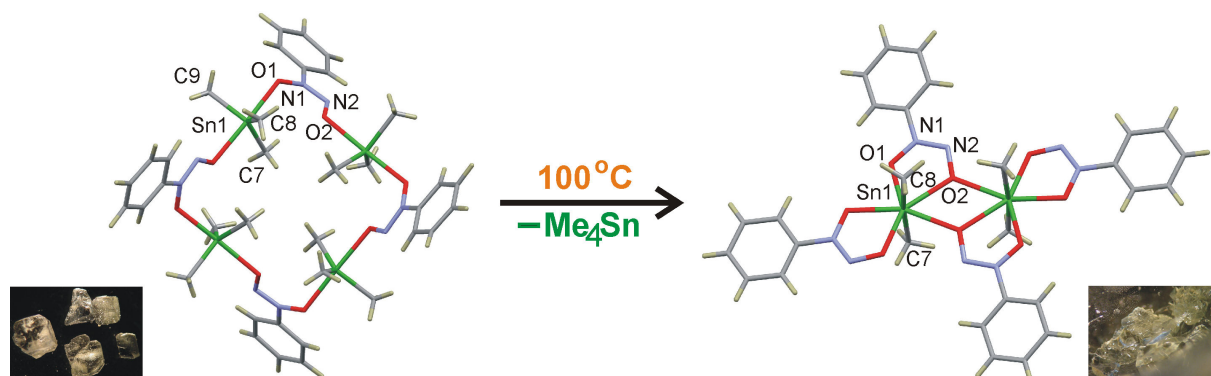


## Zárójelentés

### 1. Bevezetés

A pályázat alapját az a felismerés jelentette, hogy a  $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{cupf})]_4$  tetramer *kristályai* metil-vándorlással végbemenő termikusan indukált diszmutációban  $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{cupf})_2]_2$  dimer kristályokká és illékony  $\text{Me}_4\text{Sn}$ -á alakulnak.<sup>1</sup>



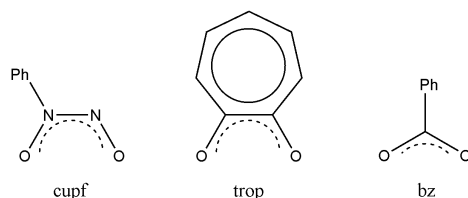
1. ábra – A  $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{cupf})]_4$  tetramer metil-vándorlással járó diszmutációs átalakulása az olvadékból kikristályosodó  $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{cupf})_2]_2$  dimerré.

Előző vizsgálatainkból tudtuk, hogy koordinálódó oldószerekben (DMSO, piridin, metanol) a trimetilón(IV)-komplexek diszmutációval a megfelelő dimetilón(IV)-származékká és tetrametilónná bomlanak.<sup>2</sup> Megállapítottuk, hogy a  $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{cupf})]_4$  tetramer metanolban metil-vándorlással végbemenő diszmutációs átalakulása másodrendű kinetikát követ ( $2\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$ ) és a folyamat  $k$  sebességi állandója  $1.43 \times 10^{-5} \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .<sup>1</sup>

Feltételeztem, hogy hasonló *diszmutációs kristály-olvadék-kristály* átalakulások más trimetilón(IV)-komplexeknél is végrehajthatók. Célul tűztem ki új trimetilón(IV)-komplexelek előállítását, szerkezeti jellemzésüket, a diszmutációs metil-vándorlás vizsgálatát és a reakciók szerkezeti alapokon nyugvó osztályozását.

2. *Triorganoón(IV)-vegyületek szintézise, kristályosítása és egykristálydiffrakciós szerkezetfelfedezése. A triorganoón(IV)-vegyületek termikusan indukált szilárd és olvadékfázisú csoport-vándorlással járó diszmutációjának vizsgálata.*

A komplexkémiában gyakran használt tropolonát ( $\text{trop}$ )<sup>3</sup> és benzoát ( $\text{bz}$ )<sup>4</sup> ligandumok (1. séma) diorganoón(IV)- és monoorganoón(IV)-származékai ismertek voltak a szakirodalomban, a trimetilón(IV)-komplexekek azonban nem.



