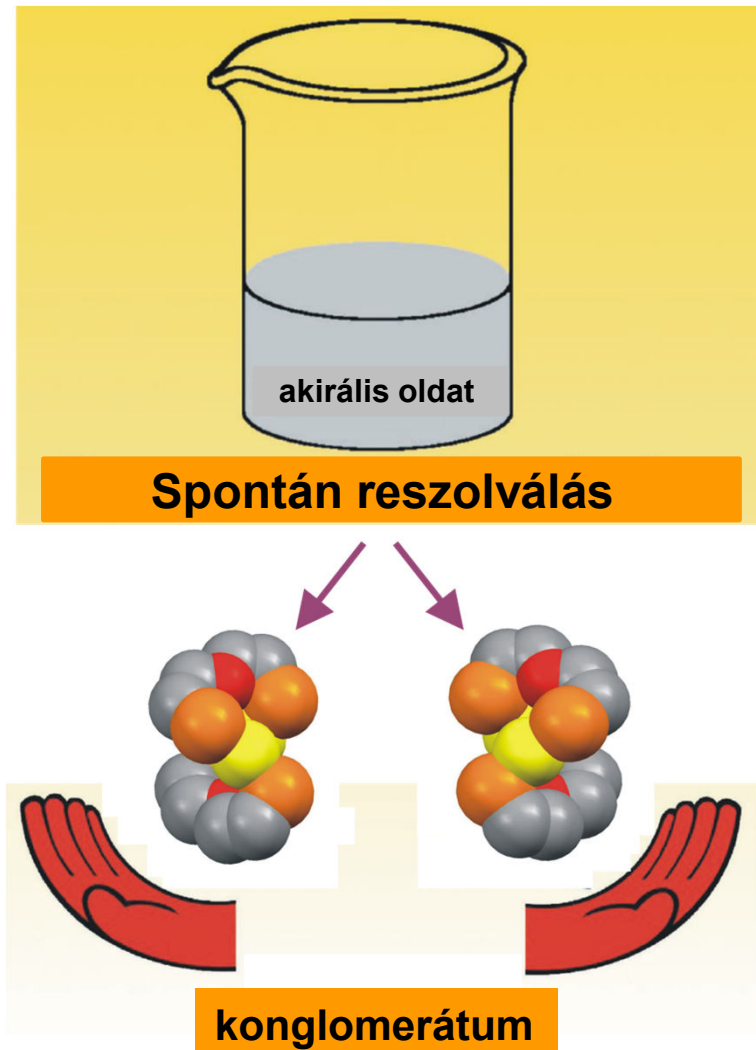
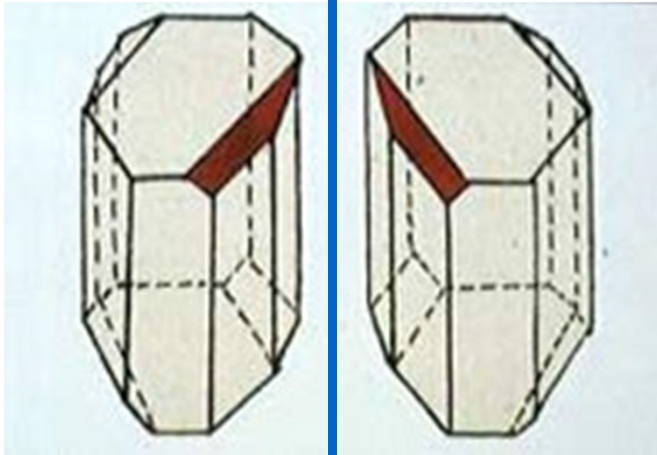
MeOH-ból kristályosítva: *P₂₁₂₁₂₁* tércsoport

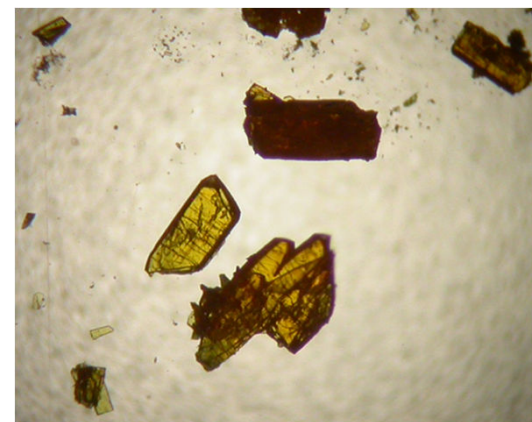
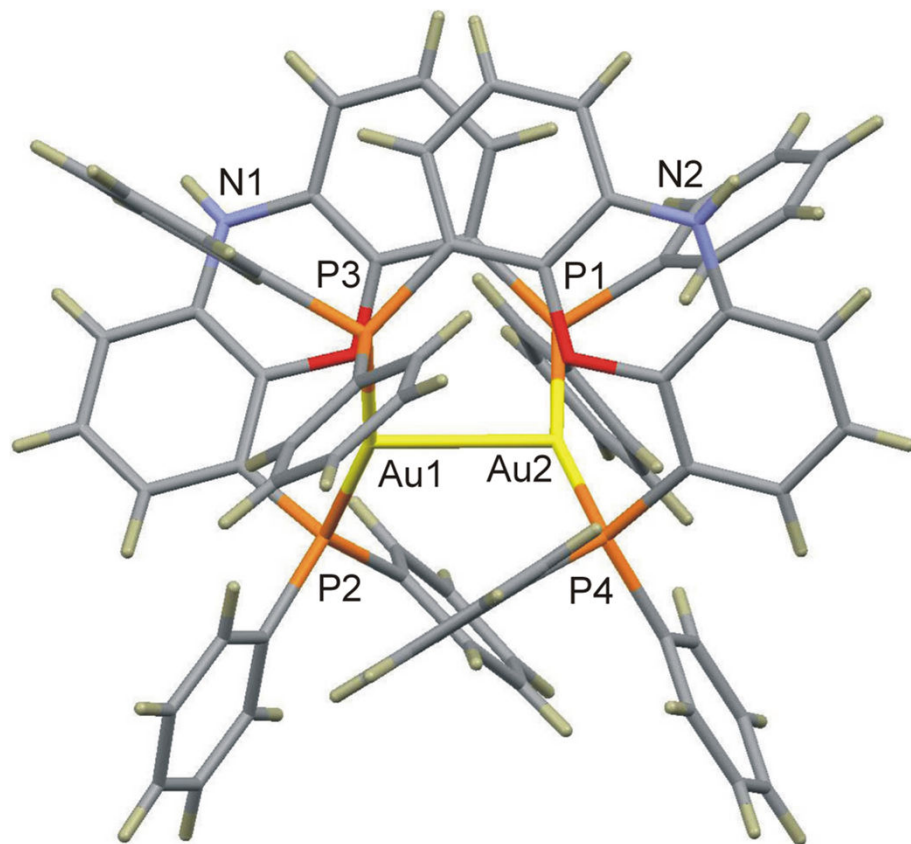
- a kristályszerkezetben csak egyféle enantiomer

Spontán rezolválás

- racém elegyből kristályosodás során konglomerátum, azaz enantiomertiszta kristályok mechanikai keveréke jön létre

Louis Pasteur (1822-1895)





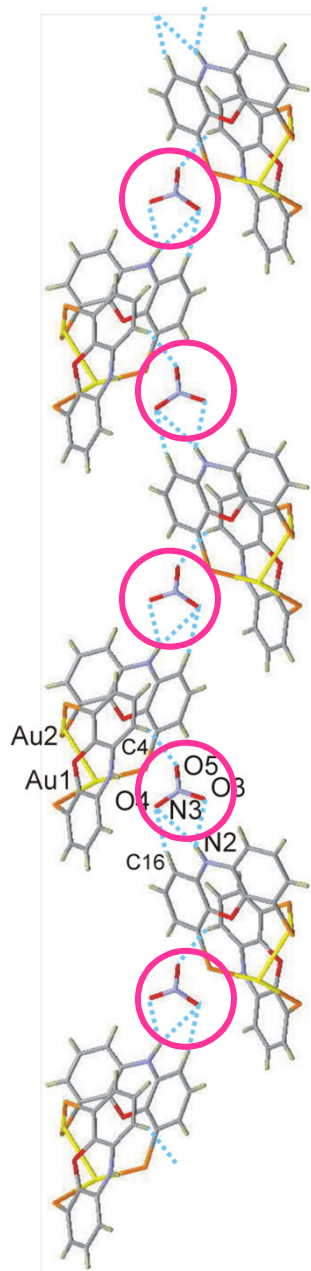
$\text{P}(2)\text{--Au}(1)\text{--P}(3)$ $160.9(1)^\circ$

$\text{P}(1)\text{--Au}(1)\text{--P}(4)$ $160.4(1)^\circ$

$\text{Au}(1)\cdots\text{Au}(2)$ $2.862(1) \text{ \AA}$

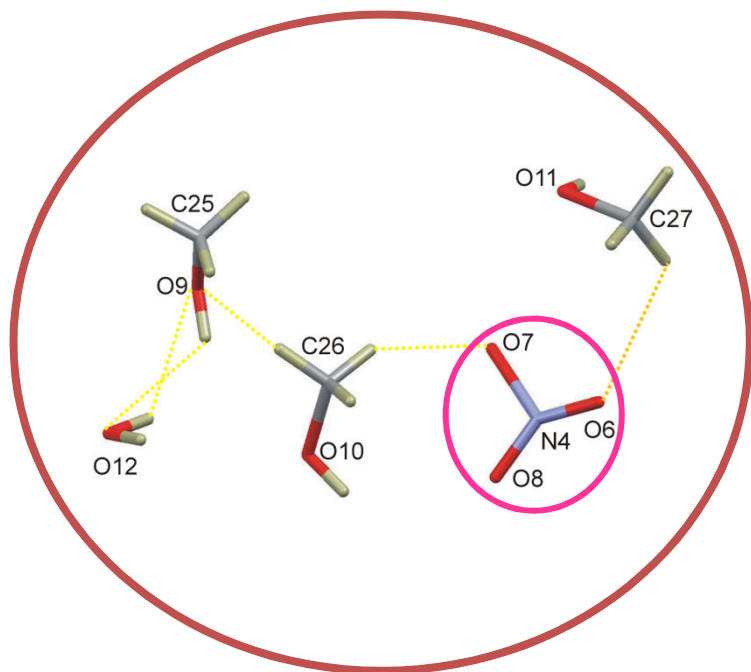
ANIONOK SZEREPE A KRISTÁLYRÁCSBAN

- **makrociklus** és **NO₃⁻** anionok: **N–H···O** és **C–H···O**



{[Au₂(nixantphos)₂]²⁺ ··· NO₃⁻}_n *homokirális helikális lánc*

ANIONOK és OLDÓSZER MOLEKULÁK

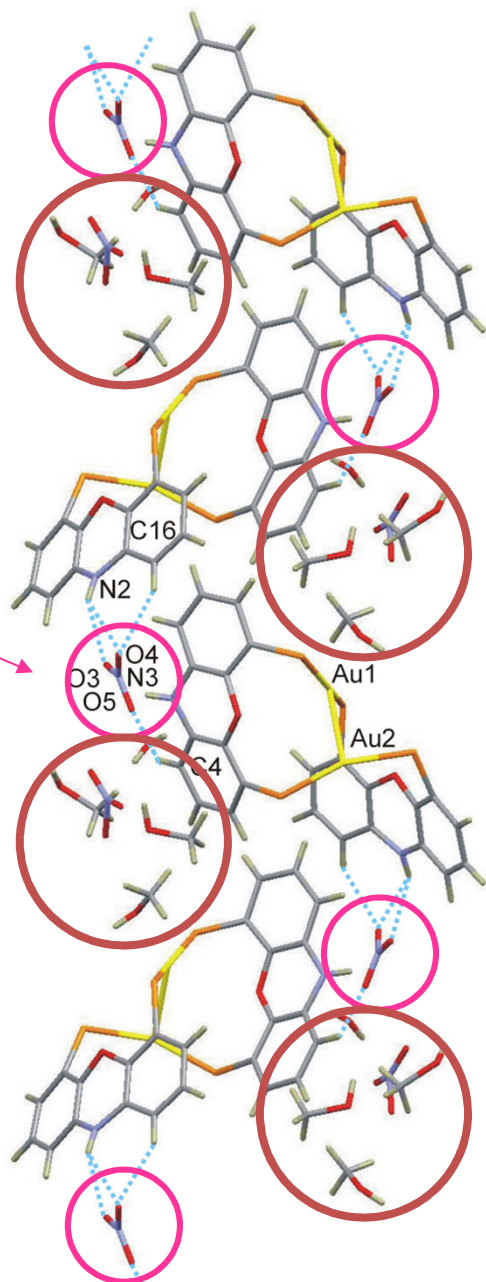


- NO_3^- anionok és MeOH: C–H \cdots O
- MeOH és MeOH: C–H \cdots O
- MeOH és H_2O : O–H \cdots O

anion

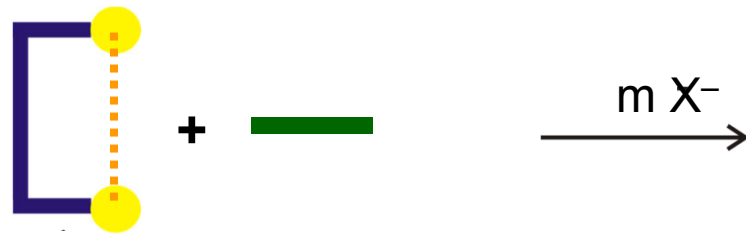
anion és oldószer

A **nitrát anionok** és az **oldószer** molekulák **hidrogénhidás szerveződése** lényegesen egymástól lényegesen eltérő a két kristályrácsban.



