

## ZÁRÓJELENTÉS

A beszámoló szigorúan vett szakmai részletei előtt talán nem felesleges egy szubjektív „önértékelést” előrebocsátani. A munka (OTKA támogatást is élvező) előzmények után indult, és a mostani jelentés írásakor már azt is tudom, hogy (OTKA támogatást ugyancsak elnyert) folytatása is elkezdődhetett. A mostani összegzés készítése során ennek tudatában is arra a következtetésre jutottam, hogy valószínűleg teljes szakmai pályafutásom legtermékenyebb periódusa volt ez a mostani. Ezt, a folyamatos intenzív munka mellett, több (nem nagy valószínűségű, mondhatni szerencsés) történés tette lehetővé. A teljesség igénye nélkül felsorolok néhányat: a külföldi partnerek szinte maradéktalanul elvégezték a rájuk eső munkát; a magyar résztvevőket sem akadályozta a munkájukban lényegesen külső körülmény (pl. elbocsátás, betegség, kényszernyugdíj stb.); a svéd és magyar Ph.D. hallgatók éppen ebben a periódusban védtek, így a közleményeket is mindenképpen meg kellett írjuk; jómagam is eljutottam az MTA doktori eljárás befejezéséhez; többségében igen jó diploma-munkás hallgatók dolgoztak velem az elmúlt időszakban. Ezek a körülmények aztán (saját várakozásaimat is alaposan felül múlva) 14 referált cikk (44,1 összesített impakt faktor) mellett 1 MTA doktori és 2 hazai Ph.D. dolgozatot, 3 diplomamunkát, 1 TDK dolgozatot, két felkért, összefoglaló jellegű konferencia-előadást eredményeztek.

A munkaterv minden lényeges pontjában születtek jó helyen publikálható eredmények. Persze voltak sikertelen próbálkozásaink is, ezek egy részét „leírtuk”, másokat talán újra érdemes lesz elővenni az új OTKA-pályázatunk keretében. Az új tudományos eredményeket a munkaterv szerinti bontásban foglaltam össze. Beszerkesztettem a vonatkozó közleményeket, aláhúzással jelöltem a szerzők között az OTKA-ban résztvevő kutatókat, doktoranduszokat, hallgatókat.

### A. Fém-fém kötéses vegyületek

A Tl-komplexek mint **kiindulási anyagok jellemzése** során **meghatároztuk a  $\text{Tl}(\text{CN})_4^-$  három különböző kationnal alkotott ( $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) és az általunk először előállított  $\text{Tl}(\text{CN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1) komplexek szerkezetét** (egy kristály) röntgen diffrakciós módszerrel. Érdekes redoxi sajátságokat mutattunk ki a  $\text{Tl}^{\text{III}} - \text{CN}^-$  rendszer éteres oldatában és a  $\text{Tl}_2\text{O}_3 - \text{CN}^-$  vizes szuszpenziójában. A  $\text{Tl}^{\text{III}}$  és cianid között lejátszódó redoxireakció sztöchiometriája olyan, hogy a tallium végül csak  $\text{Tl}^{\text{I}}$  (50 atom%, a redukció terméke) és  $\text{Tl}(\text{CN})_4^-$  (50 atom%, a komplexképződés terméke) formában van jelen. A redoxreakciók termékeként **a  $\text{Tl}^{\text{I}}[\text{Tl}^{\text{III}}(\text{CN})_4]$  (2) és az új  $\text{Tl}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (5) vegyületeket** kristályos alakban **előállítottuk és szerkezetüket** röntgen diffrakciós módszerrel **meghatároztuk**.

Azt találtuk, hogy **a  $\text{Tl}(\text{CN})_3$  vizes oldatának ( $\text{CN}^-/\text{Tl}^{\text{III}} = 3$ ) éteres extrakcióját követően a termék minőségét alapvetően megszabja a szerves fázis víztartalma**. A  $\text{Tl}(\text{CN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  komplexet (1) a *vízzel telített* szerves fázisból nyertük egy kristályként. A kristályban a tallium(III)ion térszerkezete trigonális–bipiramisos. Az ötös koordinációt a tallium körül a három cianid ligandum egy síkban elhelyezkedő szénatomjai és erre a síkra merőleges, a talliumhoz szorosan kötött vízmolekula oxigénatomja, valamint egy szomszédos tallium cianid ligandumjának nitrogénatomja által alkotott, O–Tl–N egység

alkotja. A cianid ligandumok tehát a tallium(III)ionokat egy végtelen „cikk-cakk” láncá kötik össze.