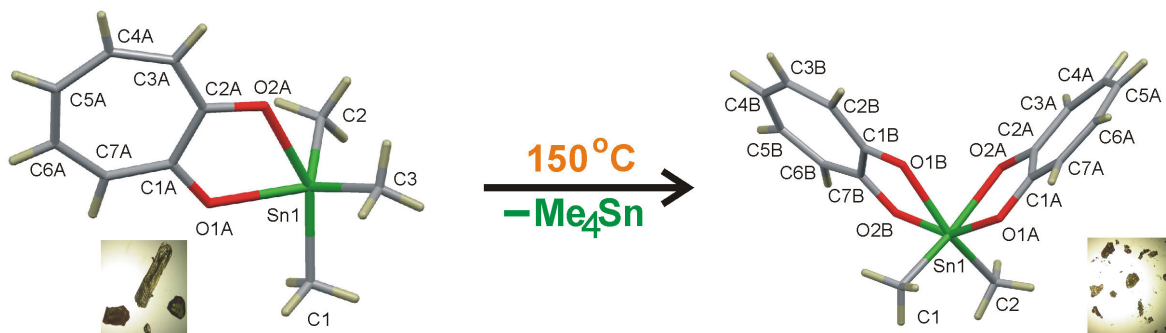
1. séma – Alkalmazott *O,O*-donor ligandumok

Előző vizsgálatainkból tudtuk, hogy oxigén- és nitrogén-donor koordináló oldószerekben a trimetilón(IV)-komplexekek átalakulnak a megfelelő dimetilón(IV)-származékká és tetrametilónná.<sup>2</sup> Ez azt jelenti, hogy a szintézishez és/vagy az átkristályosításhoz alkalmazott oldószert fokozott körültekintéssel kell megválasztani, ellenkező esetben a trimetilón(IV)-származék izolálása a

diszmutációs átalakulás miatt nem lesz lehetséges. Mindezek alapján azt valószínűsítettem, hogy a tropolonát és benzoát ligandumok trimetilón(IV)-származékait a metil-vándorlással végbemenő diszmutációs bomlás miatt nem tudták előállítani.

Megfelelően megválasztott oldószerben (H<sub>2</sub>O) sikerült előállítanom a szobahőmérsékleten viaszos állagú trimetilón(IV)-tropolonátot, Me<sub>3</sub>Sn(trop).<sup>5</sup> Hűtőszekrényben tárolt *n*-hexán oldatban pár nap alatt megjelentek a komplex egykristályai. A Me<sub>3</sub>Sn(trop) fokozott diszmutációs reaktivitása miatt az egykristálydiffrakciós szerkezetmeghatározást alacsony hőmérsékleten (–180 °C) végeztem. Megállapítottam, hogy a Me<sub>3</sub>Sn(trop) komplexben az ón erősen torzult trigonális-bipiramisos környezetben van. A kelátként koordinálódó tropolonáto anion egy oxigén atomja a koordinációs poliéder egyik axiális, a másik pedig az egyik ekvatoriális helyzetét foglalja el. Az így létrejött ötatomos SnO<sub>2</sub>C<sub>2</sub> gyűrűben az O–Sn–O kötőszög 69.8(1)° és az Sn–O kötéstávolságok egymástól 0.191(2) Å-al különböznek. A trimetilón(IV)-tropolonátot szilárd <sup>119</sup>Sn-MAS NMR spektroszkópiával meghatározott kémiai eltolódása 60.6 ppm.

A termikusan indukált szilárd és olvadákfázisú metil-vándorlással végbemenő diszmutációs átalakulás teljesebb megértése véget mindegyik triorganoón(IV)-vegyület esetében tanulmányoztuk az oldatfázisban végbemenő diszmutációs átalakulást is. A metanolban oldott Me<sub>3</sub>Sn(trop) komplex időfüggő <sup>1</sup>H-NMR spektrumsorozatából megállapítható volt, hogy a diszmutációs átalakulás másodrendű kinetikát követ a 2A → B + C általános egyenletnek megfelelően és a folyamat *k* sebességi állandója 4.31 × 10<sup>–5</sup> l·mol<sup>–1</sup>·s<sup>–1</sup>. Metanolban a Me<sub>3</sub>Sn(trop) diszmutációt szenved, így a komplexet metanolból sem előállítani sem kristályosítani nem lehet. A Me<sub>3</sub>Sn(trop) komplexet 40 és 60 °C-ra melegítettük és időfüggő <sup>1</sup>H-NMR spektrumsorozatok segítségével tanulmányoztuk a *szilárd- és olvadákfázisban* végbemenő 2Me<sub>3</sub>Sn(trop) → Me<sub>2</sub>Sn(trop)<sub>2</sub> + Me<sub>4</sub>Sn diszmutációs reakciót. Megállapítottuk, hogy az átalakulás szilárdfázisban és olvadékból közel azonos sebességgel megy végbe, és mindkét esetben gyorsabb mint híg CDCl<sub>3</sub> oldatban.