T. Tunyogi, A. Deák, G. Tárkányi, P. Király, G. Pálinkás
Inorg. Chem. 2008, 47, 2049–2055.

Szin-sarokelem reakciója lineáris kétfogú N-donor ligandumokkal

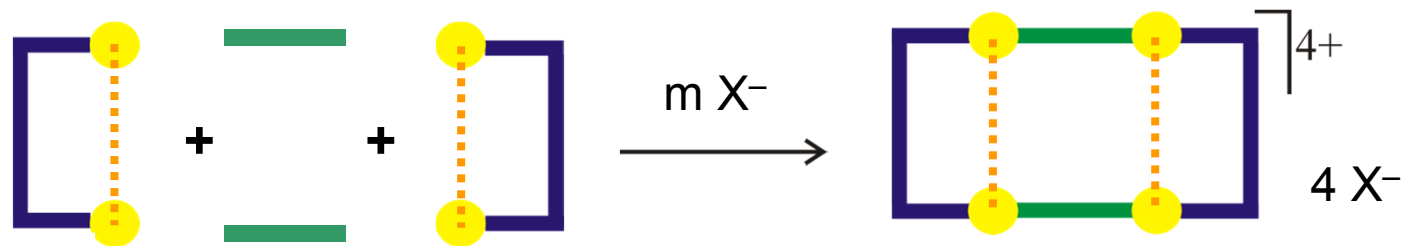


szin-sarokelem

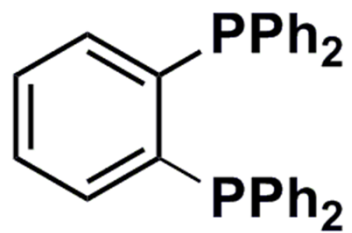
— = bipyridin származékok

Lineáris „összekötőelem”

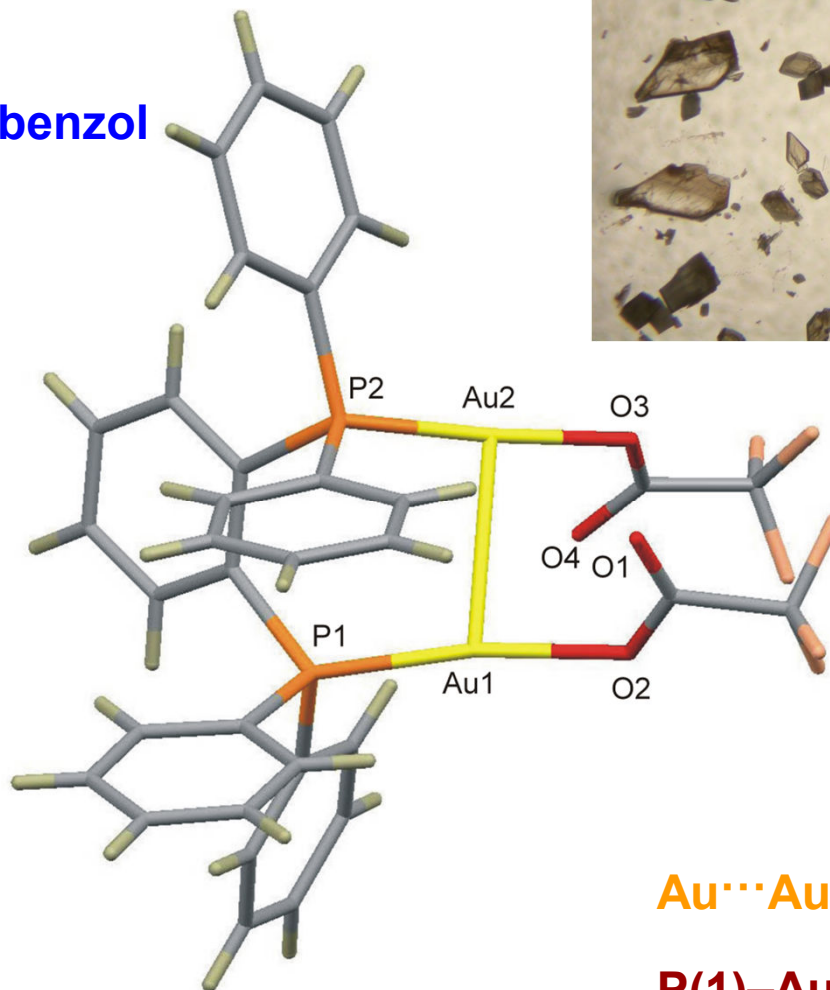
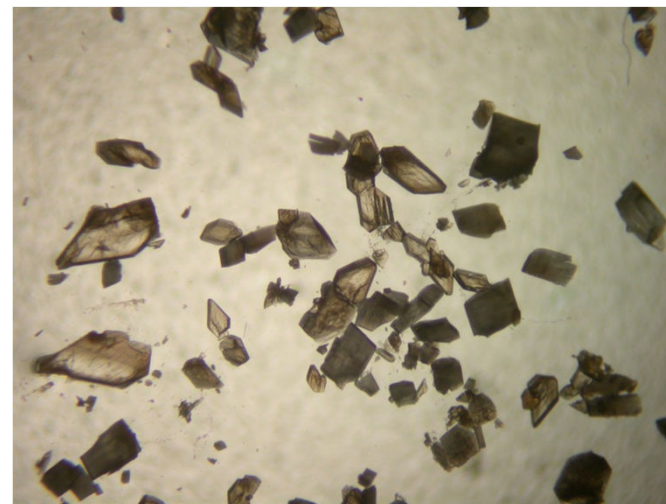
Szin-sarokelem reakciója lineáris kétfogú N-donor ligandumokkal



**Négymagvú
makrociklus**



1,2-*bisz*(difenil-foszfino)benzol
dppbz



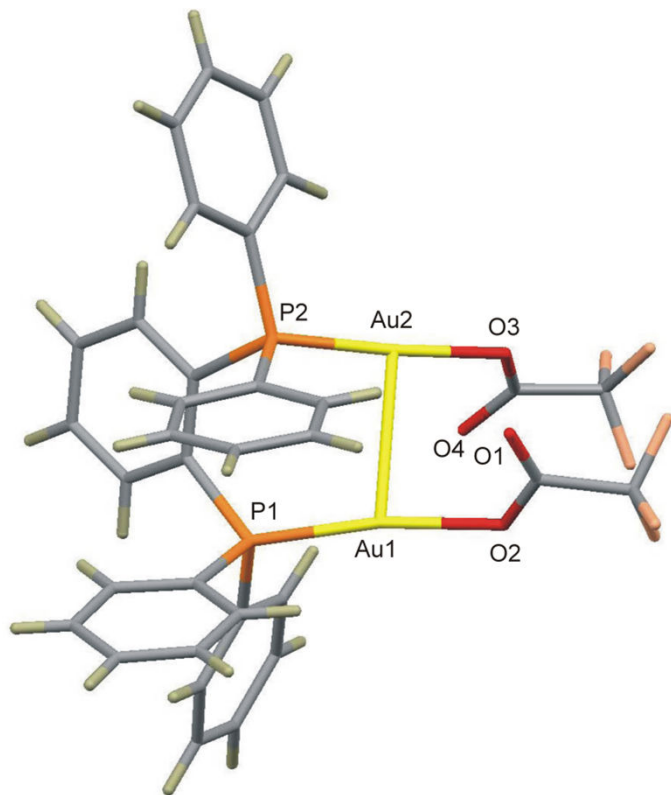
Au^{···}Au 2.908(1) Å

P(1)-Au(1)-O(1) 170.1(2)°

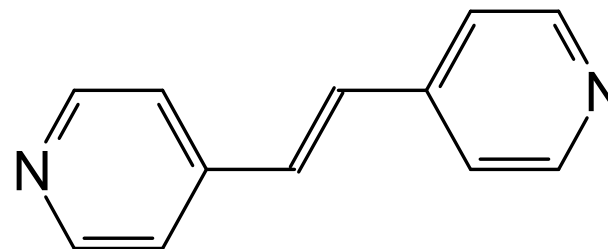
P(2)-Au(2)-O(3) 176.1(3)°

Szin-sarokelem reakciója nitrogen-donor lineáris „összekötőelemekkel”

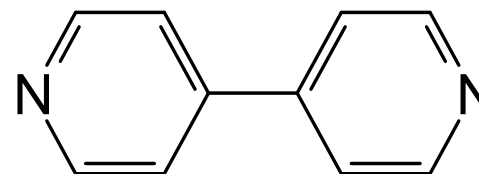
- $[\text{Au}_2(\text{dppbz})]^{2+}$ kationok, CF_3COO^- anionok és N-donor ligandumok önszerveződésének a vizsgálata



