

Doktori (PhD) értekezés tézisei



A VAS(III)-HIDROXODIMER REAKCIÓI
SZERVETLEN LIGANDUMOKKAL

REACTIONS OF THE IRON(III) HYDROXO DIMER WITH
INORGANIC LIGANDS

Lente Gábor

Témavezető: Dr. Fábíán István

Debreceni Egyetem
Természettudományi Kar
Debrecen, 2001

Doktori (PhD) értekezés tézisei

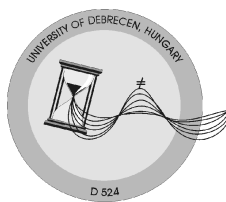


A VAS(III)-HIDROXODIMER REAKCIÓI SZERVETLEN LIGANDUMOKKAL

REACTIONS OF THE IRON(III) HYDROXO DIMER WITH
INORGANIC LIGANDS

Lente Gábor

Témavezető: Dr. Fábián István



Debreceni Egyetem
Természettudományi Kar
Debrecen, 2001

1. Bevezetés és célkitűzések

A vas a föld és a naprendszer legjelentősebb átmenetiféme, a földkéreg negyedik leggyakoribb eleme, és nagy valószínűséggel a földmag fő alkotórésze. Bolygónk oxidáló jellegű légkörében elsősorban +3-as oxidációs állapotban fordul elő. Az elemi vasat az emberiség az ősidőktől kezdve ismeri, a fém kiemelkedő hatást gyakorolt a történelemre és az emberi kultúrára. Napjainkban az ipar igen nagy mennyiségben állítja elő.

A vas létfontosságú elem a biológiai rendszerekben. A baktériumoktól és algáktól kezdve a magasabb rendű szervezetekig mindenhol igen nagy jelentőségre tett szert az élet evolúciója során. Elsősorban kedvező redoxitulajdonságaiból következően a vastartalmú fehérjékben a fém fő szerepe valamilyen elektrontranszfer-folyamat elősegítésével vagy kis molekulák, különösen a dioxigén aktiválásával kapcsolatos. Biológiai rendszerekben a vas(III)ion gyakran fordul elő oxo- vagy hidroxohidas két- vagy többmagvú szerkezetekben. Számos enzim ismeretes, amelyek kétmagvú vas(III)központot tartalmaznak, ilyen például a metán monooxigenáz. Az ezen enzimekben talált szerkezeti egységek felhasználásával fehérjéhez nem kötött, katalitikus hatású kétmagvú vas(III)komplexek is tervezhetők.

A vas(II)- és vas(III)komplexeket gyakran tanulmányozzák a szerves szubsztitúciós és redoxireakciók mechanizmusának kutatásában. A vas(III)ion, a +3 vagy ennél nagyobb töltésű kationok túlnyomó többségéhez hasonlóan, vizes oldatban többmagvú komplexeket képez egy meghatározott pH-tartományban. Jól ismert, hogy az egymagvú hidrolízis termékek igen jelentős szerepet játszanak a szubsztitúciós és redoxireakciók mechanizmusában, és gyakran jóval reakcióképesebbek, mint a hexaakvakomplex. Ezek alapján ésszerűnek tűnik, hogy a többmagvú hidrolízis termékeknek is lehet hasonló szerepe, bár ilyen típusú reakciókra jóval kevesebb információ áll rendelkezésre. A vizes oldatban előforduló kétmagvú formákra, illetve ezek reakcióira vonatkozó, jól megalapozott információ igen hasznos lehet a vas(III)ion biológiai szerepének tanulmányozásához, illetve a szerves reakciók mechanizmus kutatásához is értékes eredményeket szolgáltathat. Az ezen a területen folyó vizsgálatok tisztázhatják a kétmagvú vas(III)központok keletkezésének feltételeit, illetve hozzájárulhatnak a két- és többmagvú vas(III)komplexek alapvető kinetikai jellemzőinek megismeréséhez.