Ugyanakkor, ha az *éteres fázist* szárítással *vízmentesítettük*, az oldat talliumkoncentrációja is csökkent és szilárd,  $\text{TI}^{\text{I}}[\text{TI}^{\text{III}}(\text{CN})_4]$  (2) összetételű, ionos vegyület kristályosodott ki. A megfelelő  $\text{M}[\text{TI}(\text{CN})_4]$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Na}$ ) komplexek könnyen előállíthatók vizes oldataikból. **A  $\text{TI}^{\text{I}}[\text{TI}^{\text{III}}(\text{CN})_4]$  (2) és  $\text{K}[\text{TI}(\text{CN})_4]$  (3) összetételű anyagoknak** –a két ellenion hasonló méretéből adódóan– azonos, **scheelit-típusú szerkezete van.** A tallium(III)ionokhoz kapcsolódó szénatomok közel tetraéderes elrendeződést mutatnak, míg a tallium(I)– illetve káliumionok körül a nitrogénatomok egy kocka csúcsainak megfelelően helyezkednek el.

Ezzel ellentétben a  **$\text{Na}[\text{TI}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (4) kristályban** a  $\text{Na}^+$  -ionok koordinációja oktaéderes, amit a hozzá kötődő három cianid ligandum nitrogénatomjai és három vízmolekula oxigén atomjai alkotnak *fac*- $[\text{NaN}_3\text{O}_3]$  izomer formájában. Annak ellenére, hogy a  $\text{Na}[\text{TI}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (4) különböző kristályrendszerben kristályosodik, mint a  $\text{TI}^{\text{I}}[\text{TI}^{\text{III}}(\text{CN})_4]$  (2) és  $\text{K}[\text{TI}(\text{CN})_4]$  (3) komplexek, **a  $\text{TI}(\text{CN})_4^-$  egység természetesen ebben a kristályban is tetraéderes térszerkezetű.**

1. közlemény

P. Nagy, A. Fischer, J. Glaser, A. Ilyukhin, M. Maliarik and I. Tóth:

**Solubility, complex formation and redox reactions in the  $\text{TI}_2\text{O}_3\text{-HCN/CN}^- \text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{TI}^{\text{III}}\text{-CN}^- \text{-(C}_2\text{H}_5)_2\text{O/H}_2\text{O}$  systems. Crystal Structures of the Cyano Compounds:  $\text{TI}(\text{CN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}[\text{TI}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}[\text{TI}(\text{CN})_4]$ ,  $\text{TI}^{\text{I}}[\text{TI}^{\text{III}}(\text{CN})_4]$ ; and  $\text{TI}_2\text{C}_2\text{O}_4$**   
*Inorganic Chemistry*, 2005, 44, 2347-2357.

**Kinetikai vizsgálatok során, a szerkezeti és egyensúlyi vizsgálatok folytatásaként fotometriás követéssel vizsgáltuk a  $[(\text{CN})_5\text{PtTI}(\text{CN})_3]^{3-}$ ,  $[(\text{CN})_5\text{Pt-TI}(\text{CN})]$ ,  $[(\text{CN})_5\text{Pt-TI-Pt}(\text{CN})_5]^{3-}$  és  $[(\text{CN})_5\text{Pt-TI}(\text{edta})]^{4-}$  Pt-TI kötést tartalmazó komplexek képződésének kinetikai sajátságait.** A komplexek valódi reverzibilis egyensúlyi reakciókban képződnek.

Megállapítottuk, hogy a  $\text{TI}(\text{CN})_n^{(3-n)}$  és  $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$  reaktánsokból a **fém-fém kötést tartalmazó komplexek nagyon hasonló mechanizmus szerint képződnek.** A reakciókban közös, hogy *i*) létrejön a platina és a tallium közt a fém-fém kötés és *ii*) axiálisan még egy  $\text{CN}^-$  ligandum koordinálódik a platina centrumhoz. Ezen lépések sorrendje csak a  $[(\text{CN})_5\text{Pt-TI-Pt}(\text{CN})_5]^{3-}$  komplex esetében dönthető el egyértelműen. Nagy valószínűséggel azonban ez a sorrend érvényes a többi kétmagvú cianokomplex képződésekor is, azaz a fém-fém kötés létrejötte az első lépés. Ez egy egyelektronos elektronátadási lépés, amely egyúttal csökkenti a platina centrumon az elektronsűrűséget, és ezáltal növeli a nukleofil ágens támadásának valószínűségét. **Az egyes reakciók ugyanakkor a platina centrumhoz kötődő axiális cianid ligandum forrását képező nukleofil ágens minőségében jelentősen különböznek egymástól.**

A lúgos és enyhén savas pH tartományban a  $\text{CN}^-$  -ionok katalizálják a  $[(\text{CN})_5\text{PtTI}(\text{CN})_3]^{3-}$  komplex képződését. Ugyanakkor a HCN hozzájárulása elhanyagolható, még akkor is, ha feleslegben van a  $\text{CN}^-$  -ionokhoz képest. Ez a lényeges

különbség a protonált és deprotonált részecske kinetikai viselkedésében alátámasztja azon javaslatunkat, miszerint *ii*) nukleofil addíciós lépés.