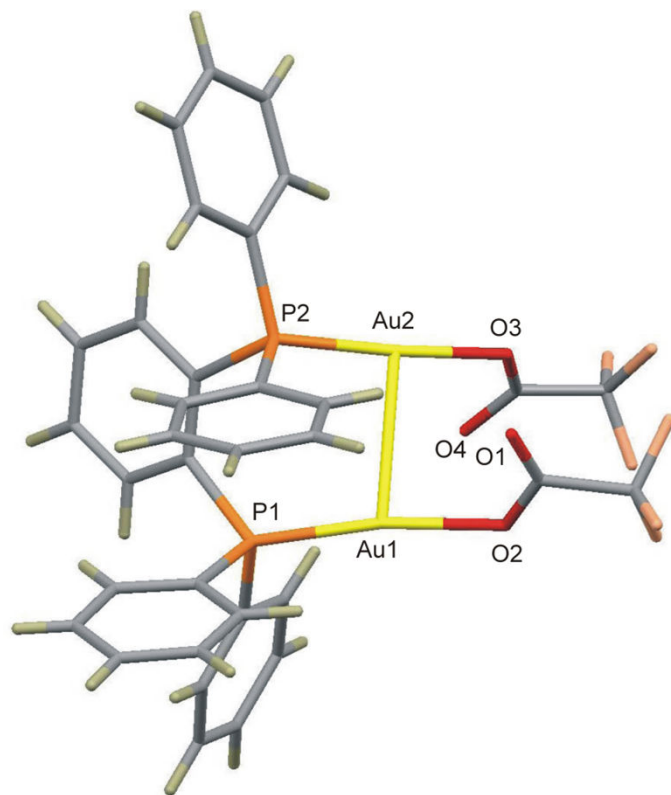
+



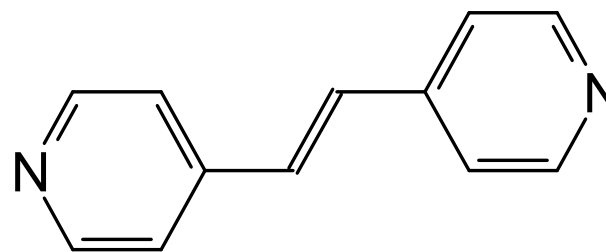
+

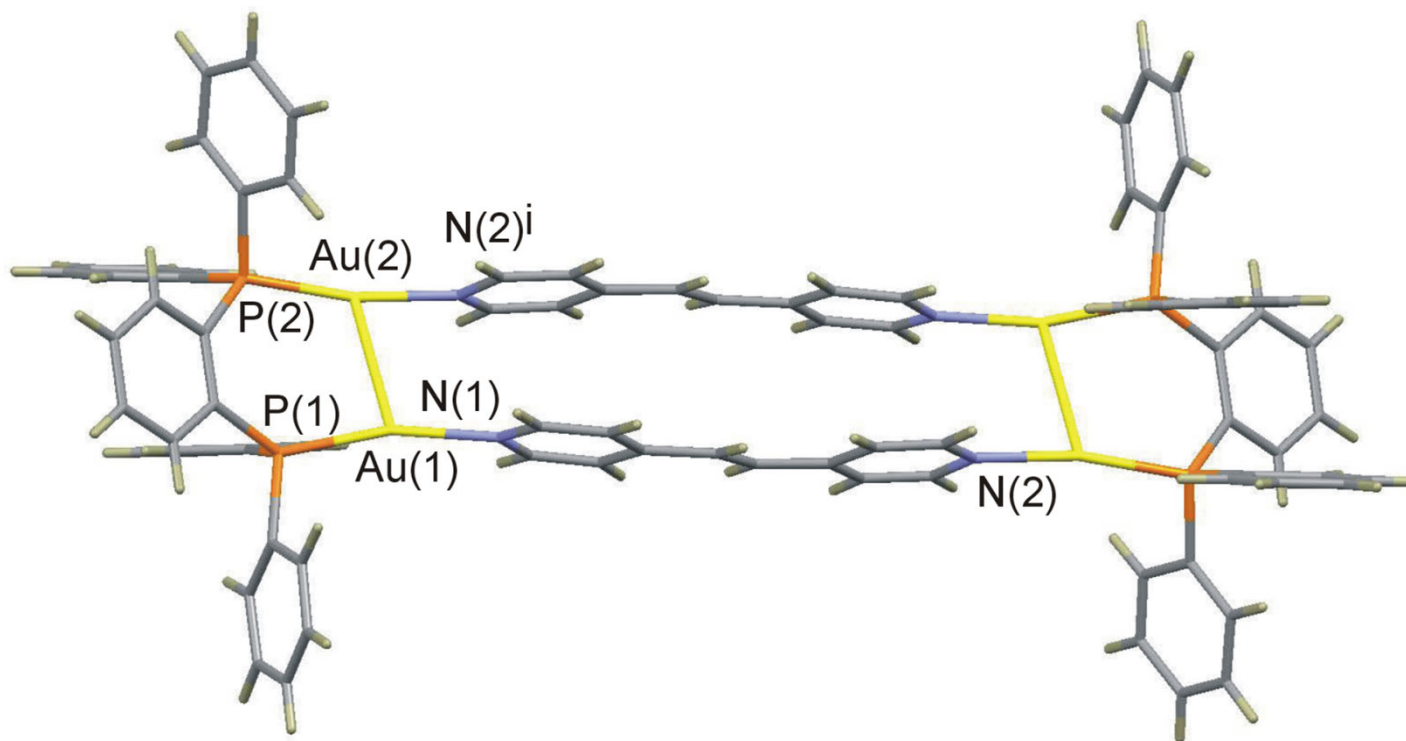


Szin-sarokelem reakciója **nitrogen-donor lineáris „összekötőelemekkel”**



+





32-tagú $[\text{Au}_4(\text{dppbz})_2(\text{bipyen})_2]^{2+}$ makrociklus

$\text{Au}\cdots\text{Au}$ 2.982(1) Å

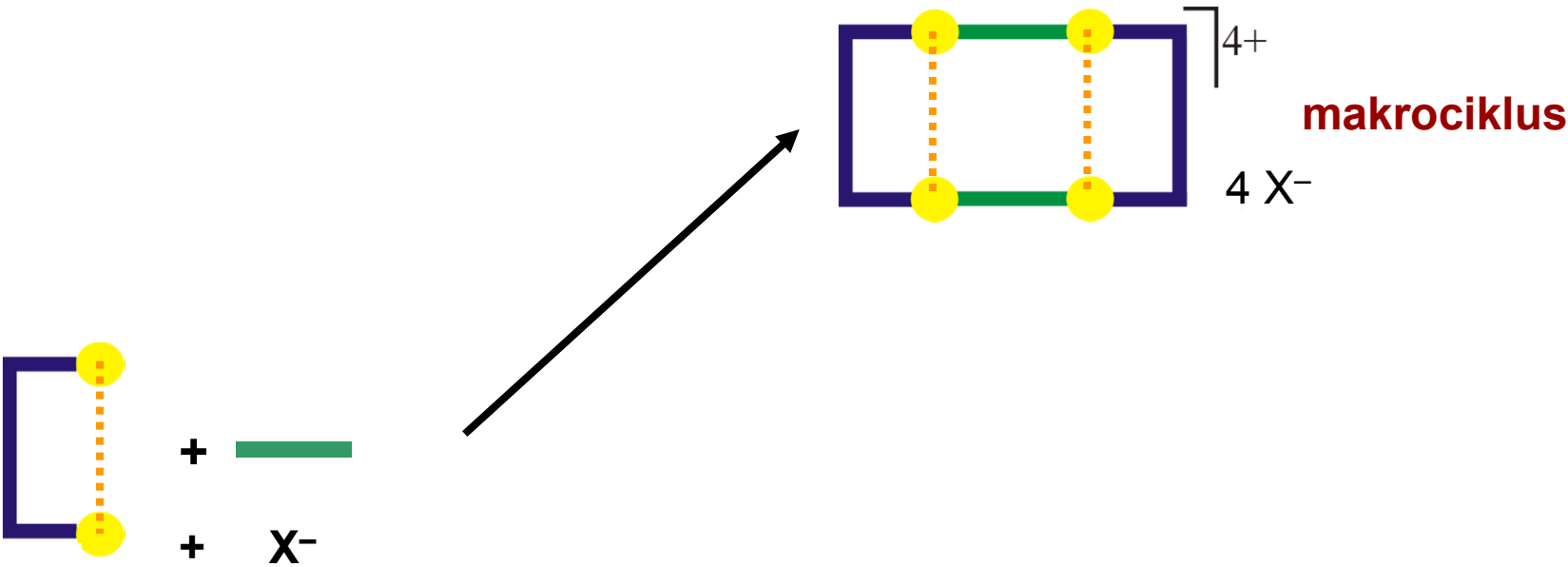
$\text{P}(1)\text{-Au}(1)\text{-N}(1)$ 163.5(1)°

$\text{P}(2)\text{-Au}(2)\text{-N}(2)^i$ 168.2(2)°

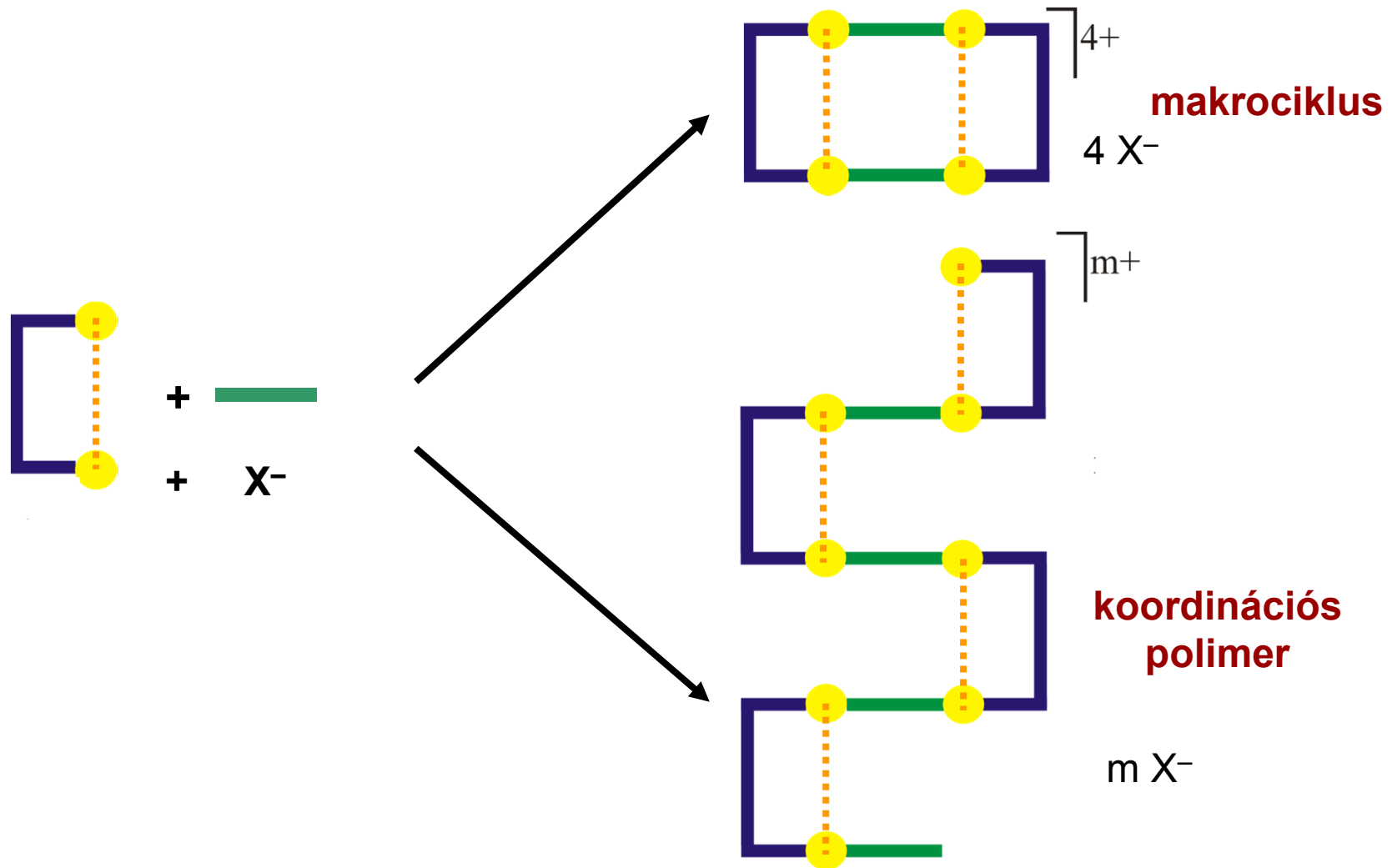
$i = -x, -y, 1-z$



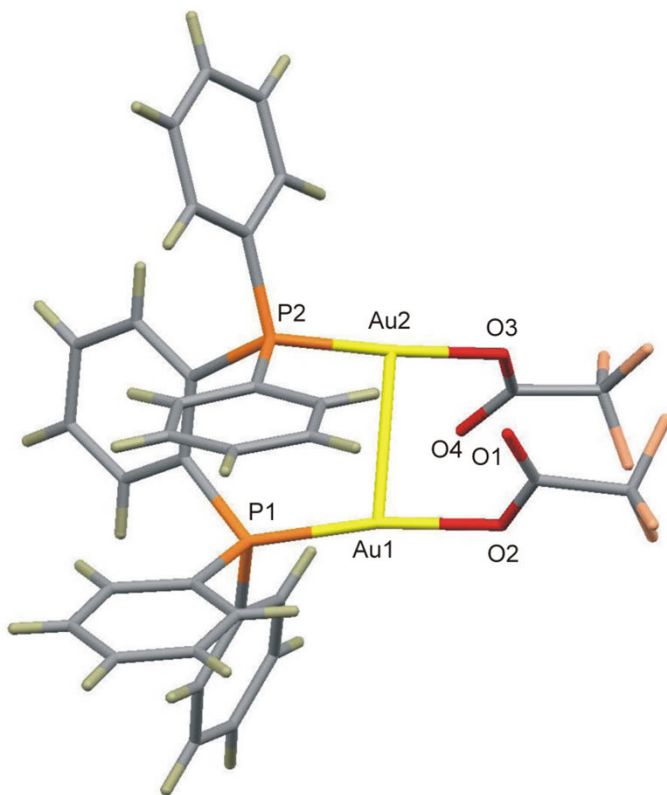
Szin-sarokelem reakciója lineáris kétfogú N-donor ligandumokkal



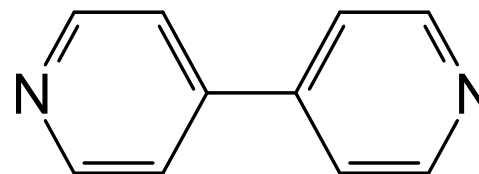
Syn-sarokelem reakciója lineáris kétfogú N-donor ligandumokkal



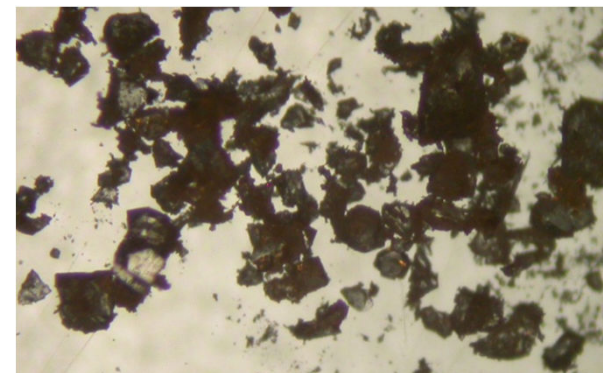
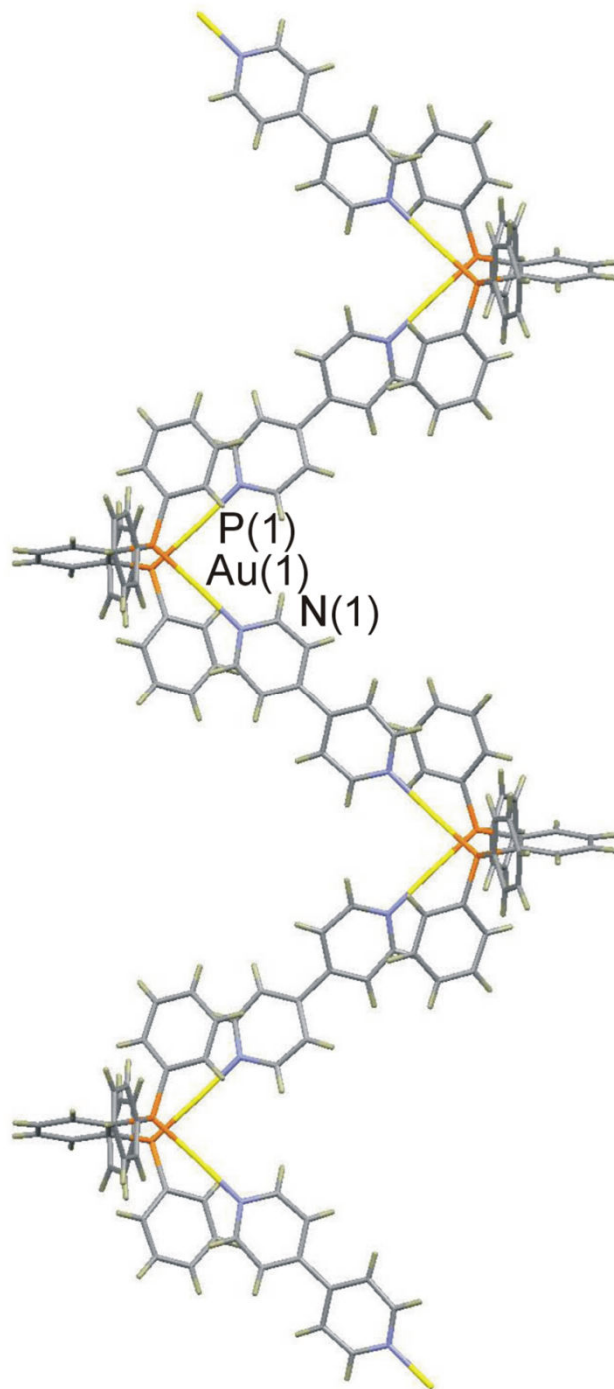
Szin-sarokelem reakciója lineáris kétfogú N-donor ligandumokkal