Ezen doktori értekezés elsődleges célja az volt, hogy tisztázzuk a vas(III)-hidroxodimer, $\text{Fe}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$, közvetlen ligandumszubsztitúciós reakcióinak kinetikai és egyensúlyi viszonyait egyszerű szerves ligandumokkal, majd szerkezeti és mechanizmusra vonatkozó következtetéseket vonjunk le. E célból azonosítanunk kellett mindazon szerves ligandumokat, amelyek közvetlenül reagálnak a hidroxodimerrel. További cél volt, hogy feltárjuk a vas(III)-hidroxodimer szerepét a kiemelkedő gyakorlati és környezeti jelentőségű vas(III) - kén(IV) redoxireakcióban.

2. Alkalmazott vizsgálati módszerek

A vas(III)oldatokat speciális, kis kloridtartalmú vas(III)-perkloráttól készítettük (Aldrich). Más felhasznált vegyszerek analitikai tisztaságúak voltak. Az oldatok készítéséhez kétszer ioncserélt, ultraszűrt vizet használtunk.

Az egyensúlyi vizsgálatokat, beleértve a ligandumok protonálódási állandóinak meghatározását is, pH-potenciometriás vagy UV-látható spektrofotometriás módszerrel végeztük. A kinetikai vizsgálatokat *stopped-flow* (megállított áramlásos) módszerrel végeztük egy *Applied Photophysics SX-18 MV* típusú készülékkel $10,0 \pm 0,1$ és $25,0 \pm 0,1$ °C-on, 1,0 M (NaClO_4) ionerősségnél. A kinetikai mérések fotometriás követéséhez a különböző vas(III)komplexek töltésátviteli sávjait használtuk fel a 260 és 450 nm közötti spektrális tartományban.

Az egyensúlyi adatok kiértékeléséhez a *PSEQUAD*, más illesztésekhez a *SCIENTIST* számítógépes programot használtuk. A pseudo-elsőrendű görbékre alapozott, hagyományos kinetikai kiértékelési módszer csak néhány esetben volt alkalmazható. Ezekben az esetekben a kinetikai paramétereket a pseudo-elsőrendű sebességi állandóra (k_{obs}) levezetett összefüggések alapján k_{obs} kísérleti értékeinek illesztésével határoztuk meg. Más rendszerekben a sebességi állandókat az abszorbancia- idő görbéknek a modell által meghatározott differenciálegyenlet-rendszerre történő közvetlen illesztésével számítottuk a *ZiTa* vagy a *SCIENTIST* számítógépes programok segítségével. Néhány esetben a felállított kinetikai modellt úgy is alátámasztottuk, hogy az időfüggő spektrális adatokból mátrixrang-analízissel, szingulárisérték-felbontás segítségével meghatároztuk az adott rendszerben a fényelnyelő részecskék számát.

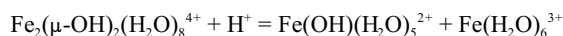
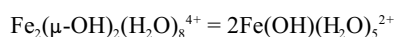
3. Új tudományos eredmények

3.1. *Megállapítottuk, hogy a reprodukálhatóan vizsgálható pH- és koncentrációtartományban vizes vas(III)oldatokban csak a $Fe(H_2O)_6^{3+}$, $Fe(OH)(H_2O)_5^{2+}$ és $Fe_2(\mu-OH)_2(H_2O)_8^{4+}$ részecskék vannak jelen számottevő koncentrációban.*

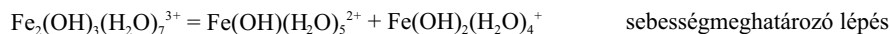
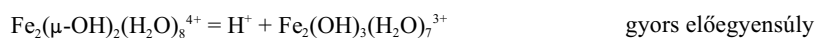
A spektrofotometriás adatsor alapján meghatároztuk a hidroxokomplexek stabilitási állandóit és az egyes vas(III)komplexek UV-látható spektrumát. Mátrixrang-analízissel megmutattuk, hogy az spektrális változások értelmezéséhez három elnyelő részecske figyelembe vétele elegendő. A kinetikai eredmények kiértékeléséhez esetenként szükség volt az egymagvú dihidroxokomplex, $Fe(OH)_2(H_2O)_4^+$, jelenlétének feltételezésére is igen csekély koncentrációban. Ezen részecske stabilitási állandóját spektrofotometriával nem tudtuk meghatározni, így korábbi pH-potenciometriás adatokat használtunk fel.