**A  $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{CN})]^-$  képződése során** pH ~ 2 körül a  $\text{CN}^-$ -koncentráció nagyon kicsi, így tapasztalatunk szerint ekkor **a  $\text{Tl}(\text{CN})_2^+$  részecske a nukleofil ágens.** Annak ellenére, hogy a HCN-koncentráció összemérhető a  $\text{Tl}(\text{CN})_2^+$  komplex koncentrációjával, a hidrogén-cianidnak ebben az esetben sincs kinetikai szerepe. Első közelítésben meglepő, hogy a  $\text{Tl}(\text{CN})_2^+$  „erősebb nukleofil” mint a HCN, de magyarázatul szolgálhat erre a negatív töltésű  $[(\text{CN})_4\text{Pt}\cdots\text{Tl}(\text{CN})_2]^-$  köztitermék és a pozitív töltésű  $\text{Tl}(\text{CN})_2^+$  közt fellépő vonzóerő (ami a semleges HCN esetében hiányzik).

**A hárommagvú  $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl-Pt}(\text{CN})_5]^{3-}$  komplex képződése azonban bizonyíték arra, hogy a HCN is lehet a platinához kötődő axiális cianid forrása.** Ebben az esetben azért válik mérhetővé a szerepe, mert a másik két részecske ( $\text{CN}^-$  és  $\text{Tl}(\text{CN})_2^+$ ) koncentrációja egyaránt elhanyagolhatóan kicsi.

2-3. közlemény

P. Nagy, I. Tóth, I. Fábrián, M. Malariik and J. Glaser:

**Kinetics and Mechanism of Formation of Platinum–Thallium Bond: The Binuclear  $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{CN})_3]^{3-}$  and the Trinuclear  $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl-Pt}(\text{CN})_5]^{3-}$  complexes**

*Inorganic Chemistry*, **2004**, *43*, 5216-5221.

P. Nagy, I. Tóth, I. Fábrián, M. Malariik and J. Glaser:

**Kinetics and Mechanism of Formation of Platinum–Thallium Bond: the  $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{CN})]^{3-}$  complex**

*Inorganic Chemistry*, **2003**, *42*, 6907-6914.

A szintén fém–fém kötést tartalmazó  $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})]^{4-}$  komplex két különböző úton is előállítható: *a*) a  $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}]_{(s)}$  szilárd vegyület 1 ekvivalens edta ligandumban való oldásával; *b*)  $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$  és  $\text{Tl}(\text{edta})(\text{CN})^{2-}$  reakciójával.

Megállapítottuk, hogy **a bomlási reakciót a  $\text{CN}^-$ -ionok katalizálják, az edta viszont inhibitorként viselkedik.** A bomlási reakció a  $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{CN})_3]^{3-}$  köztiterméken keresztül játszódik le, és annak  $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$  és  $\text{Tl}(\text{CN})_4^-$  részecskékre való szétesésével folytatódik. A befejező lépésben a  $\text{Tl}(\text{CN})_4^-$ -nak az edta<sup>4-</sup> ionnal való reakciója adja a reakció termékét, a  $\text{Tl}(\text{edta})(\text{CN})^{2-}$  komplexet.

**A  $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})]^{4-}$  komplex képződésére két különböző reakcióutat azonosítottunk.** A bomlási reakciónál szemléltetett „közvetett” reakcióút dominál, amikor edta felesleg nélkül a  $\text{Tl}(\text{CN})_4^-$  koncentrációja nem elhanyagolható a  $\text{Tl}(\text{edta})(\text{CN})^{2-}$  reaktáns oldatában. Amikor azonban a  $[\text{Tl}(\text{CN})_4^-]/[\text{Tl}(\text{edta})(\text{CN})^{2-}] \leq 10^{-4}$  (amit az edta / cianid aránnyal lehet szabályozni), akkor egy másik, „közvetlen” reakcióút válik meghatározóvá. A „közvetlen” reakcióút első lépésében egy  $[(\text{CN})_4\text{Pt}\cdots\text{Tl}(\text{CN})(\text{edta})]^{4-}$  köztitermék keletkezik a  $\text{Tl}(\text{edta})(\text{CN})^{2-}$  és  $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$  reakciójával, amit egy cianid kilépése követ a tallium centrumról. A harmadik, sebességhatározó lépésben az axiális  $\text{CN}^-$  koordinációja történik a platinához. A cianid távozása a talliumról és az axiális cianid koordinációja a platinához ebben az esetben ellenkező sorrendben zajlik, mint az előzőekben ismertetett cianokomplexek esetében, amit a koordinációs szférában lévő edta ligand nagyobb térkitöltése magyarázhat.