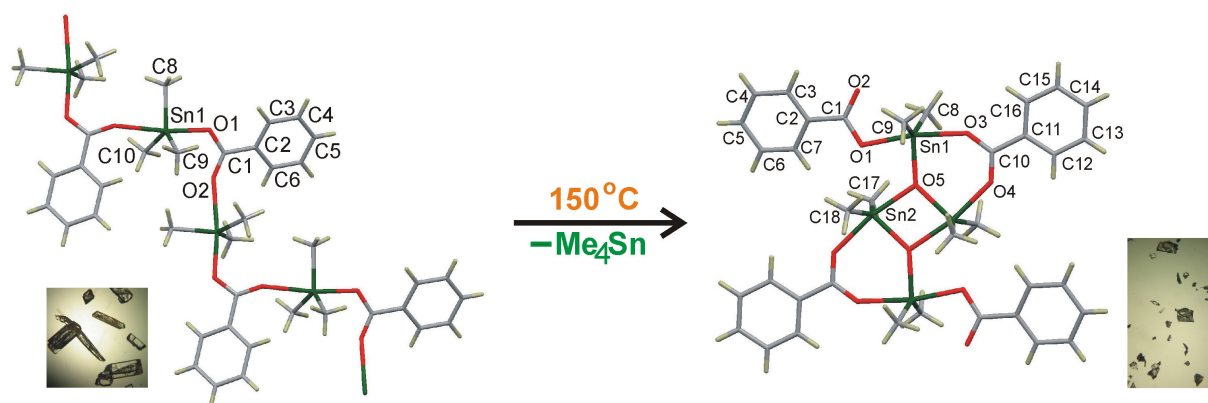
2. ábra – A Me<sub>3</sub>Sn(trop) komplex metil-vándorlással járó diszmutációs átalakulása az olvadékból kikristályosodó Me<sub>2</sub>Sn(trop)<sub>2</sub> származékká.

A Me<sub>3</sub>Sn(trop) → Me<sub>2</sub>Sn(trop)<sub>2</sub> *kristály-olvadék-kristály* átalakulás 150 °C-on 1 óra alatt végbement és a diszmutációs termék kikristályosodott az olvadékból (2. ábra). Az egykristály röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározás bebizonyította a Me<sub>2</sub>Sn(trop)<sub>2</sub> képződését és igazolta a Me<sub>3</sub>Sn(trop) metil-vándorlással végbemenő diszmutációs bomlását. A Me<sub>2</sub>Sn(trop)<sub>2</sub> komplexben az ón *cisz*-oktaédes környezetben van, a tropolonáto anionok kelátként koordinálódnak a fémcentrumhoz.

Trimetilón(IV) klorid és ammonium benzoát metatézisével vízből sikerült előállítanom a szakirodalomból hiányzó trimetilón(IV)-benzoátot, Me<sub>3</sub>Sn(bz).<sup>6</sup> Az *n*-hexánból történt átkristályosítás során metil-vándorlással történő bomlását nem tapasztaltam. Az előállított hasábos egykristályok egyikén elvégeztem az egykristály röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározást és azt találtam, hogy a kristályrácsban a Me<sub>3</sub>Sn(bz) komplex másodlagos Sn···O kötések keresztül koordinációs polimerré szerveződik. A komplexben az ónt enyhén torzult trigonális-bipiramisos környezet veszi körül: a metil-csoportok az ekvatoriális, a benzoáto anionok oxigén atomjai axiális helyzetben vannak. A

hídhelyzetben koordinálódó benzoáto anionok egy rövid Sn–O (2.137(2) Å) és egy másodlagos Sn···O (2.564(2) Å) kötéssel kapcsolják össze a trimetilón-egységeket. A másodlagos Sn···O kötések 0.429(2) Å-al hosszabbak mint az Sn–O kötéstávolságok, ezért az Sn centrumok a láncon belül nem kollineárisak és a koordinációs polimer *S*-alakzatot vesz fel. A szomszédos Sn centrumok láncon belüli távolsága (5.24 Å) a polimer szerkezetű triorganoón(IV)-karboxilátokra jellemző  $5.19 \pm 0.21$  Å tartományba esik.

A trimetilón(IV)-benzoátot jellemeztük szilárd  $^{119}\text{Sn}$ -MAS NMR spektroszkópiával és 32.1 ppm-es kémiai eltolódást találtunk. A kristályok kloroformban történő feloldását követően a szilárd fázistól eltérő 136.5 ppm-es kémiai eltolódás volt megfigyelhető. Megállapítottuk, hogy szobahőmérsékleten kloroformban torzult tetraédes geometriájú spécieszek vannak, azaz a szilárd fázisban polimerszerkezetű trimetilón(IV)-benzoát kloroformban történő oldáskor szétesik monomer egységekké. Metanolban, mint koordinálódó oldószerben visszakapjuk a *transz*-trigonális bipiramis szerkezetnek megfelelő kémiai eltolódást (26.1 ppm), melynek oka, hogy az O-donor oldószer datív kötést létesít a koordinatív telítetlen trimetilón(IV)-benzoát monomerrel.



3. ábra – A  $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{bz})$  koordinációs polimer metil-vándorlással járó diszmutációs átalakulása az olvadékból kikristályosodó *bisz*-dibenzoáto-tetrametil-disztannoxánná  $\{[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{bz})]_2\text{O}\}_2$ .