3.2. *Új, bővített mechanizmust javasoltunk a vas(III)ion hidrolitikus reakcióinak kinetikai értelmezésére.*

Előzetes adatok alapján ismert volt, hogy az egymagvú formák közel diffúziókontrollált reakciókban alakulnak egymásba. Korábban a $Fe_2(\mu-OH)_2(H_2O)_8^{4+}$ bomlására kétlépéses mechanizmust javasoltak egy közvetlen és egy savkatalizált reakcióúttal:



Megmutattuk, hogy nagyobb pH-n (> 1,8) egy újabb lépés figyelembe vétele is szükséges, amelynek sebessége a hidrogénion koncentrációjának reciprokával arányos. Ezt a hidroxodimer gyors deprotonálódásával, majd azt követő hasadásával értelmeztük:



Az feltételezett $Fe_2(OH)_3(H_2O)_7^{3+}$ részecske csak igen kis koncentrációban van jelen a folyamat során. Megmutattuk, hogy ez a mechanizmus jól értelmezi a kinetikai adatokat a teljes vizsgálható pH-tartományban.

- 3.3. *Egyszerű, kezdeti sebességeken alapuló teszteljárást dolgoztunk ki annak vizsgálatára, hogy a hidroxodimer közvetlenül reakcióba lép-e egy adott ligandummal, és igazoltuk, hogy többmagvú vas(III)komplexek gyors képződése csak oxoanionokkal megy végbe.*

A vas(III)ion vizes oldatában található egy- és kétmagvú formák egymástól elválaszthatatlanok, így gyakran nehéz annak eldöntése, hogy melyik forma reakciójához rendelhető a fotometriásan detektált abszorbanciaváltozás egy-egy konkrét esetben. Ezért dolgoztunk ki a teszteljárást, amely két, egymást kiegészítő kinetikai kísérletben mért kezdeti abszorbanciaváltozás-sebesség összehasonlításán alapul. A két kezdeti sebesség hányadosának 1,0-tól eltérő értéke azt mutatja, hogy a ligandumszubsztitúciós reakcióban az $\text{Fe}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ közvetlen reaktánsként vesz részt. A teszteljárást mintegy 30 szervesetlen ligandum esetében alkalmaztuk, és ezzel igazoltuk, hogy a vizsgált ligandumok közül a hipofoszfít-, foszfít-, foszfát-, arzenit-, arzenát-, ditionit-, szulfít-, szulfát-, szelenit- és perjodátion reagál közvetlenül a hidroxodimerrel.

- 3.4. *Megállapítottuk, hogy a vas(III)ion és hipofoszfít-, foszfít-, szulfít- illetve szelenition reakciójában a kezdeti szakaszban köztiterméként rendre $\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_3)(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{HPO}_3)(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ és $\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ összetételű kétmagvú komplexek keletkeznek a hidroxodimer és a ligandum közötti közvetlen reakcióban.*

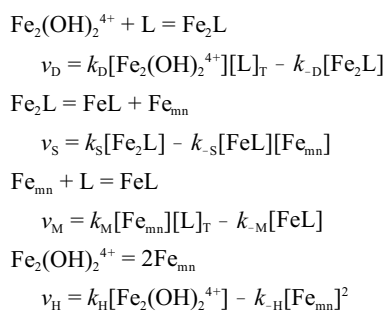
A felsorolt köztitermék nagy vas(III)koncentrációknál (> 1 mM) képződnek a reakciók kezdeti szakaszában. Keletkezésükre a hidroxodimer jellemző abszorpciós sávján tapasztalt abszorbanciacsökkenésből tudunk következtetni. A kétmagvú szulfitokomplexnek saját abszorpciós sávját is azonosítani tudtunk, és arészecske stabilitási állandóját közvetlenül megbecsültük. A kezdeti sebességek módszerével igazoltuk, hogy a hidroxodimer és az egyes ligandumok közötti reakció mindkét reaktánsra nézve elsőrendű, és meghatároztuk a folyamat sebességi állandóját a ligandum különböző protonáltsági formáinak figyelembe vételével. Ilyen komplexek képződését egyszerű szervesetlen ligandumokkal még nem írták le az irodalomban.