+



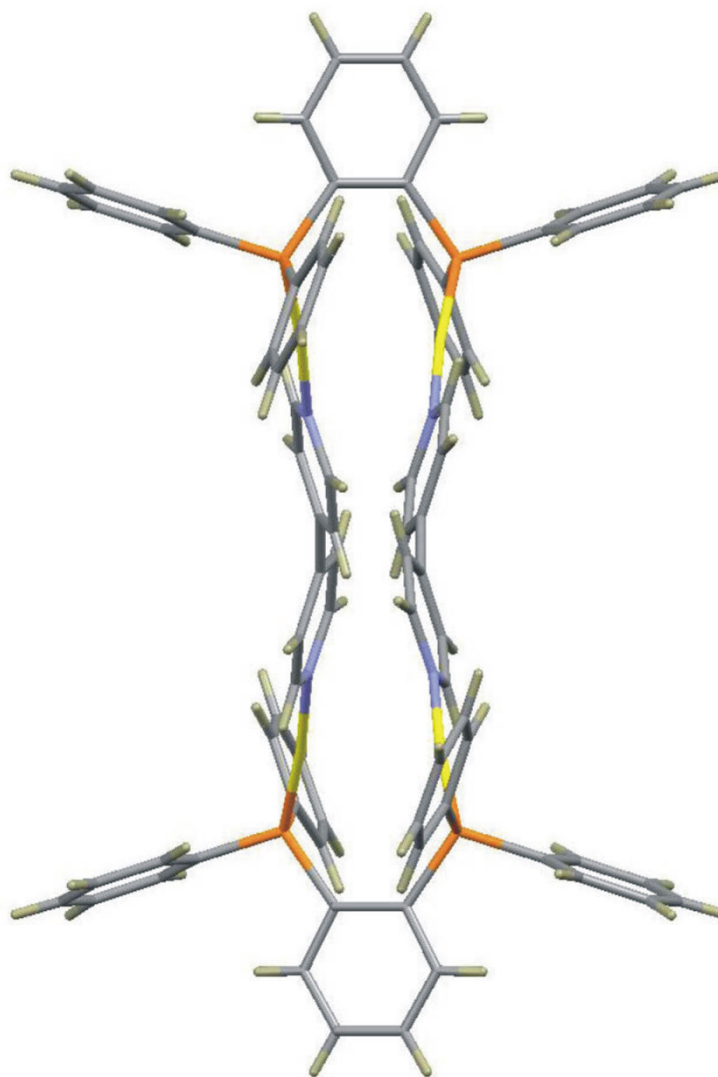
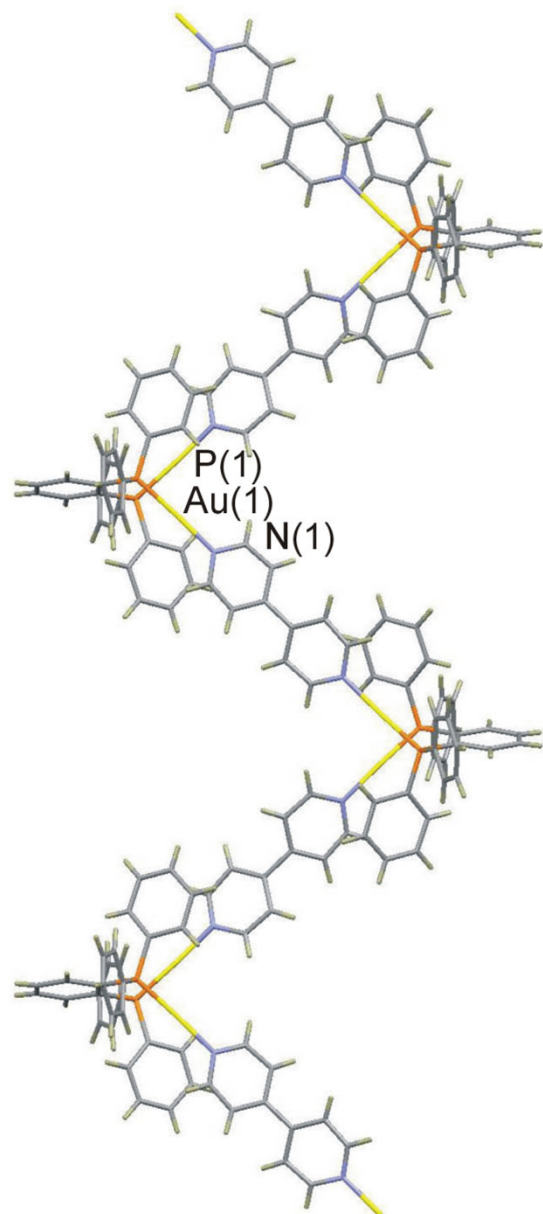
Egyedüli változtatás



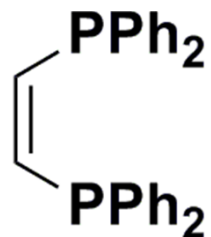
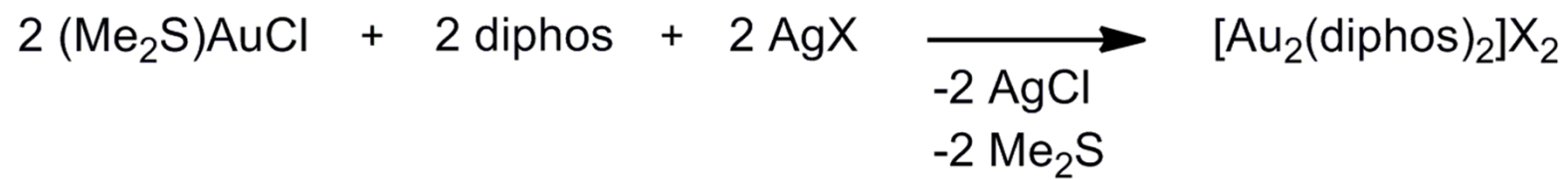
Au[⋯]Au **3.455(1) Å**

P(1)–Au(1)–N(1) **174.3(5)°**

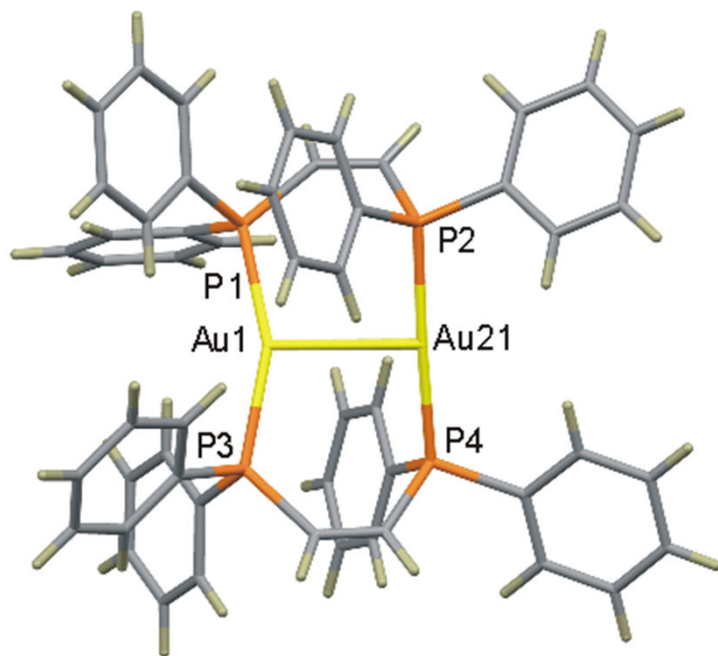
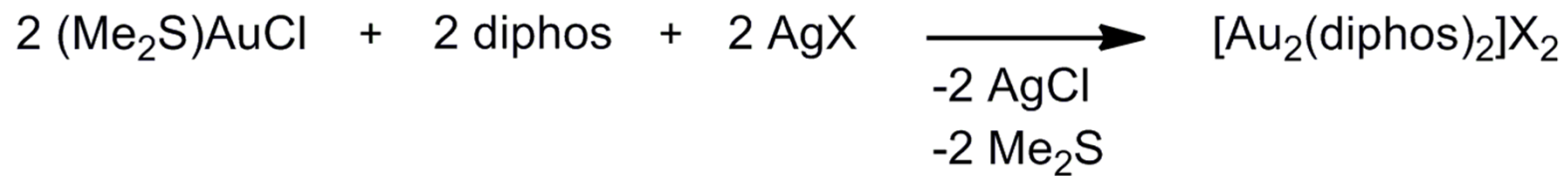
[Au₂(dppbz)(bipy)]_n²ⁿ⁺
helikális koordinációs
polimer