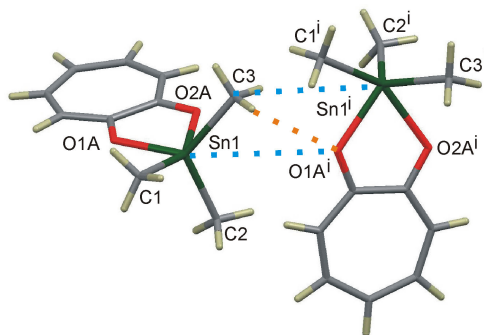
Tanulmányoztuk a  $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{bz})$  komplex melegítésre végbemenő *kristály-olvadék-kristály* átalakulást és azt találtuk, hogy 150 °C-on a diszmutáció 9 óra alatt végbement és a diszmutációs termék kikristályosodott az olvadékból (3. ábra). Az olvadékból kivált egykristályok egyikén elvégzett röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározás a diszmutációs reakciónál eddig nem megfigyelt  $\{[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{bz})]_2\text{O}\}_2$  tetraorgano-disztannoxánt azonosított. Eltérően az előzőleg tanulmányozott  $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{cupf})]_4$  tetramer és  $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{trop})$  monomer diszmutációs bomlásától, a  $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{bz})$  komplex metil-vándorlással történő diszmutációja nem ért véget a  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{bz})_2$  megjelenésekor, hanem tovább folytatódott egészen egy újfajta származéknak a  $\{[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{bz})]_2\text{O}\}_2$  képződéséig. Az egykristályröntgendiffrakciós szerkezetmeghatározásból kiderült, hogy a  $\{[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{bz})]_2\text{O}\}_2$  szupramolekula két  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{bz})_2$  és két  $\text{Me}_2\text{SnO}$  egységből épül fel, úgy hogy a központi  $[\text{Me}_2\text{SnO}]_2$  dimer sztannoxán gyűrűjének oxigén atomjai a  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{bz})_2$  ón atomjaihoz koordinálódnak, miközben a  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{bz})_2$  egységek egy-egy benzoáto anionja pedig a sztannoxán ón atomjaihoz koordinálódik. Ez azt jelenti, hogy a diszmutációs átalakulás során a  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{bz})_2$  komplex mellett dimetilón(IV)-oxidnak ( $\text{Me}_2\text{SnO}$ ) is képződnie kell ahhoz, hogy kialakulhasson a  $\{[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{bz})]_2\text{O}\}_2$  végtermék. A megolvasztott  $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{bz})$  komplex időfüggő  $^1\text{H}$ -NMR spektrumsorozatából sikerült igazolnunk, hogy a vegyület metil-vándorlással történő diszmutációja során a képződő  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{bz})_2$  komplex alakul át  $\{[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{bz})]_2\text{O}\}_2$  *bisz*-dibenzoáto-tetrametil-disztannoxánná. További vizsgálatainkból kiderült, hogy a trimetilón(IV)-benzoát diszmutációs bomlása néhány hét alatt metanolban is bekövetkezik és *bisz*-dibenzoátotetrametil-disztannoxán keletkezik. Vizsgálataink során azonosítottunk, a karboxiláto ligandum jellegéből adódóan (négytagú kelátképző szemben az öttagú kelátképző kupferonáttal és tropolonáttal) szokatlan lefutású  $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{bz}) \rightarrow \text{Me}_2\text{Sn}(\text{bz})_2 + \text{Me}_4\text{Sn} \rightarrow \{[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{bz})]_2\text{O}\}_2$  diszmutációs bomlást és megállapítottuk, hogy az átalakulást olvadékban sokkal gyorsabban megy végbe mint folyadékfázisban.

### 3. A molekula/szupramolekula/kristályszerkezetek és a diszmutációs reaktivitás közötti összefüggések feltárása, a reakciók szerkezeti alapokon nyugvó osztályozása