- 3.5. *Igazoltuk, hogy vas(III)ion és foszfát-, illetve arzenátionok reakciójában a kezdeti szakaszban köztiterméként $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{16}^{7+}$ és $\text{Fe}_4(\text{AsO}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{16}^{7+}$ összetételű, négymagvú komplexek keletkeznek a hidroxodimer és a ligandum közötti közvetlen reakcióban.*

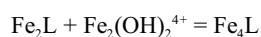
A felsorolt köztitermékek nagy vas(III)koncentrációknál (> 1 mM) képződnek a reakciók kezdeti szakaszában. Keletkezésükre a hidroxodimer jellemző abszorpciós sávján tapasztalt abszorban-
ciacsökkenésből tudtunk következtetni. A kezdeti sebességek módszerével igazoltuk, hogy a
hidroxodimer és az egyes ligandumok közötti reakció mindkét reaktánsra nézve elsőrendű. Ezek
alapján valószínűsíthető, hogy a négymagvú komplexek keletkezésének sebességmeghatározó
lépése az előző pontban leírtakkal analóg, $\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ és $\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{HAsO}_4)(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$
kétmagvú komplexek keletkezése. Ezen köztitermékek csak igen kis koncentrációban vannak
jelen, mert gyors reakcióban továbbalakulnak a négymagvú komplexekké.

3.6. *Kinetikai modellt javasoltunk a vas(III)ion és a hipofoszfít-, foszfít-, foszfát-, arsenát- és
szelenitionok közötti reakció leírására, és meghatároztuk a modellben szereplő reakció-
lépések sebességi állandóit.*

Valamennyi felsorolt reakció közös jellemzője, hogy a többmagvú köztitermékek kezdeti
keletkezése után egymagvú komplexek alakulnak ki. Ezen egymagvú komplexek képződését
külön is tanulmányoztuk olyan körülmények között, ahol a hidroxodimer reakciói elhanya-
golhatóak ($[\text{Fe}(\text{III})] < 0,2 \text{ mM}$). A vas(III)feleslegnél kapott mérési eredmények kiértékeléséhez
több reakciórendszer tapasztalatai alapján a következő általános modellt állítottuk fel, amelyben
pH-függő sebességi állandók szerepelnek:



Az egyenletekben Fe_2L kétmagvú vas(III)komplexet, míg FeL egymagvú vas(III)komplexet jelöl.
Ezen komplexek sztöchiometriai összetételét minden esetben meghatároztuk. Az arsenát- és
foszfátionok esetében a modellt a következő gyors előegyensúllyal egészítettük ki:

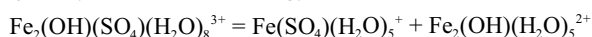


A v_M -re és v_H -ra vonatkozó egyenletekben szereplő sebességi állandókat független módszerrel
határoztuk meg. A többi sebességi állandót az abszorban-
cia-idő görbéknek a modell által

meghatározott differenciálegyenlet-rendszerre történő közvetlen illesztésével számítottuk. Az egyes sebességi állandók pH-függése alapján azonosítottuk a ligandumok különböző protonált formáival kapcsolatos reakcióutakat.