4. közlemény

P. Nagy, R. Józsa, I. Fábán, I. Tóth and J. Glaser:

**The Decomposition and Formation of the Platinum–Thallium Bond in the  $[(\text{CN})_5\text{Pt–Tl}(\text{edta})]^{4-}$  complex. Kinetics and Mechanism**

*Journal of Molecular Liquids*, 2005, 118, 195-207.

Új fém-fém kötées vegyületek előállítására és jellemzése során a  $(\text{CN})_5\text{Pt–Tl}(\text{APK})$  vegyületek oldatbeli szerkezetét multinukleáris NMR spektroszkópiával jellemeztük, meghatároztuk a rájuk vonatkozó NMR paramétereket. A  $[(\text{CN})_5\text{Pt–Tl}(\text{s})]^0$  komplex jól oldódik 1 ekvivalens APK ligandum vizes oldatában, de a fém-fém kötés megmarad a mimda és nta ligandumok esetében. A  $(\text{CN})_5\text{Pt–Tl}(\text{edta})^{4-}$  rendszerben viszont az edta<sup>4-</sup> lassú egyensúlyi reakcióban részben felszakítja a vegyületben lévő fém-fém kötést. Ugyanakkor a Pt–Tl kötés a  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  és  $\text{Tl}(\text{edta})\text{CN}^{2-}$  bomlástermékek oldataiból kiindulva is kialakul, így a  $(\text{CN})_5\text{Pt–Tl}(\text{edta})^{4-}$  egy valós egyensúlyi folyamat intermedierének tekinthető. Megadtuk e folyamat egyensúlyi állandóját, a képződés és bomlás kinetikáját, mechanizmusát. Meghatároztuk a  $(\text{CN})_5\text{Pt–Tl}(\text{nta})^{3-}$  szilárd szerkezetét egykristály röntgendiffrakciós méréssel. A szilárd anyagban mindkét fémcentrum enyhén torzult oktaéderes, a Pt-hoz öt cianid ion a C-atomokon át és a Tl-atom kötődik, a talliumhoz a Pt-atom, az nta ligandum három karboxilát csoportja egy-egy O-atomon át, a N-atom és egy vízmolekula is koordinálódik. A szerkezet vizes oldatban fluxionális, kiátlagolódik. Az MTA Kémiai Kutató Intézetében végzett elméleti számítások szerint a  $(\text{CN})_5\text{Pt–Tl}(\text{edta})^{4-}$  komplexben az edta egyik imda-csoportjának csak egy karboxilát csoportja koordinálódik. A komplex oldatban fluxionális, így az NMR spektrumok szimmetrikus szerkezetet jeleznek.

Szilárd fázisú,  $\text{M(I)}_2\text{M(II)Hg}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1-3) (M(I)= Na vagy K, M(II)=Ni, Pd, Pt) adduktumokat állítottunk elő  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  és a síknégyszetes  $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$  d<sup>8</sup> átmeneti fémek ciano komplexei közötti reakcióban, meghatároztuk szerkezetüket egykristály röntgen diffrakciós mérésekkel. A  $\text{K}_2\text{PtHg}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) kristályban az „egydimenziós” elektromos vezetőkire jellemző módon egymástól 5,607 Å távolságra végtelen  $(-\text{Pt–Hg}-)_n$  „egyatomos drótok” vannak, a fémcentrumok között nincsenek cianid hidak. A tökéletesen lineáris polimer láncban a Pt–Hg távolság viszonylag rövid, 3,460 Å. A lumineszcencia élettartamok elemzése alapján az a következtetés vonható le, hogy a  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  egység elektronbefogóként hat, és ez a szerkezeti elem a felelős az (1) adduktumban mind a hosszabb, mind a rövidebb lecsengési idejű gerjesztett állapot élettartamának a  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  anyaghoz viszonyított csökkenéséért. A lumineszcencia kioltás (quenching) nagy valószínűséggel elektrontranszfer mechanizmus szerint valósulhat meg. A  $\text{Na}_2\text{PdHg}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2) és  $\text{K}_2\text{NiHg}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3) adduktumok szerkezete eltérő az (1) vegyületétől. A szilárd szerkezetek kettős sók képződését bizonyítják, a fémcentrumok közötti távolság nagy ( $d_{\text{Hg–Pd}} = 4,92$  Å;  $d_{\text{Hg–Ni}} = 4,61$  Å), és köztük nincs kölcsönhatás. Meghatároztuk a fémionok elektronkötési energiáit az adduktumokban XPS mérésekkel, az eredmények kizárják a fémcentrumok közötti elektron-transzfer folyamatok jelenlétét. A  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  komplex és a síknégyszetes  $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$  d<sup>8</sup> átmeneti fémek ciano komplexei közötti kölcsönhatások következtében vizes oldatban nem alakul ki fém-fém kötés, ellentétben az izolektronos  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  –