A termikusan indukált csoport-vándorlással végbemenő szilárdfázisú reakciók szerkezeti alapokon nyugvó osztályozásához elengedhetetlen az organoón(IV)-komplexek kristályszerkezetének a meghatározása. A trimetilón-vegyületek kristályszerkezetének tanulmányozása lehetővé teszi a szilárdfázisban végbemenő diszmutációs átalakulások megértését, azonban éppen a termikus indukció miatt a bimolekuláris reakcióban résztvevő molekulák illeszkedési motívumának a kristályrácsban belüli kijelölése (azonosítása) nem mindig lehetséges. A szakirodalom a szilárdfázisú reakciók esetében legtöbbször *topotaktikus mechanizmussal* számol.<sup>7</sup> A topotaktikus mechanizmus értelmében a reakciót a molekuláknak a kristályrácsban belüli rögzített, megfelelő orientációja idézi elő és a reakcióba lépő molekulák/atomok a kristályrácsban csak nagyon keveset kell elmozduljanak. A legújabb vizsgálatok bebizonyították,<sup>7,8</sup> hogy a szilárdfázisú reakcióknak csak egy kis része játszódik le valódi topotaktikus mechanizmussal.<sup>9</sup> A legtöbb szilárdfázisú reakció a molekulának vagy egyes részeinek az elmozdulásával jár (rotáció, transláció), miáltal az eredeti háromdimenziós kristályszerkezet összeomlik.<sup>7,8</sup> A reaktivitás előfeltételeként a molekulák a kristályrácsban viszonylag nagy távolságokra kell elmozduljanak, ha a termék molekulák alakja és mérete különbözik a kiinduló molekulákétól, így szoros illeszkedésük az eredeti kristályrácsban már nem valósulhat meg, ami maga után vonja a kristályrács összeomlását.<sup>8</sup> A termikusan indukált viszonylag magas hőmérsékleten lejátszódó szilárdfázisú diszmutációs átalakulásokban, mint majd látni fogjuk, a molekulák kisebb vagy nagyobb mértékben átrendeződnek az eredeti kristályrácsához képest, hogy így a reagáló atomok megfelelő közelségbe kerüljenek. Ez a kisebb vagy nagyobb mértékű molekuláris átrendeződés a szilárdfázisú reakciók többségében végbe kell menjen, hiszen egy „azonnali” reakciót eredményező „tökéletes” molekula-elrendeződés a folyamat átmeneti állapotának felelne meg és a kristály nem lenne izolálható.

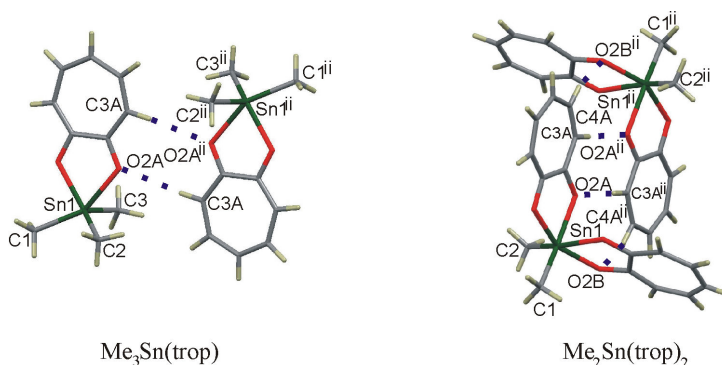
A  $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{cupf})]_4$  kristályrácsában a legrövidebb intramolekuláris  $\text{C}\cdots\text{Sn}$  távolság 4.69 Å, ezzel szemben a kristályrácsban oszlopban sorakozó szomszédos molekulák közötti legrövidebb intermolekuláris távolság 4.81 Å. Ezek a távolságok hosszabbak mint a szén és az ón (3.87 Å) illetve a metil és az ón (4.17 Å) van der Waals sugarainak az összege. Ennek értelmében a diszmutációs átalakulás topotaktikus mechanizmussal nem értelmezhető. Vizsgálataink során megállapítottuk, hogy a  $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{cupf})]_4$  diszmutációja szilárdfázisban nagyon lassú, és az átalakuláshoz először egy reaktív  $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{cupf})$  monomer képződésére van szükség. A  $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{cupf})$  monomer képződése melegítéssel könnyen előidézhető: a hőmérséklet növelésével nő a monomerek mennyisége és a  $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{cupf})]_4$  diszmutációja  $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{cupf})_2]_2$  dimerré és  $\text{Me}_4\text{Sn}$ -á az eredeti molekula- és kristályszerkezet összeomlásán keresztül valósul meg:  $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{cupf})]_4 \rightarrow 4 \text{Me}_3\text{Sn}(\text{cupf}) \rightarrow [\text{Me}_2\text{Sn}(\text{cupf})_2]_2 + 2 \text{Me}_4\text{Sn}$ . A diszmutációs átalakulás során a kiinduló  $P \bar{4}2_1/c$  tércsoport  $P \bar{1}$ -re változik és a 20-atomos  $\text{Sn}_4\text{O}_8\text{N}_8$  metallomakrociklus ötatomos  $\text{SnO}_2\text{N}_2$  kelát gyűrűkké alakul, mialatt a ligandum koordinációs módusa is megváltozik: híd  $\rightarrow$  kétfogú kelát + kétmagvú híd.