- 3.7. *Bizonyítottuk, hogy a vas(III)ion és a szulfátion reakciójának kezdeti szakaszában $Fe_2(OH)(SO_4)(H_2O)_8^{3+}$ köztitermék keletkezik, és ezen komplex bomlásának a későbbi folyamatok során is szerepe van.*

A köztitermék keletkezését a hidroxodimer jellemző abszorpciós sávján tapasztalt abszorban-
ciacsökkenés igazolta, de ezen reakció a *stopped flow* készülék holtidején, vagyis 1 ms-on belül
végbement még 5,0 °C-on is bármely kiindulási koncentrációknál. Így erre a folyamatra
kinetikai információt nem nyertünk, az abszorban-
ciaváltozások amplitúdója alapján azonban a
megfelelő egyensúlyi állandót meg tudtuk határozni. Megmutattuk, hogy a reakció során később
leajló folyamatok leírásához figyelembe kell venni a következő lépést:



- 3.8. *Megállapítottuk, hogy az arzenit ion katalizálja a vas(III)ion hidrolitikus egyensúlyainak
beállítását, és a katalitikus hatást a kétmagvú $Fe_2(OH)(H_2AsO_3)(H_2O)_8^{4+}$ komplex keletke-
zésével illetve bomlásával értelmeztük.*

Arzenit ionnal nem képződik detektálható vas(III)komplex avizsgált pH-tartományban, azonban
a ligandum katalizálja a hidroxodimer képződését és bomlását. Ezt a kísérleti tapasztalatot úgy
értelmeztük, hogy a $Fe(H_2AsO_3)(H_2O)_5^{2+}$ és $Fe_2(OH)(H_2AsO_3)(H_2O)_8^{4+}$ komplexek igen kis
koncentrációban keletkeznek, és ezek átalakulásai új, arzenit-katalizált utat nyitnak hidrolitikus
reakciók számára.

- 3.9. *Valószínűsítettük, hogy a hidroxodimer közvetlen reakciói szervesen ligandumokkal I_d
mechanizmus szerint mennek végbe.*

A hidroxodimer szervesen ligandumokkal végbemenő szubsztitúciós reakcióira vonatkozó
másodrendű sebességi állandók elsősorban a reaktáns ligandum töltésétől függnnek, s az eltérő
ligandumok azonos töltésű formáihoz tartozó sebességi állandók csak kevésbé különböznek
egymástól. Az azonos ligandumok semleges és egyszerűen negatív formáihoz tartozó sebességi
állandók közötti eltérés minden esetben egy nagyságrend körülinek adódott, amint ez az 1.
táblázat adataiból látható.

I. Táblázat Sebességi állandók a $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + \text{H}_x\text{L} \rightarrow \text{Fe}_2\text{L}$ reakcióra; $T = 10,0\text{ }^\circ\text{C}$; $\mu = 1,0\text{ M}$ (NaClO_4).

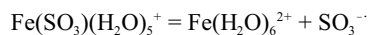
| Ligandum (H_nL) | $k\text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$ | | |
|--|---|----------------------------|-------------------------------|
| | H_nL | H_{n-1}L^- | $\text{H}_{n-2}\text{L}^{2-}$ |
| H_3PO_2 | $2,9 \times 10^4$ | $3,5 \times 10^5$ | - |
| H_3PO_3 | $3,3 \times 10^4$ | $3,4 \times 10^5$ | - |
| H_3PO_4 | $< 1 \times 10^4$ | $1,4 \times 10^5$ | - |
| H_3AsO_3 | $3,4 \times 10^3$ ^a | - | - |
| H_3AsO_4 | 8×10^3 | $2,5 \times 10^5$ | - |
| $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2$ | $< 5 \times 10^3$ | $4,5 \times 10^4$ | $2,1 \times 10^9$ |
| H_2SO_4 | - | - ^b | $> 1,0 \times 10^7$ |
| H_2SeO_3 | $2,7 \times 10^4$ | $4,6 \times 10^5$ | - |

a: $25,0\text{ }^\circ\text{C}$; b: nem határozható meg, valószínűleg 10^6 -nál kisebb

Ezen eredmények jól értelmezhetők egy I_d típusú mechanizmussal. A sebességi állandók különbségét a reaktánsok közötti ionpárok stabilitásának különbsége magyarázza, amit a Fuoss-egyenlet segítségével becsültünk meg.