A. Deák, T. Tunyogi, G. Tárkányi, P. Király, G. Pálinkás, *CrystEngComm* 2007, 9, 640–643.



cisz-1,2-bisz(difenil-foszfino)-etén
cisz-dppe



Au(1)···Au(2) 2.83(1) Å

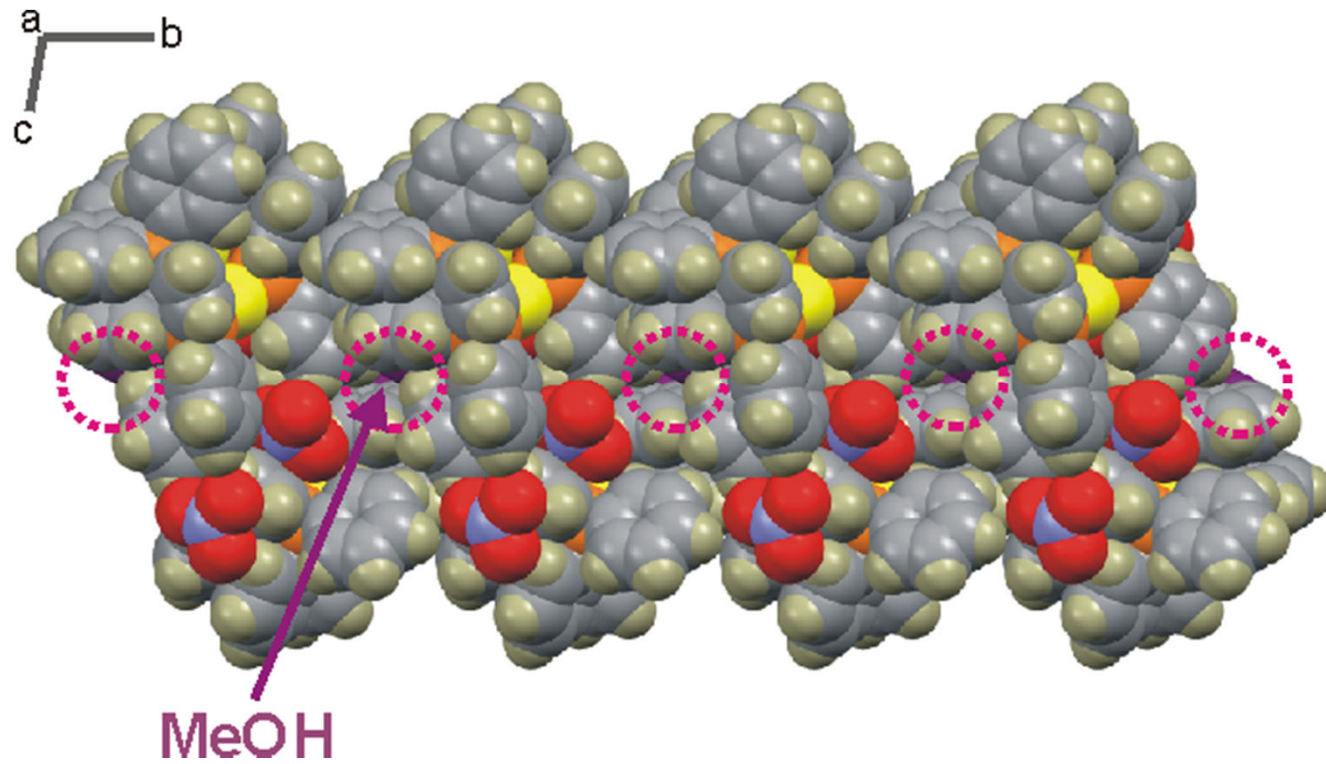
P(1)–Au(1)–P(3) 156.9(1)°

P(2)–Au(1)–P(4) 176.1(1)°

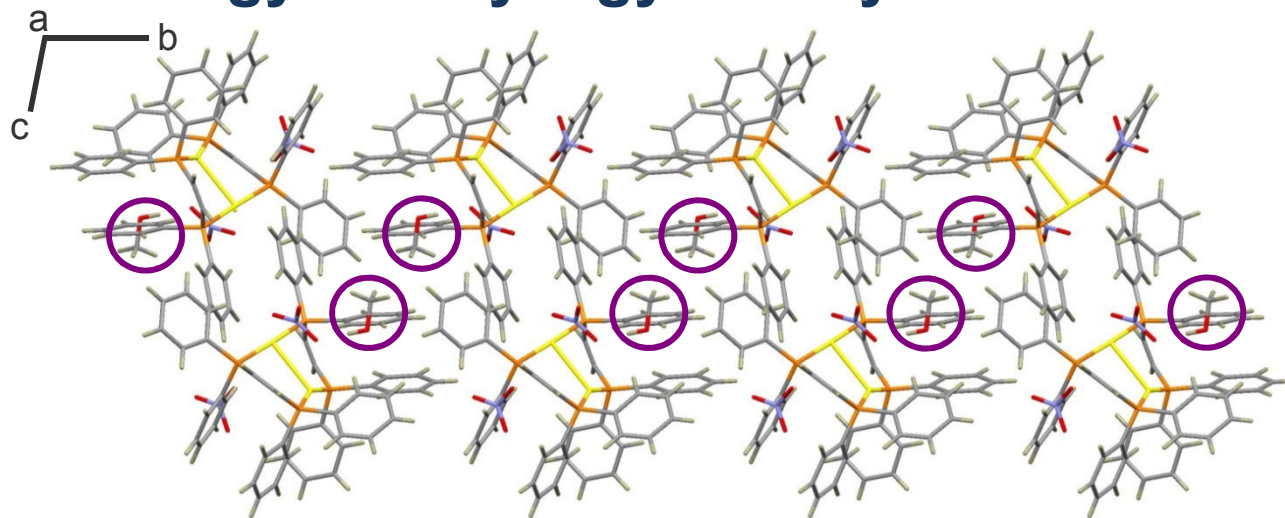


10-tagú Au₂P₄C₄ makrociklus

[Au₂(*cisz*-dppe)₂(NO₃)₂]*·*MeOH kristályrácса



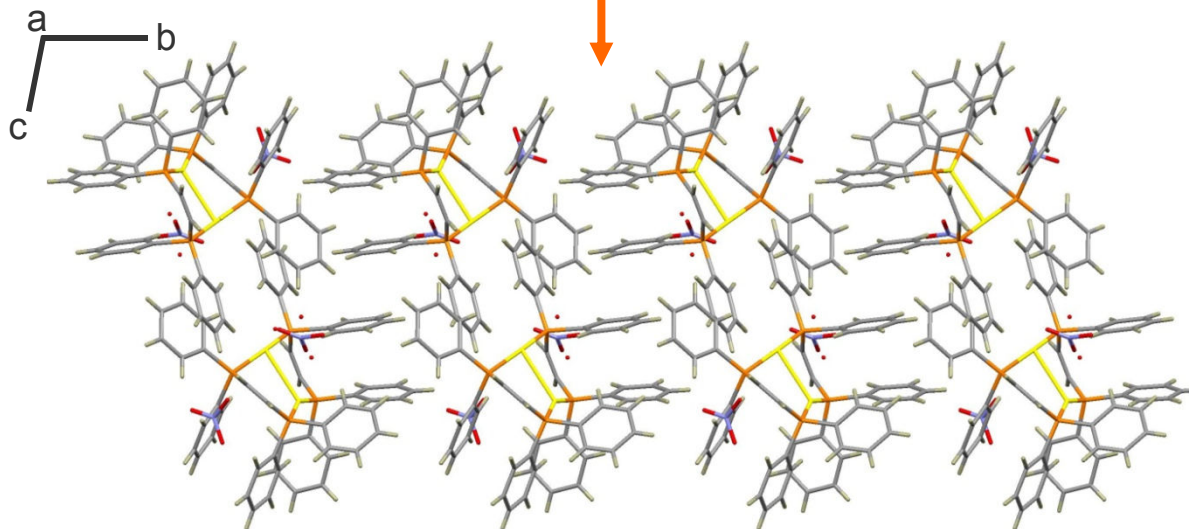
Egykristály–egykristály átalakulás



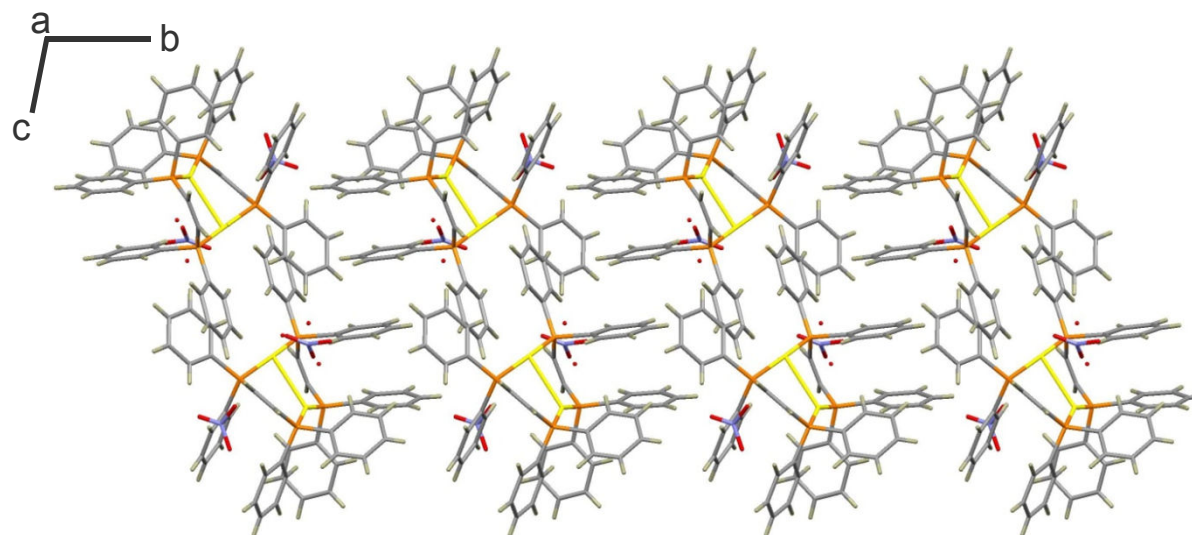
oldószervesztés

– MeOH

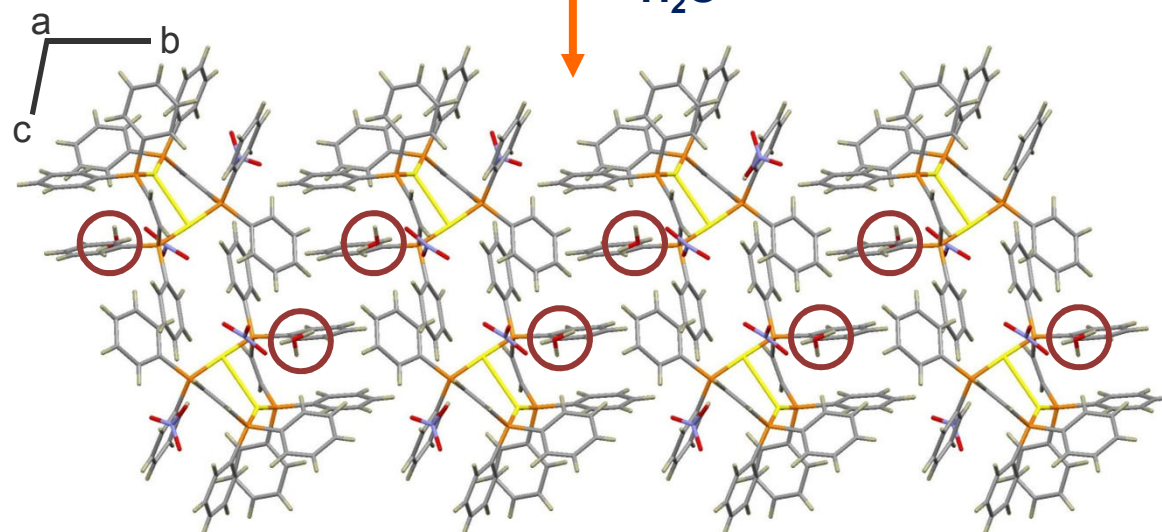
90°C, 10 mbar

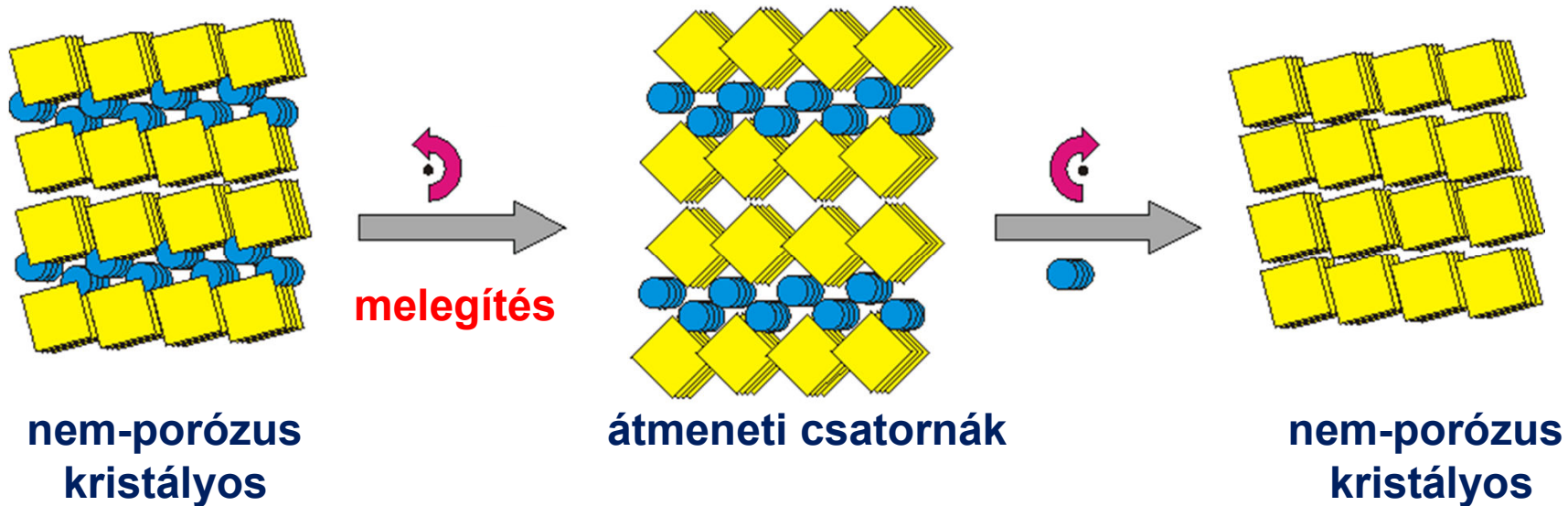


Egykristály–egykristály átalakulás



+ H₂O **vízfelvétel**



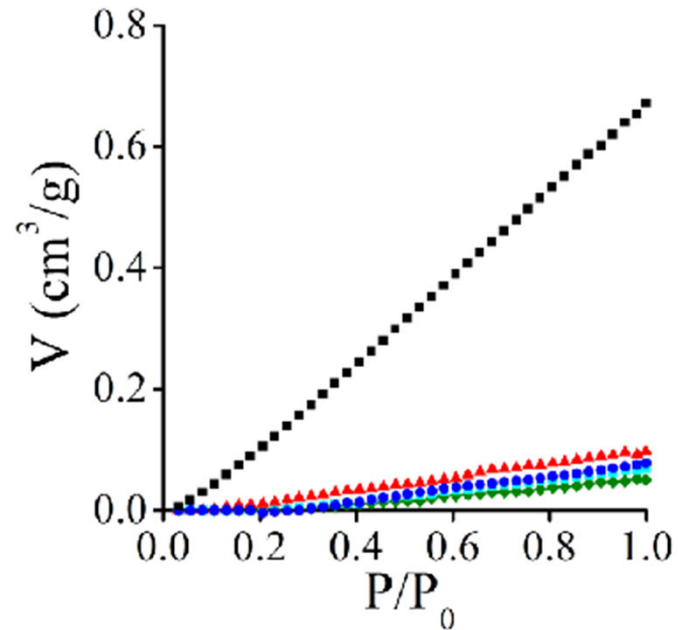


Vendégmolekulák kiengedésének magyarázata
 „dinamikus kooperativitás”