A folyadék (olvadék)- és szilárdfázisban közel azonos sebeséggel végbemenő  $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{trop}) \rightarrow \text{Me}_2\text{Sn}(\text{trop})_2 + \text{Me}_4\text{Sn}$  diszmutációs átalakulás értelmezhető topotaktikus mechanizmussal. Megállapítottam, hogy a  $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{trop})$  kristályszerkezetében fellelhető ciklikus bimolekuláris asszociátum ( $\text{C}\cdots\text{Sn}$  és  $\text{Sn}\cdots\text{O}$  távolságok 4.38 és 4.73 Å) *termikusan indukált* kis mértékű átrendeződésével lehetővé válik a metil- és a tropolonát-csoportok molekulák közötti átvitele és így  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{trop})_2$  és  $\text{Me}_4\text{Sn}$  képződése (4. ábra). Ebben a ciklikus asszociátumban a metil-hidrogének és tropolonáto oxigén atomok között  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  hidrogénkötés  $[\text{C}(3)\cdots\text{O}(1A)]^i$  3.52(1) Å;  $[\text{H}(3D)\cdots\text{O}(1A)]^i$  2.69 Å,  $[\text{C}(3)-\text{H}(3D)\cdots\text{O}(1A)]^i$  145.0°; szimmetria kód (i):  $x, 1/2 - y, 1/2 + z$ ] segítheti a metil-csoport molekulák közötti „átugrását”.



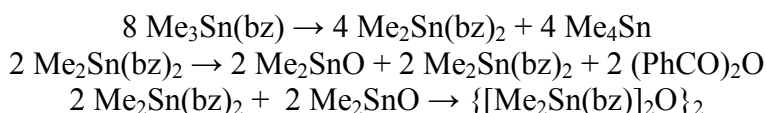
4. ábra – A  $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{trop})$  kristályrácsában fellelhető ciklikus asszociátum, melynek termikusan indukált csekély átrendeződése után a molekulák közötti metil-csoport vándorlás azonnal végbemehet.

A  $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{trop})$  és diszmutációs terméke a  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{trop})_2$  komplex azonos tércsoportban ( $P2_1/c$ ) kristályosodik és a diszmutációs átalakulás során nem változik a ligandum kötődési módja (kelát) sem. Az azonos tércsoportban való kristályosodás eredményeképpen a  $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{trop})$  és diszmutációs terméke  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{trop})_2$  a kristályrácsban hasonló illeszkedést mutat, azaz C–H $\cdots$ O hidrogénhidak által összetartott dimerekké asszociálódik (5. ábra). Tehát, a szilárdfázisú diszmutációs átalakulás a C–H $\cdots$ O hidrogénhidak megmaradásával megy végbe.



5. ábra – A  $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{trop})$  és diszmutációs termékének a  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{trop})_2$  komplexnek C–H $\cdots$ O hidrogénkötéseken keresztül megvalósuló dimerizációja.

A  $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{bz})$  koordinációs polimerben a legrövidebb C $\cdots$ Sn távolság 4.49 Å, tehát a komplex diszmutációs átalakulása az eredeti molekula- és kristályszerkezet összeomlásán keresztül valósulhat meg. A folyamat azonban nem áll meg a megfelelő  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{bz})_2$  képződésénél, hanem a *bisz*-dibenzoáto-tetrametil-disztannoxán  $\{[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{bz})_2\text{O}]\}_2$  kikristályosodásával fejeződik be. Az olvadátkban megfigyelt  $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{bz}) \rightarrow \text{Me}_2\text{Sn}(\text{bz})_2 + \text{Me}_4\text{Sn} \rightarrow \{[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{bz})_2\text{O}]\}_2$  diszmutációs bomlás nem értelmezhető topotaktikus mechanizmussal, noha az átalakulás során a tércsoport ( $P2_1/c$ ) nem változik. Az NMR mérések alapján megállapítottuk, hogy a 150° C-on végrehajtott  $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{bz})$  diszmutációs átalakulásban keletkező  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{bz})_2$  komplex egy része tovább bomlik dimetilón(IV)-oxiddá és benzoészav anhidriddé. Majd a  $\text{Me}_2\text{SnO}$  és a  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{bz})_2$  közötti ligandum átrendeződési reakcióban alakul ki a  $\{[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{bz})_2\text{O}]\}_2$  diszmutációs végtermék:



A diszmutációs átalakulásban a benzoáto ligandum híd-típusú koordinációs módusa egyfogúvá és kétfogúvá alakult.

#### 4. A kutatás perspektívái

Ismeretes, hogy a toxikus triorganoón(IV)-vegyületek rovar-, gombaölő- és fakonzerválószerként, formájában nagy mennyiségben kijutnak a környezetbe.<sup>10</sup> A triorganoón(IV)-vegyületek óriási előnye, hogy mérgező hatásuk szelektív, az emlősökre alig veszélyesek, ugyanakkor *diszmutációval* lebomlanak és az így keletkező szerves bomlástermékek egyáltalán nem mérgezők.<sup>11</sup> A diszmutációt UV sugárzás, baktérium okozta biológiai vagy kémiai bomlásnak tulajdonították, azonban a diszmutációs folyamat kémiájának részletei ismeretlenek maradtak.<sup>12</sup> A pályázatban bemutatott termikusan indukálható diszmutációs átalakulások vizsgálatával sikerült közelebb kerüljünk az organoón(IV)-vegyületek toxicitását csökkentő bomlási folyamat megértéséhez.