Tl<sup>III</sup>(CN)<sub>n</sub><sup>+3-n</sup> rendszerben tapasztaltakkal, ahol jellemző az erős, „csupasz” Pt–Tl fém–fém kötés kialakulása.

5. közlemény

R. Józszai, I. Beszedá, A. C. Bényei, A. Fischer, M. Kovács, M. Maliarik, P. Nagy, A. Shchukarev and I. Tóth:

Metal-Metal Bond or Isolated Metal Centers? Interaction of Hg(CN)<sub>2</sub> with Square Planar Transition Metal Cyanides

*Inorganic Chemistry*, **2005**, 44, 9643-9651.

## B. Aluminium komplexek

Geokémiai és bio-szerveetlen kémia fontosságú Al<sup>3+</sup>-ligandum (F<sup>-</sup>, oxalát, citrát, glifozát, edta) rendszerekben multinukleáris NMR és kvantumkémiai módszerrel (DFT) jellemeztük a komplexek egyensúlyi és szerkezeti viszonyait, az inter- és intramolekuláris cserefolyamatokat.

Az **aluminium – oxalát** rendszerben <sup>13</sup>C NMR segítségével **azonosítottuk a törzskomplexeket**. Megállapítottuk, hogy szobahőmérsékleten **nincs cserefolyamat** sem a törzskomplexek, sem pedig ligandumcsere a komplexek és a szabad oxalát között. Az AlOx<sub>2</sub><sup>-</sup> komplexnek két azonos intenzitású jelét detektáltuk, ez a *cisz* és *transz* izomerekhez rendelhető. Vizsgáltuk az izomerizáció hőmérséklet függését, megállapítva, hogy az Al<sup>3+</sup> **belső koordinációs szférájában történik az átrendeződés**. Az AlOx<sub>3</sub><sup>3-</sup> részecske és a **szabad oxalát közötti csere** csak magasabb hőmérsékleten észlelhető. A mágnesezettség átviteli kísérletek eredményeiből számolt aktiválási paraméterek D, vagy **I<sub>d</sub> mechanizmusra** utalnak.

Az aluminium – fluorid – oxalát rendszerben négy **vegyes ligandumú részecskét** találtunk potenciometriásan (AlFOx, AlF<sub>2</sub>Ox<sup>-</sup>, AlFOx<sub>2</sub><sup>2-</sup>, AlF<sub>2</sub>Ox<sub>2</sub><sup>3-</sup>) és kiszámoltuk a stabilitási állandókat. **Összemérhető c<sub>F</sub> és c<sub>Al</sub> koncentrációviszonyok mellett a vegyes komplexek képződése meghatározó fontosságú**. A komplexeket <sup>13</sup>C és <sup>19</sup>F NMR segítségével is azonosítottuk. Széles NMR jeleik és azok különös viselkedése a hőmérséklet növelésével bonyolult inter – és intra – molekuláris cserefolyamatok jelenlétére utal. Megállapítható, hogy akár a fluorid, akár az oxalát törzskomplexekhez viszonyítjuk, a vegyes ligandumú komplexekben a ligandumok labilisabbak.