Külső hatás → **szerkezeti változás** → **hasznos tulajdonság**

Külső hatásra „válaszó” szupramolekulák előállítása

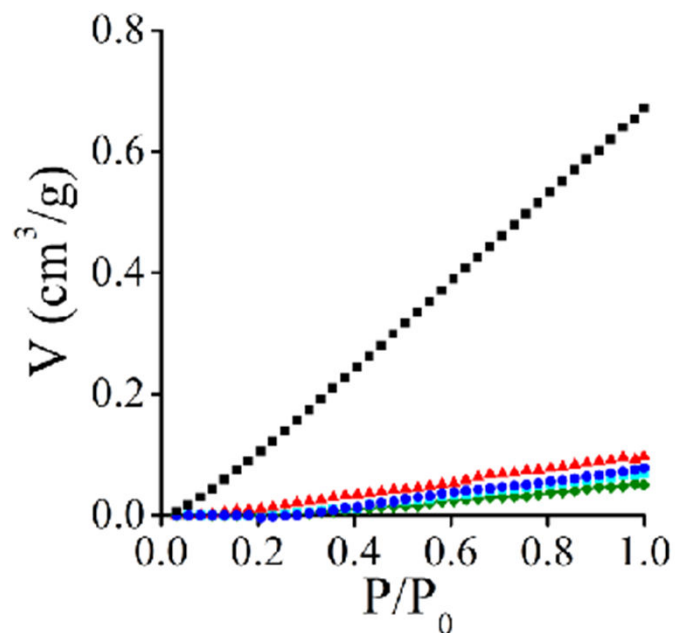
Gázadszorpciós vizsgálatok



**Az $[\text{Au}_2(\text{cis-dppe})_2](\text{NO}_3)_2$ kristályainak
gázadszorpciós izotermája**

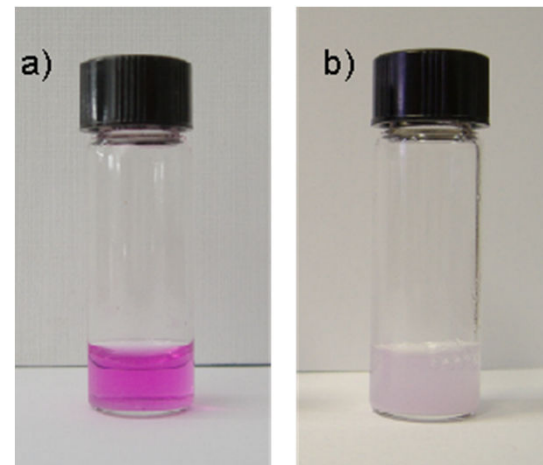
**N_2 (zöld), CO (világoskék), H_2 (piros), O_2 (kék) és
 CO_2 (fekete)**

Gázadszorpciós vizsgálatok



Az $[\text{Au}_2(\text{cisz-dppe})_2](\text{NO}_3)_2$ kristályainak gázadszorpciós izotermája

N_2 (zöld), CO (világoskék), H_2 (piros), O_2 (kék) és CO_2 (fekete)



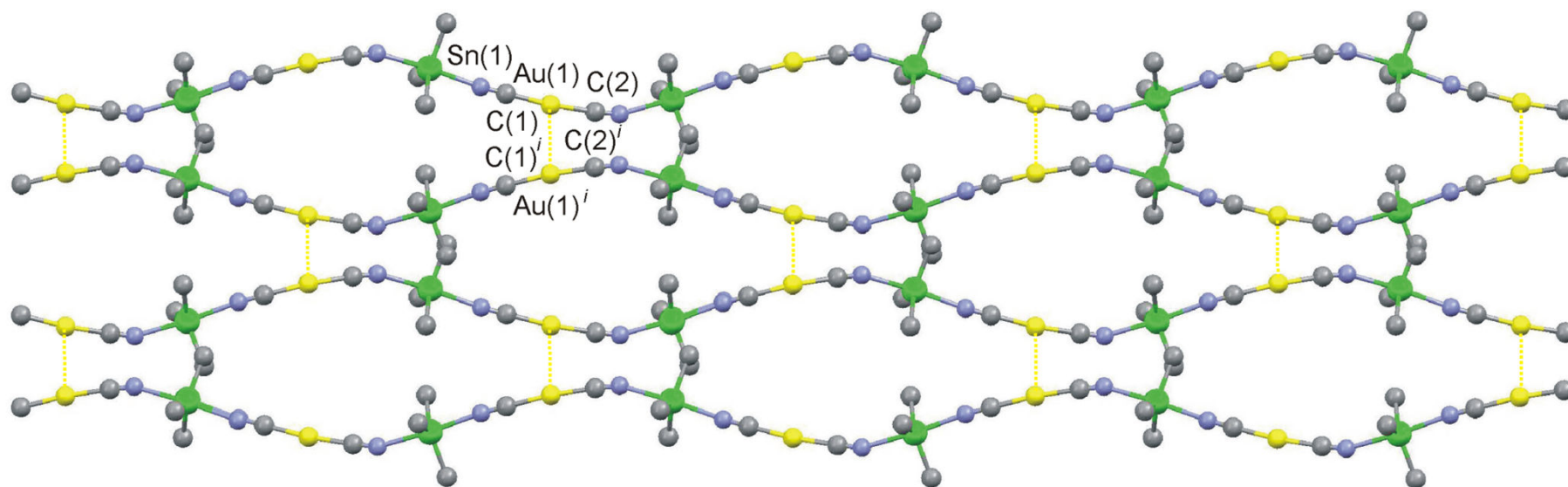
Fenolftaleines NaOH (0.1 M) oldatban $[\text{Au}_2(\text{cisz-dppe})_2](\text{NO}_3)_2$ kristályok

a) CO_2 nélkül

b) CO_2 gázzal telítve

**A. Deák, T. Tunyogi, Z. Károly, Sz. Klébert, G. Pálincás,
J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 13627–13629.**

Dicianoaurát(I)-tartalmú organoóón(IV)-koordinációs polimerek



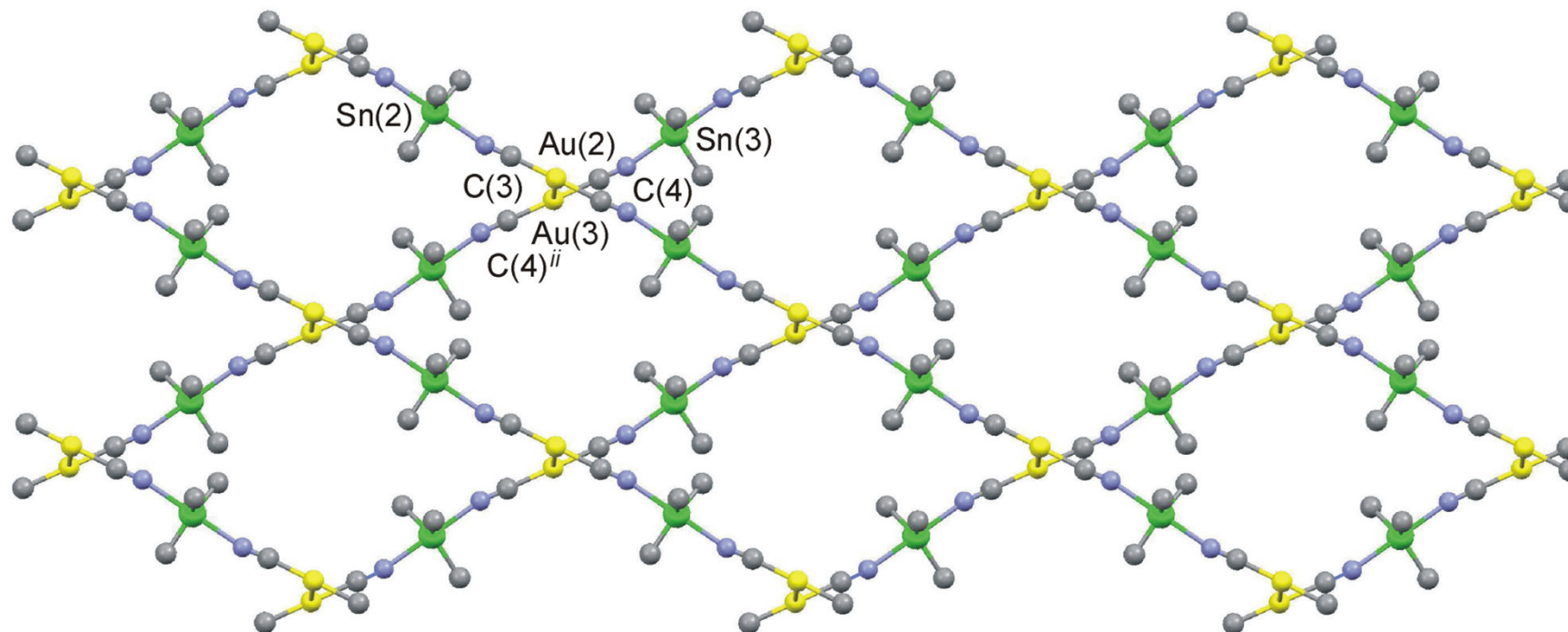
zegzugos $\{\text{Me}_3\text{Sn}-\text{NC}-\text{Au}-\text{CN}\}_n$ láncok

$\text{Au}(1) \cdots \text{Au}(1)^i$ 3.42(1) Å

$\text{C}(1)-\text{Au}(1)-\text{C}(2)$ 174.0(1)°

$i = 1-x, 1-y, z$

Me₃Sn[Au(CN)₂]