A felsorolt ipari alkalmazások mellett, fontos megemlíteni, hogy az Amerikai Egyesült Államok Egészségügyi Minisztériumának Toxikus Vegyületek & Betegség Nyilvántartó Hivatalának (Agency for Toxic Substances & Disease Registry, ATSDR) legfrissebb adatai szerint túlnyomórészt metilón(IV)-származékokat használnak az élelmiszer csomagolására használt PVC vegyületek stabilizálására.<sup>13</sup>

A közeljövő ipari és egyéb alkalmazástechnikai területein a szilárdfázisú anyagok molekuláris és szupramolekuláris szinten precízen megszerkeztett és irányított rendszereit kell majd megalkotni (nanotechnológia). A molekulaszerveződési elvek megismerésével, majd tudatos és irányított felhasználásával lehetővé válik kívánt tulajdonságú "hasznos" anyagok előállítása, melyek szilárdfázisú reaktivitása "előre hangolható" illetve valamilyen külső jel (hő, fény, oldószer stb.) hatására a szerkezetük megváltoztatható. A *kristályok tervezésekor (crystal engineering)* a végső cél, hogy képesek legyünk *előre tervezni* a szupramolekuláris szerkezetet kialakító *asszociációs motívumokat*. Kitajgorodszkijnak tulajdonítják a következő mondást: "az elsőrangú elmélet megjósol, a másodrangú megtilt, a harmadrangú elmélet pedig a tények ismeretében utólag magyaráz meg mindent".<sup>14</sup> A kristálytervezés még a harmadrangú elmélet szakaszában van, és elsőrangú elméletté válik majd ha a rokon kristályszerkezetekről folyamatosan gyűjtött információk elemzésével *valóban megértjük a molekulák szerveződésének alapelveit*. A szilárd- és olvadákfázisú reakciók alap kutatásában elért eredmények távlati hasznosítása elsősorban a vegyipar (oldószermentes idő- és költségtakarékos, környezetbarát "zöld" gyártási technológiák, stb.) és a gyógyszeripar (a gyószermolekulák szilárdfázisú átalakulásának a kivédése) területén történhet.

A pályázatban bemutatott triorganoón(IV)-komplexek termikusan indukált diszmutációs átalakulásából szilárd *diorganoón(IV)-vegyületek* és illékony tetrametilón(IV) keletkezik. Ismeretes, hogy szilárd, nem korrozív *diorganoón(IV)-komplexe*ket használnak az üvegfelületeken kialakítandó vékony SnO<sub>2</sub>-filmbevonatok készítésére, az SnCl<sub>4</sub> helyett, mivel ezeknek egyszerűbb a kezelésük.<sup>15</sup> Az így kezelt üveg vagy kerámia felület a létrehozott oxidfilm vastagságától függően keményebbé válik, ami karcolásmentességet eredményez, csillogóvá válik vagy elektromos vezető lesz.<sup>15</sup> A tetrametilón(IV)-t SnO<sub>2</sub> vékonyréteg-leválasztásoknál<sup>16</sup> valamint tűz- és füstgátló adalékanyagként használják.<sup>17</sup> Ilyen SnO<sub>2</sub> alapú gázszenzorokat fejlesztettek ki szénmonoxid, ammónia és különböző égéstermék gázok detektálására.<sup>18</sup> Ezen irodalmi adatok alapján, az előállított organoón(IV)-komplexek potenciális prekursorai lehetnek az SnO<sub>2</sub> vékonyréteg-leválasztásoknak.

#### 5. Számadás

A pályázat megvalósítása során nem a tervezett tudományos konferencián vettem részt, hanem az OTKA engedélyével a laboratóriumi munkához elengedhetetlenül szükséges tűzálló vegyszerekre nyrt szereztem be. A triorganoón(IV)-vegyületek metil-vándorlással végbemenő diszmutációs átalakulásai közül a kétfogú oxigén-donor ligandumok (kupferronát, tropolonát és benzoát) jelenlétében történő diszmutációs átalakulásokat vizsgáltam és az eredményekből minden esetben tudományos közlemények (cikkek és könyvfejezet) születtek. A ftálimid- és szukcinimid tartalmú triorganoón(IV)-származékok szilárd- és olvadék-fázisú diszmutációt nem mutattak. Szintén



nem voltak kivitelezhetők a szilárd fázisban végbemenő butil-csoport vándorlással végbemenő diszmutációs átalakulások,<sup>19</sup> noha oldatban ezek az átalakulások is ismertek. Még nagyon hosszú az út a valódi kristálytervezéshez, azonban remélem, hogy az OTKA támogatásával megvalósult jelen kutatással nemcsak a szakirodalomban ismeretlen szilárd- és olvadék-fázisban megvalósuló termikusan indukált diszmutációs átalakulást sikerült azonosítanom, hanem talán közelebb kerültünk a molekulák önszerveződését irányító alapelvek megértéséhez is.