6. közlemény

A. Bodor, I. Tóth, I. Bányai, L. Zékány, S. Sjöberg

**Studies of Equilibrium, Structure and Dynamics in the Aqueous Al<sup>3+</sup> – Oxalate–Fluoride System by Potentiometry, <sup>13</sup>C and <sup>19</sup>F NMR Spectroscopy**

*Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2003**, 67, 2793-2803

Az **aluminium – citrát rendszerben** megjelenő **egymagvú és hárommagvú komplexeket** egyaránt azonosítottuk <sup>1</sup>H és <sup>13</sup>C NMR mérésekkel. Az Al(Cit)<sub>2</sub><sup>3-</sup> és a hárommagvú Al<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>-1</sub>Cit)<sub>3</sub><sup>7-</sup> (S<sub>y</sub>) részecskék szerkezete oldatban viszonylag szimmetrikus, amint azt a jelszegény NMR spektrumok is alátámasztják. Elvégeztük a hárommagvú Al<sub>3</sub>(OH)(H<sub>-1</sub>Cit)<sub>3</sub><sup>4-</sup>, (A<sub>s</sub>), komplex esetén az igencsak jelgazdag <sup>1</sup>H és <sup>13</sup>C NMR spektrumok teljes hozzárendelését. A csatolási állandók értékeiből megadtuk a három különböző citrát ligandum térbeli elrendeződését. Eredményeinket összevetve az

irodalomban közölt szilárd szerkezettel arra a következtetésre jutottunk, hogy vizes oldatban az **As komplex megőrizte nem szimmetrikus szerkezetét**, és a ligandumok elrendezése igen hasonló a szilárd szerkezethez.

Tanulmányoztuk a már szerkezetileg is jellemzett három alumínium – citrát részecske kinetikai viselkedését. Az **As komplex inert**, nem vesz részt sem inter –, sem intra – molekuláris cserefolyamatokban. Megállapítottuk, hogy az **Al(Cit)<sub>2</sub><sup>3-</sup>** és **Sy** részecskék egyaránt **fluxionálisak**, ez utóbbi esetében kiszámítottuk az **intra – molekuláris csere** aktiválási paramétereit. Mindkét komplex cserekapcsolatban van a szabad citráttal. Az Al(Cit)<sub>2</sub><sup>3-</sup> esetén az aktiválási entrópia nagy negatív értéke asszociatív jellegű (I<sub>a</sub>) mechanizmusra utal. A Sy komplex esetében a ligandumcsere dinamikáját leíró egyenlet:  $w = k_1[Sy] + k_2[Sy][OH^-]$ . Az első tag valószínűleg a víz koncentrációját is tartalmazza. Erre utal az aktiválási entrópia nagy negatív értéke. Az OH<sup>-</sup> kinetikai szerepe magyarázható az egyik Al<sup>3+</sup> – hoz való átmeneti koordinálódásával, ami a komplexet labilissá teszi. **A komplexek labilitási sorrendje Al(Cit)<sub>2</sub><sup>3-</sup> > Sy >> As.** A kinetikai sajátság változása jól értelmezhető a nem hídhelyzetű protonált háromfogú, illetve a deprotonált háromfogú citrát koordinációval a két első, valamint a négyfogú, hídhelyzetű ligandum jelenlétével a harmadik komplex esetében.

Az általunk vizsgált reakciók kinetikai adatait az alábbi táblázatban foglaltuk össze.

Cserefolyamat	$\Delta H^*$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^*$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$k_{298}$ (s <sup>-1</sup> )	Mechanizmus
AlOx <sub>2</sub> <sup>2-</sup> / intra	67 ± 5	-6 ± 6	5 ± 0,5	Kötés felhasadás
AlOx <sub>3</sub> <sup>3-</sup> / Ox	164 ± 17	225 ± 51	6,6·10 <sup>-5</sup>	D/I <sub>d</sub>
Al(Cit) <sub>2</sub> <sup>3-</sup> / Cit	43 ± 1	-90 ± 29	1,0 ± 0,1	I <sub>a</sub>
As / Cit	–	–	<0,03	–
As / intra	–	–	<0,03	–
Sy / intra	70 ± 5	34 ± 15	230	Kötés felhasadás
Sy / Cit	65 ± 7	-78 ± 21	0,08±0,01	I <sub>a</sub>

7-8. közlemény

A. Bodor, I. Bányai, L. Zékány, I. Tóth:

**Slow dynamics of aluminium-citrate complexes studied by <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR Spectroscopy**

*Coordination Chemistry Reviews*, **2002**, 228, 163–173

A. Bodor, I. Bányai, I. Tóth:

**<sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR as tools to study aluminium coordination chemistry—aqueous Al(III)-citrate complexes**