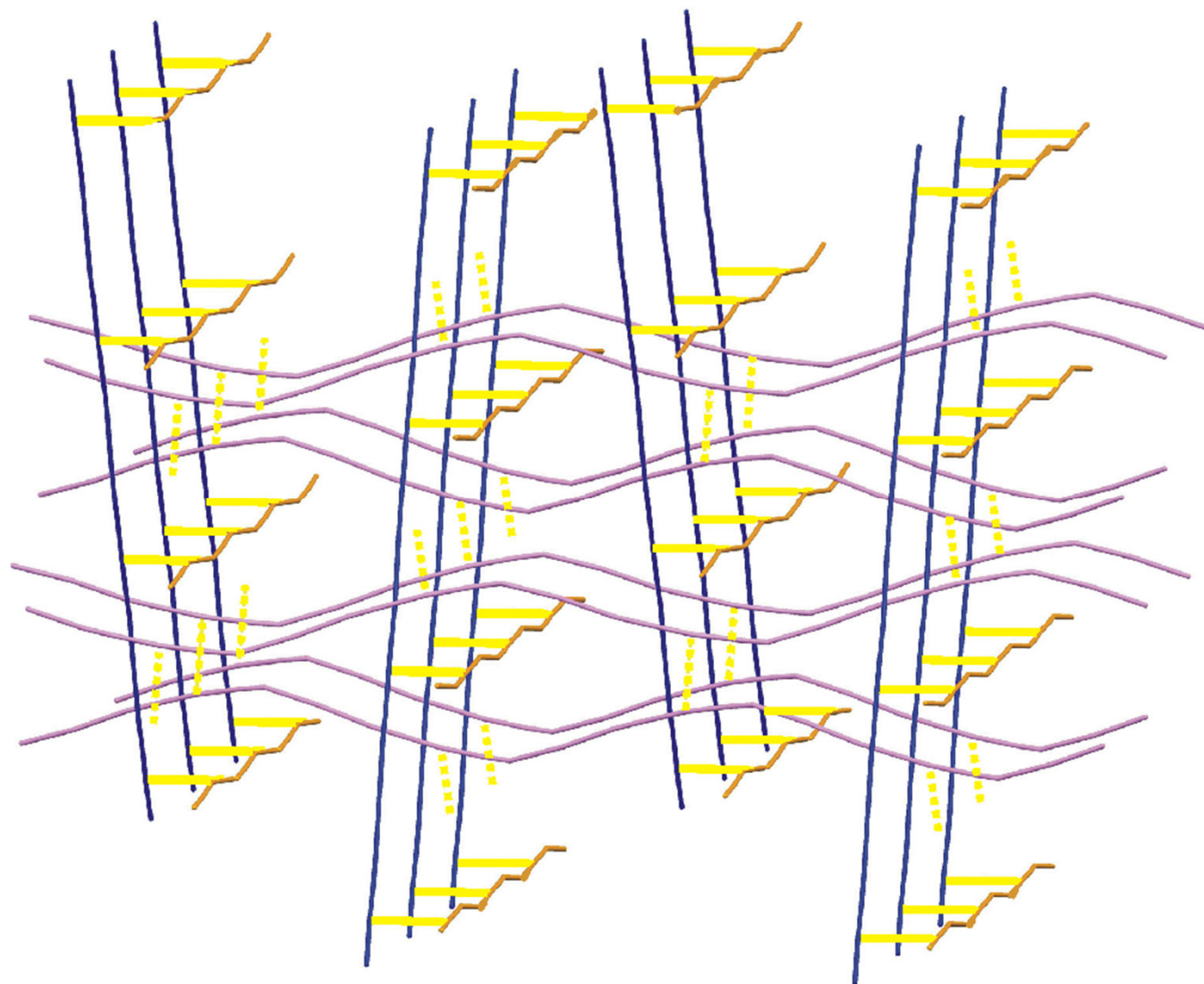


lineáris {Me₃Sn–NC–Au–CN}_n láncok

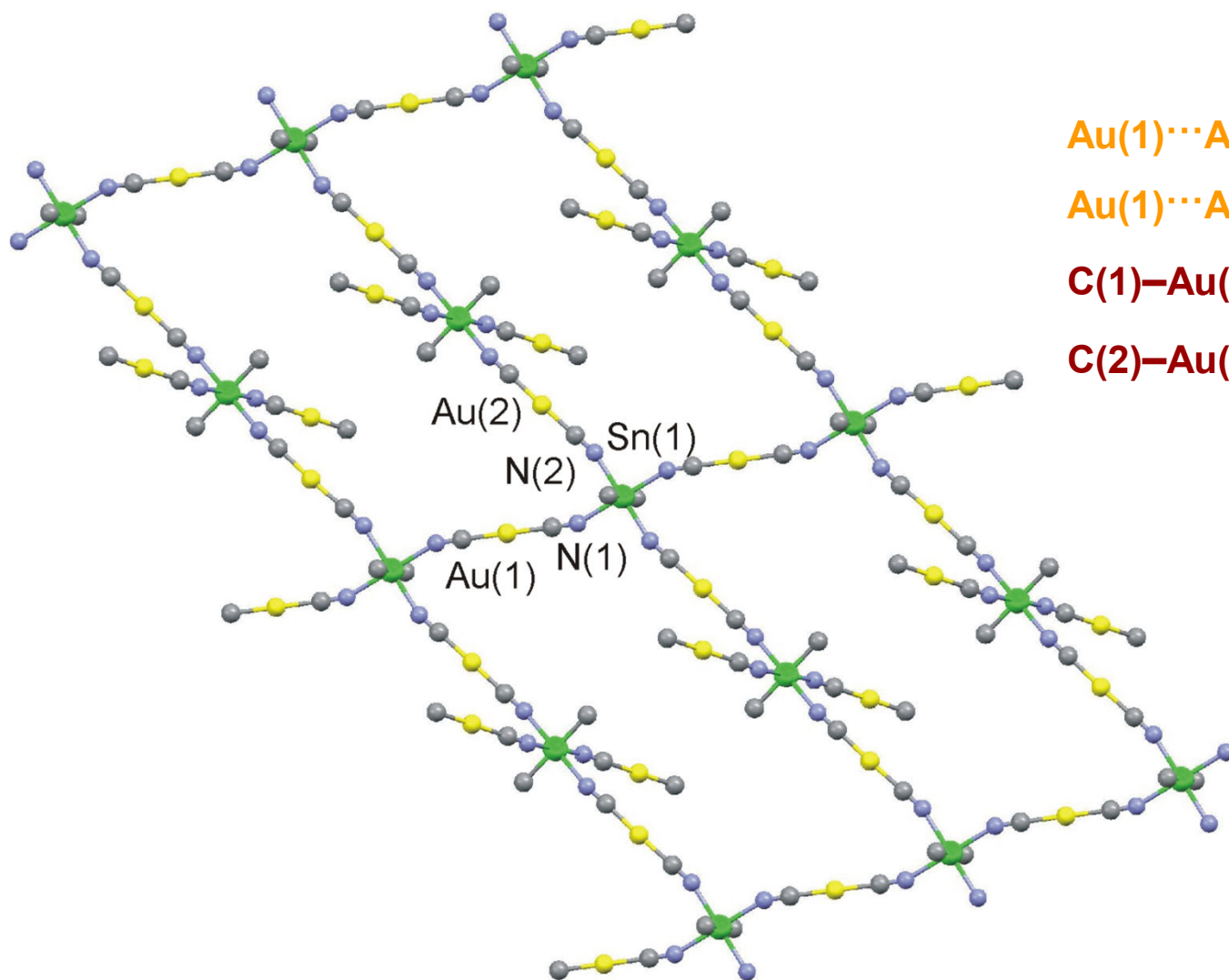
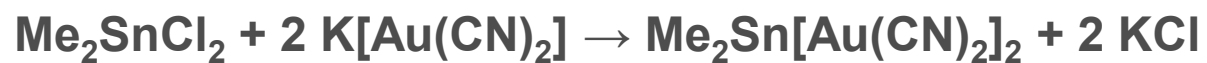
Au(2)⋯Au(3) 3.12(1) Å

C(4)–Au(3)–C(4)ⁱⁱ 177.2(1)°

ii = 3/2 – *x*, 1/2 – *y*, *z*



Me₂Sn[Au(CN)₂]₂



Au(1)⋯Au(1)ⁱ 3.29(1) Å

Au(1)⋯Au(2)ⁱ 3.45(2) Å

C(1)–Au(1)–C(1)ⁱⁱ 180.0°

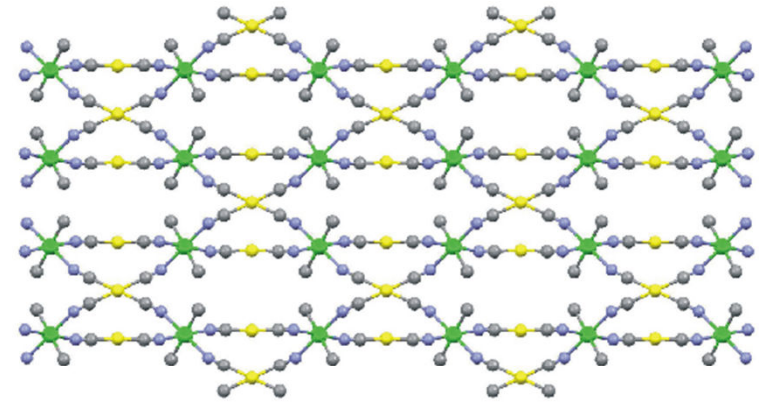
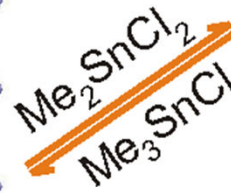
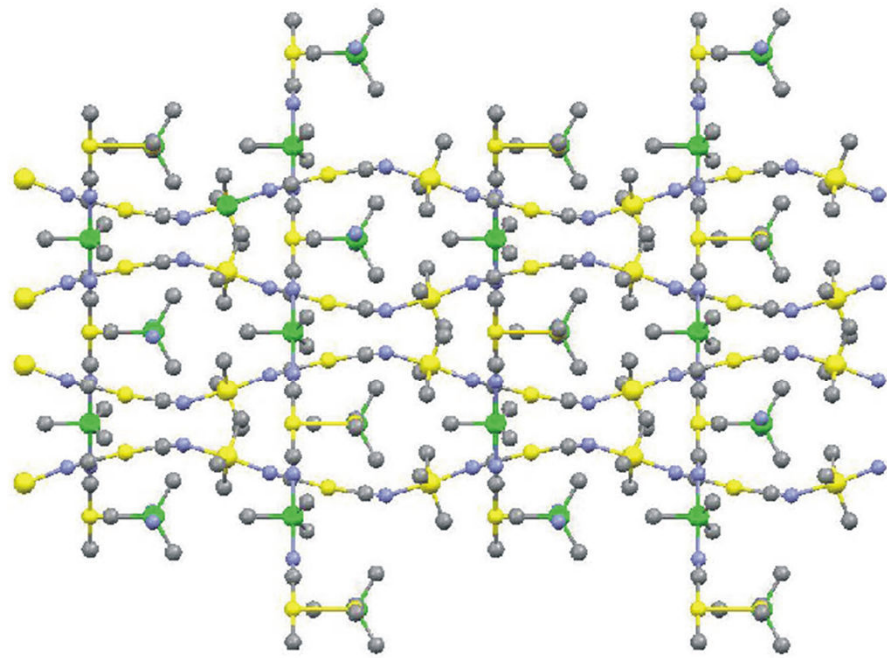
C(2)–Au(2)–C(2)ⁱⁱⁱ 177.0(1)°

$i = -x, y, \frac{1}{2} - z$

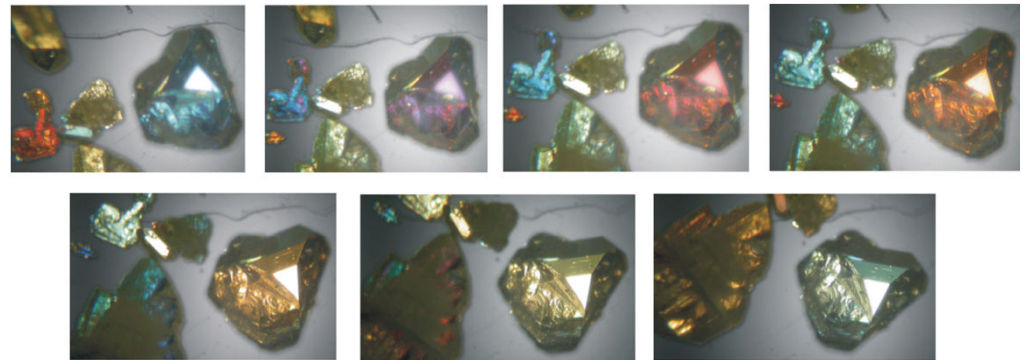
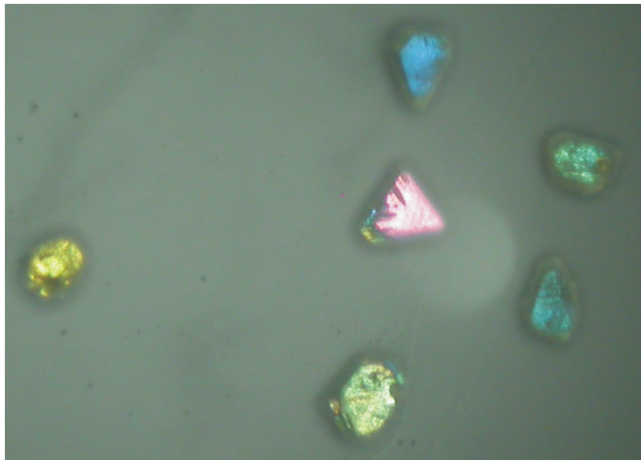
$ii = -x, y, -\frac{1}{2} - z$

$iii = -x, -y, 1 - z$

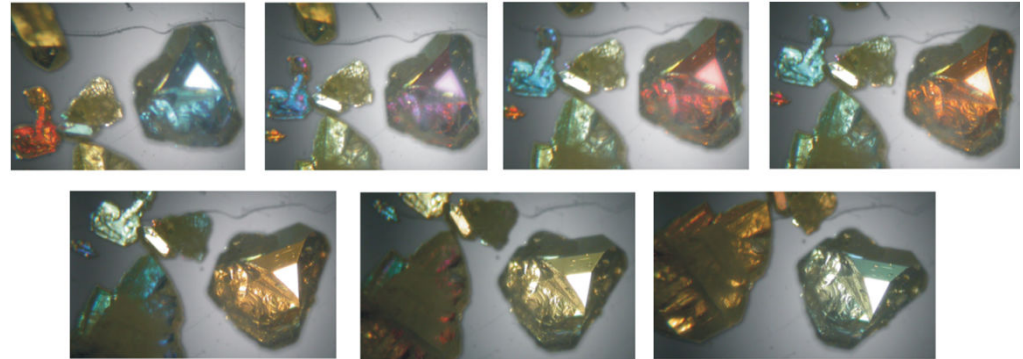
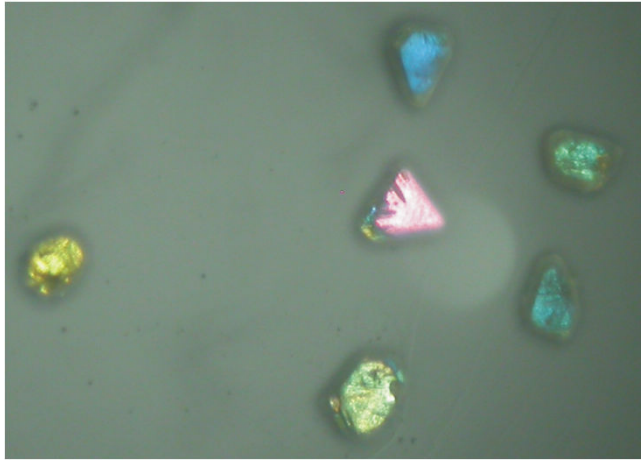
Ioncsere reakciók