## Irodalom

- (1) A. Deák, G. Tárkányi, *Chem. Commun.* **2005**, 4074–4076.
- (2) G. Tárkányi, A. Deák, *Organometallics* **2005**, *24*, 3784–3791.
- (3) (a) M. Komura, T. Tanaka, R. Okawara, *Inorg. Chim. Acta* **1968**, *2*, 321–324. (b) J. Otera, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *221*, 57–61. (c) S. K. Brahma, W. H. Nelson, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4076–4079. (d) W. F. Howard, R. W. Crecely, W. H. Nelson, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2204–2208. (e) T. P. Lockhart, F. Davidson, *Organometallics* **1987**, *6*, 2471–2478. (f) M. Kira, L. C. Zhang, C. Kabuto, H. Sakurai, *Organometallics* **1998**, *17*, 887–892. (g) C. Camacho-Camacho, R. Contreras, H. Nöth, M. Bechmann, A. Sebald, W. Milius, B. Wreckmeyer, *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 31–40.
- (4) (a) I. Waller, T. Halder, W. Schwarz, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 99–112.
- (4) (a) C. J. Tranter, S. J. Berners Price, J. Cutts, P. G. Parsons, G. Rintoul, D. J. Young, *Main Group Chem.* **1995**, *1*, 165–167. (b) R. Willem, A. Bouhdid, B. Mahieu, L. Ghys, M. Biesemans, E. R. T. Tiekink, D. de Vos, M. Gielen, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *531*, 151–158. (c) K. C. Molloy, S. J. Blunden, R. Hill, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1259–1266.
- (5) A. Deák, P. Király, G. Tárkányi, *Dalton Trans.* **2007**, 234–239.
- (6) A. Deák, G. Tárkányi Making Crystals from Crystals: Methyl-Migrational Dismutation of Trimethyltin Complexes, *Advances in Organometallic Chemistry Research* (Ed.: K. Yamamoto), Nova Science Publishers, Inc., New York, **2007**, Chapter 8, 201–225.
- (7) R. Sekiya, K. Kiyo-oka, T. Imakubo, K. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10282–10288.
- (8) G. Kaupp, *CrystEngComm* **2003**, *5*, 117–133.
- (9) T. Devic, P. Batail, N. Avarvari, *Chem. Commun.* **2004**, 1538–1539.
- (10) (a) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Az elemek kémiája I.*, Nemzeti Tankönyvkiadó Rt., **1999**, 538. (b) Faigl F., Kollár L., Kotschy A., Szepes L., *Szerves Fémvegyületek Kémiája*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, **2001**, 190–196.
- (11) S. K. Dubey, U. Roy, *Appl. Organometal. Chem.* **2003**, *17*, 3–8.
- (12) (a) H. E. Guard, A. B. Cobet, W. M. Coleman III, *Science* **1981**, *213*, 770–771. (b) L. E. Hallas, J. C. Means, J. J. Cooney, *Science* **1982**, *215*, 1505–1507.
- (13) U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR): <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp55-c5.pdf>.
- (14) Hargittai I., Hargittai M., *Szimmetriák a felfedezésben*, Tudomány-Egyetem sorozat, Vince Kiadó, **2003**, 122.
- (15) (a) A. G. Pereira, A. O. Porto, G. G. Silva, G. M. de Lima, H. G. L. Siebald, J. L. Neto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4528–4532. (b) J. A. Stanley, A. C. Swain, K. C. Molloy, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, B. F. Johnston, *Appl. Organomet. Chem.* **19**, 664–657.
- (16) (a) S. Semancik, R.E. Cavicchi, K.G. Kreider, J.S. Suehle, P. Chaparala, *Sensors and Actuators* **1996**, *B34*, 209–212; (b) Y. Farber, F. Khonsari-Arefi, J. Amouroux, *Thin Solid Films* **1994**, *241*, 282–286.
- (17) G. T. Linteris, K. Knyazev, V. Babushok, *Combustion and Flame* **2002**, *129*, 221–238.
- (18) (a) K. Takahata, *Tin Dioxide Sensors – Development and Applications*, Chemical Sensor Technology, Kodansha Ltd., Tokyo, **1988**, 39–55. (b) M. Law, H. Kind, B. Messer, F. Kim, P. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2405–2408.
- (19) A. Szorcsik, L. Nagy, I. Kökény, A. Deák, M. Scopelliti, T. Fiore, L. Pellerito, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3409–3414.