*Coordination Chemistry Reviews*, **2002**, 228, 175–186

**Az edbhp ligandum stabilis komplexet képez Al(III)-al vizes oldatban a 4–8 pH-tartományban** ( $c_{Al} = c_{EDBHP} \geq 0,1$  mmol/dm<sup>3</sup>). A pH-potenciometria, <sup>1</sup>H és <sup>27</sup>Al NMR, ESI MS és egykristály röntgendiffrakciós vizsgálatok jól leírják a komplex egyensúlyi viszonyait és szerkezetét. A pH potenciometriás és ESI MS mérések szerint a semleges töltésű hidroxid-hidas Al<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>L<sub>2</sub> dimer (log β<sub>22-2</sub>=14,16±0,03) a meghatározó részecske vizes oldatban. A ligandum jó alumínium megkötő a 4-8 pH-tartományban. A szilárd fázisú Al<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(edbhp)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O dimer komplex torzult oktaéderes szerkezetű és két hídhelyzetű hidroxid csoporttal kötődik egymáshoz a két fémcentrum. Mindkét ligandum terminálisan koordinálódik a fémcentrumokhoz két karboxilát csoport és két N-

donoratom révén, három öttagú kelátgyűrűt alkotva. A ligandumok alkoholos hidroxil csoportjai nem deprotonálódnak és nem is koordinálódnak. A komplex összetétele és szerkezete minden bizonnyal hasonló oldatban is.

9. közlemény

**R. Józszai, I. Kerekes, I. Satoshi, S. Kiyoshi, L. Zékány and I. Tóth:**

Equilibrium and Structure of the Al(III)–Ethylenediamine-N,N'–bis 3-hydroxy–2–propionate (EDBHP) Complex. A Multi-method Study by Potentiometry, NMR, ESI MS and X-ray Diffraction. Dalton Transactions, **2006**, 3221-3227

Megállapítottuk, hogy az Al- és Ga(edta)<sup>-</sup> komplexek oldatban is megtartják a szilárd fázisban ismert oktaéderes szerkezetüket, ennek megfelelően az axiális és ekvatoriális karboxilát csoportok nem ekvivalensek, kémiai csere van közöttük, ami <sup>1</sup>H és <sup>13</sup>C NMR-rel követhető. Értelmeztük a molekula fluxionális átrendeződéseit, azaz az acetát-karok ekvatoriális/axiális közvetett cseréjét és az etilénváz átfordulását. Azt találtuk, hogy etilénváz mozgása gyorsabb, mint az acetát-karoké. Az aktiválási paraméterek rendre:  $\Delta H^\ddagger = 33,1 \pm 2,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -110 \pm 10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $\log k_{298} = 1,30 \pm 0,48$ , illetve  $\Delta H^\ddagger = 60 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -25 \pm 21 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $\log k_{298} = 0,9 \pm 0,3$ . A DFT számolások leírják az intramolekuláris csere főbb lépéseit és intermedierjeit, rávilágítanak a protonok és a vízmolekulák fontos szerepére a csere folyamatban. A kvantumkémiái számolások alátámasztják az ún. közvetett (indirekt) csere meghatározó szerepét.

Az In(edta)<sup>-</sup>- és a Tl(edta)<sup>-</sup>-komplex szilárd szerkezete különbözik, az előbbiben trigonális hasáb, a Tl<sup>I</sup>Tl<sup>III</sup>(edta)·2H<sub>2</sub>O kristályban az általunk meghatározott módon, erősen torzult oktaéderes térszerkezet szerint helyezkednek el az edta donoratomjai. Oldatban azonban ez a különbség nem tapasztalható, a <sup>1</sup>H és <sup>13</sup>C NMR spektrumok hasonlóak, a karboxilát csoportok mindkét esetben ekvivalensek, nem tapasztalható fluxionalitás az adott NMR időskálákon.

Az NMR spektrumok pH-val való változása egyértelműen tükrözi a M(edta)(OH)<sup>2-</sup> vegyeskomplexek kialakulását (M = Ga, In és Tl), meghatároztuk a pK értékeket D<sub>2</sub>O oldószerben, ezek rendre  $6,08 \pm 0,06$ ,  $9,17 \pm 0,07$  és  $6,63 \pm 0,05$ .