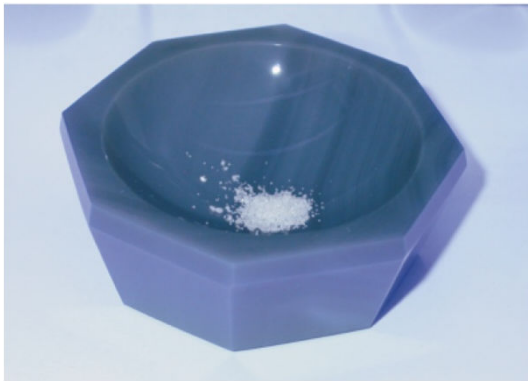
Pleokrómizmus



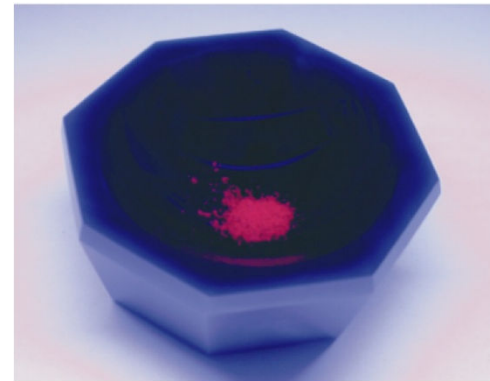
Pleokrómizmus



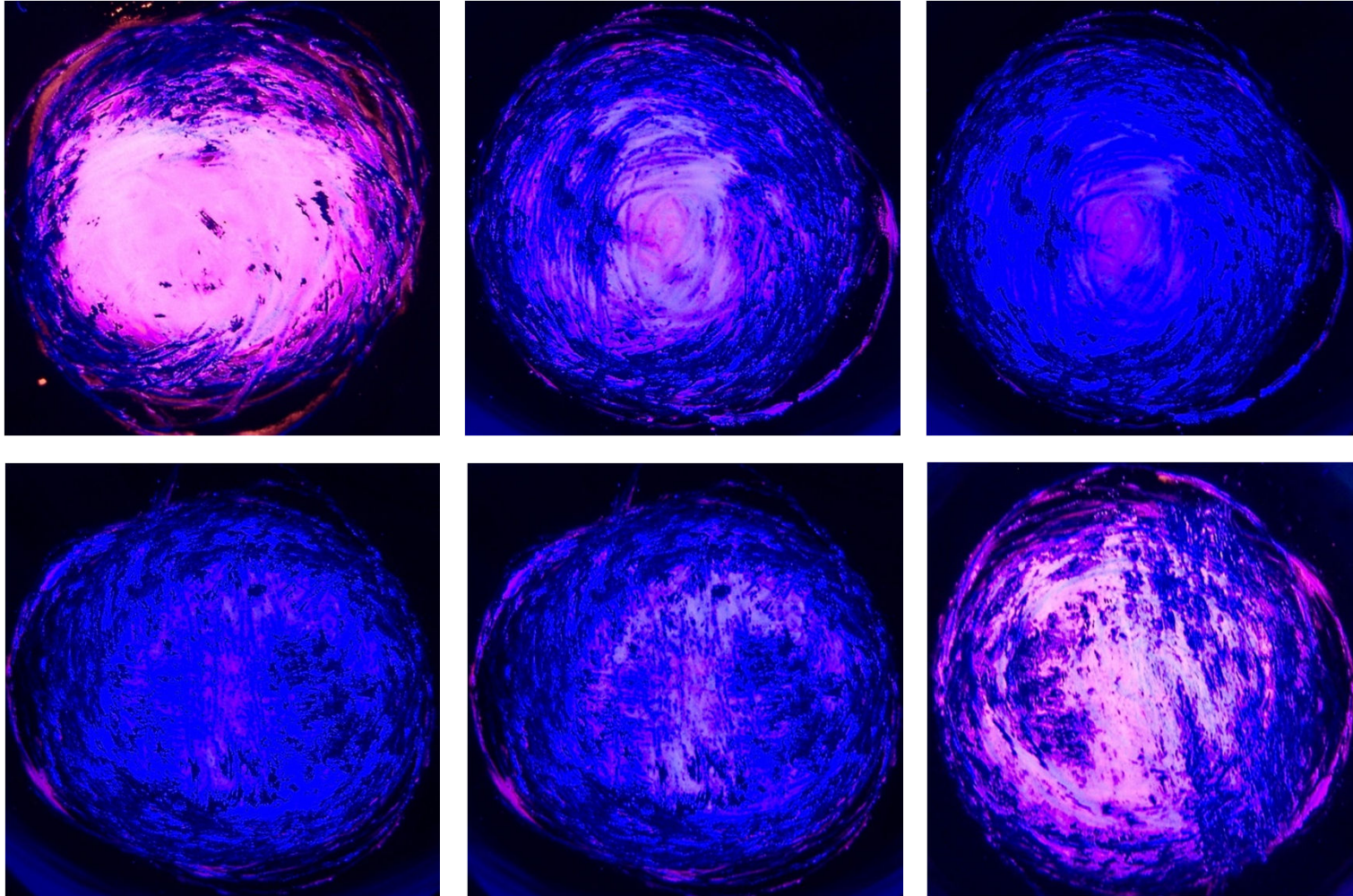
Lumineszcencia



254 nm
→

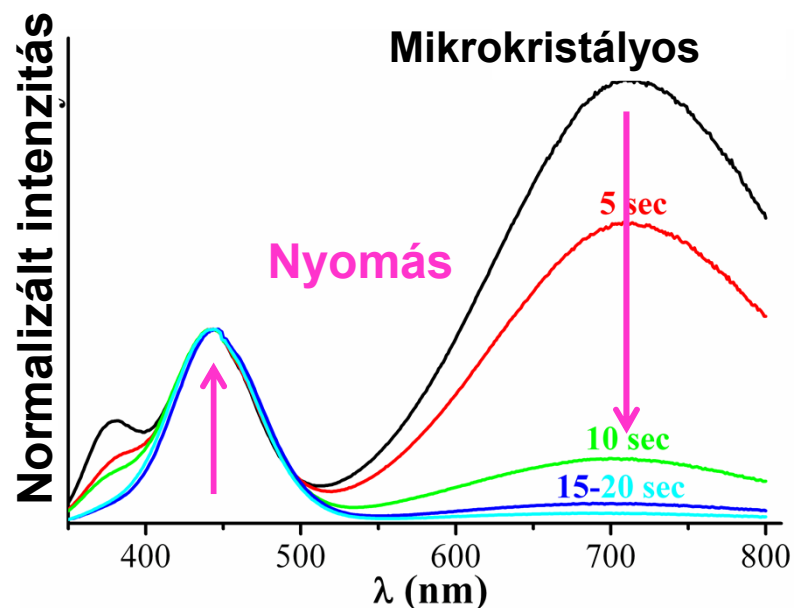


A. Deák, T. Tunyogi, G. Pálinkás, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 2815–2817.



Mechanokróm lumineszcencia

Mechanokróm lumineszcencia



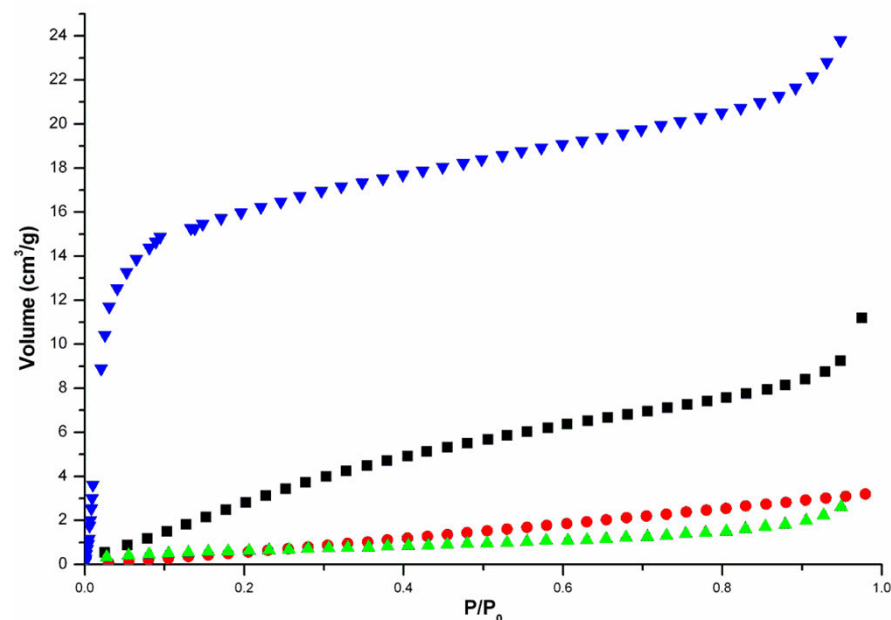
$\lambda_{\text{excit}} = 320 \text{ nm};$

$\lambda_{\text{em}} = 442 \text{ és } 720 \text{ nm}; 380 \text{ nm váll}$

$\lambda_{\text{em}} = 444 \text{ nm}$



Gázmegkötés



Gázaszorpciós izoterma

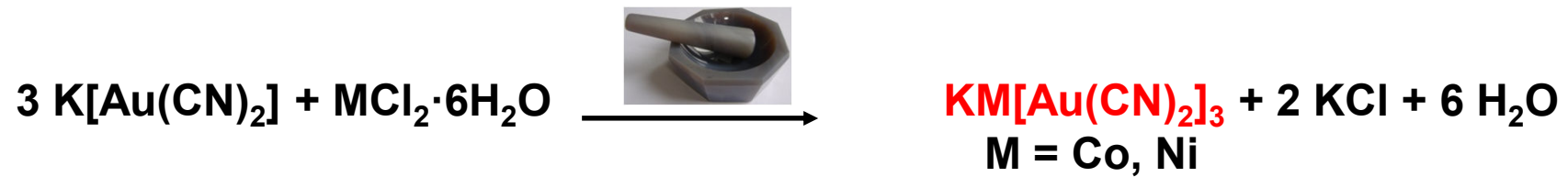
N₂ (zöld), CO (fekete), H₂ (piros),

O₂ (kék) 77K-en

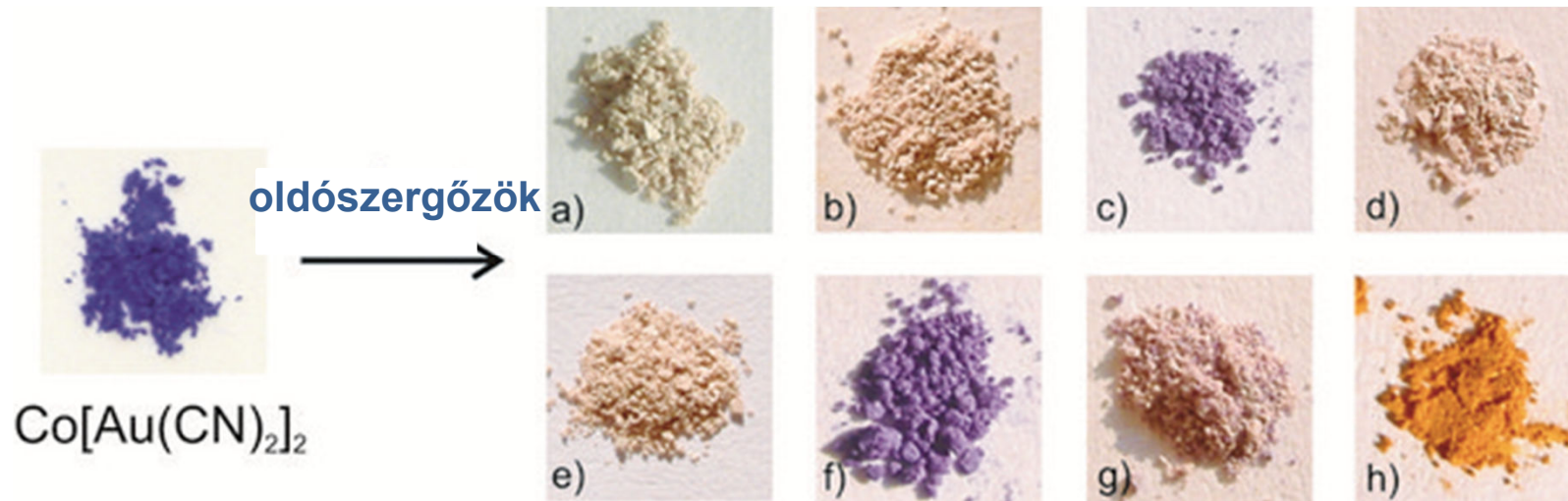


A. Deák, T. Tunyogi, Cs. Jobbágy, Z. Károly, P. Baranyai, G. Pálinkás
Gold Bulletin 2012, 45, 35–41.

Oldószermentes szilárdfázisú reakciók



Vapokrómizmus



H_2O (a), MeOH (b), EtOH (c), DMF (d), DMSO (e), THF (f), py (g) és NH_3 (h)

Cs. Jobbágy, T. Tunyogi, G. Pálinkás, A. Deák
Inorg. Chem. 2011, 50, 7301–7308.

„Álmokban és szeretetben semmi sem lehetetlen”

Arany János

Köszönet

Pálinkás Gábor

Jobbágy Csaba, Molnár Miklós

Szépvölgyi János

Baranyai Péter, Károly Zoltán

Keserű György Miklós

OTKA K 68498

Lendület 2012