10. közlemény

**R. Józszai, M. Purgel, I. Pápai, H. Wakita and I. Tóth:**

Multinuclear NMR and DFT Studies of the Structure and Fluxionality for M(III)-ethylenediamine-tetraacetate Complexes (M(edta)<sup>-</sup>, M = Al, Ga and In) in Solution. J. of Molecular Liquids, **2007**, 131-132, 72-80

Megállapítottuk, hogy a glifozát (N-foszfometil-glicin) oldatban többféle stabilis komplexet képez Al<sup>3+</sup> ionnal. Méréseink bizonyítják, hogy dimer komplexek is képződnek, szemben korábbi vizsgálatok eredményeivel. (A dimer szerkezete nem ismert, de irodalmi analógiák alapján vélelmezhető, hogy itt is Al<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>L<sub>2</sub> típusú a komplex.) Kis pH értékeknél (1 < pH < 2.5) és 1:1 fém-ligandum aránynál a monomer, míg nagyobb pH-nál a dimer a kedvezményezett. Ligandumfelesleg szükséges az AlL<sub>2</sub> komplexek képződéséhez. A komplexek (de)protonálódási folyamatokban vesznek részt.

A magasabb pH tartományok vizsgálata nem lehetséges az  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$  csapadék képződése miatt, amitől a ligandum nagyobb (négyeszes) feleslege sem védi meg az  $\text{Al}^{3+}$  iont, noha metastabilis oldatok képződhetnek.

Adszorpciós kísérleteink megmutatták, hogy a glifozát könnyen kötődik a bayerit felszínéhez. Kis pH értékeknél az adszorpció mértéke elérheti a 75 – 100 % -ot. Ez igen magas érték, de egyezésben áll az elméleti megfontolásokkal, a kristály szerkezetével, konkrétan az ásvány nagy felületével, nagyszámú felületi reaktív csoport jelenlétével. A pH növekedésével a felület egyre nagyobb negatív töltést nyer, ami taszítja a glifozát molekulákat, így csökken az adszorpció is.

### C. Mo(VI) -peroxid –(ligandum) rendszerek

Leírtuk néhány a Mo(VI)- $\text{H}^+$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ -ligandum rendszerben képződő - izopoliperoxo anion egyensúlyi és szerkezeti viszonyait, értelmeztük a Mo(VI) katalitikus hatását a környezetbarát peroxidokkal való oxidáció során.

**Igazoltuk oxo-peroxo-molibdátok képződését vizes oldatokban.** Meghatároztuk a komplexek,  $[\text{HMoO}_2(\text{O}_2)_2]^-$ ,  $[\text{H}_2\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2]$ ,  $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4]^{2-}$ ,  $[\text{HMo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4]^-$  és  $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_4(\mu\text{-O}_2\text{H})_2]^{2-}$ , valamint  $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{SO}_4)]^{2-}$  és  $[\text{HMoO}(\text{O}_2)_2(\text{SO}_4)]^-$ , illetve  $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{Cl}]^-$  **stabilitási állandóit** pH-potenciometria és  $^{17}\text{O}$  NMR együttes alkalmazásával, és **cserefolyamatokat detektáltunk** jelalak analízis és 2D EXSY módszerrel.

11-13. közlemény

F. Taube, I. Andersson, S. Angus-Dunne, A. Bodor, I. Tóth and L. Pettersson:

**Equilibria and Dynamics of some Aqueous Peroxomolybdo-phosphate Catalysts: A Potentiometric and  $^{31}\text{P}$  NMR Spectroscopic Study**

*Dalton Transactions*, **2003**, 2512-2518.

L. Pettersson, I. Andersson, F. Taube, I. Tóth, M. Hashimoto and O. W. Howarth:

**$^{17}\text{O}$  NMR Study of Aqueous Peroxoisopolymolybdates Equilibria at Lower Peroxide/Mo Ratios**

*Dalton Transactions*, **2003**, 146–152.

F. Taube, I. Andersson, I. Tóth, A. Bodor, O. W. Howarth, and L. Pettersson:

**Equilibria and Dynamics of Some Aqueous Peroxomolybdate Catalysts: A  $^{17}\text{O}$ -NMR Spectroscopic study**

*Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, **2002**, 4451–4456.

A **Mo(VI)-hidroxámsav** alrendszer vizsgálata során megállapítottuk, hogy az acetohidroxámsav kivételesen erősen köti a Mo-t, a ligandum NH-csoportjának deprotonálódása magyarázza azt, hogy a komplex lúgos közegben is stabilis. Az eddigi vizsgálatok azt mutatják, hogy a komplex képes peroxid megkötésére is.

14. közlemény

E. Farkas, H. Csóka and I. Tóth:

**New insights into the solution equilibrium of molybdenum(VI)- hydroxamate systems:  $^1\text{H}$  and  $^{17}\text{O}$  NMR spectroscopic study of Mo(VI)-desferrioxamine B and Mo(VI)-monohydroxamic acid systems**

*Dalton Transactions*, **2003**, 1645-1652.

Debrecen, 2007. február 22.