3.10. *Kinetikai modellt javasoltunk a vas(III)ion és szulfition közötti reakció sor leírására nagy vas(III)felesleg mellett; és megmutattuk, hogy a redoxireakció kulcslépése az egymagvú $\text{Fe}(\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5^+$ szulfitokomplex redoxibomlása vas(II)ionra és szulfitiongyökre.*

A vas(III)ion és szulfition közötti reakciót nagy vas(III)felesleg mellett tanulmányoztuk, mert így a bisz- és trisz-szulfitokomplexek keletkezése elkerülhető. Megmutattuk, hogy ilyen körülmények között a szulfition-feleslegnél tapasztaltakkal ellentétben a kinetikai görbék lefutására az oxigén jelenléte vagy annak kizárásánincsen hatással. A redoxireakció kulcslépése az egymagvú szulfitokomplex intramolekuláris redoxibomlása:



Ez a reakció a sebességmeghatározó lépés a teljes redoxifolyamatban. Az általunk használt módszerrel a korábbi becsléseknél megbízhatóbban meg tudtuk határozni a folyamat sebességi állandóját. Kísérleti eredményeink szerint a $\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ komplex közvetlenül nem vesz részt redoxireakcióban.

4. Az eredmények várható gyakorlati alkalmazása

Ezen doktori értekezésben igazoltuk, hogy a vizes vas(III)oldatokban jelen lévő kétmagvú hidroxokomplex, $\text{Fe}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$, az egymagvú részecskéktől függetlenül is reagálhat különböző ligandumokkal. Felhívtuk a figyelmet arra, hogy bizonyos hullámhossztartományban a vas(III)oldatokban lezajló reakciók fotometriás követése elsősorban a hidroxodimer koncentrációváltozását tükrözi. Ezek a megfigyelések jelentőséggel bírnak a vas(III)ion reakcióinak további mechanizmuskutatása szempontjából.

A hidroxodimer reakcióinak azonosítására általunk kidolgozott tesztreakció vizes vas(III)oldatok bármilyen (szerves vagy szervetlen) ligandummal való tanulmányozásánál hasznos lehet. A kétmagvú vas(III)központ reaktivására nyert információk jelentősen elősegíthetik a vas(III)ion biológiai szerepének kutatását, különösen a hasonló szerkezeti részletet tartalmazó enzimek hatásmechanizmusának megértését.

A vas(III) - kén(IV) rendszerben elért eredmények egyrészt az ipari füstgázok kéntelenítésére használt eljárások optimalizálása és fejlesztése során lehetnek jelentősek, másrészt hozzájárulhatnak a kén-dioxid légköri szerepét tisztázó atmoszféramodellek kidolgozásához. Az értekezés eredményei arra is újra rámutatnak, hogy kinetikai görbék megbízható kiértékelése a kinetikai modell numerikus integrálása és legkisebb négyzetek elvén alapuló illesztés segítségével olyan esetekben is lehetséges, amikor a teljes reakció összetettsége miatt a pszeudo-elsőrendű körülmények megteremtésén alapuló hagyományos kinetikai módszerek egyáltalán nem, vagy csak nagyon pontatlanul alkalmazhatók.

5. Tudományos közlemények

5.1. Az értekezés témájához kapcsolódó publikációk

Közlemények:

6. Gábor Lente, István Fábián

Reactions of the Iron(III) Hydroxo Dimer with Simple Inorganic Ligands

Inorg. Chem., közlésre beküldve.

5. Gábor Lente, István Fábián

Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Sulfur(IV) by Iron(III) at Metal Ion Excess

J. Chem. Soc., Dalton Trans., közlésre beküldve a Dalton Discussion 4 konferenciához kapcsolódó különszámba

4. Gábor Lente, István Fábián

A Simple Test to Confirm the Ligand Substitution Reactions of the Hydrolytic Iron(III) Dimer

Reaction Kinetics and Catalysis Letters, **2001**, 73, 117-125.

3. Gábor Lente, M. Elizabeth A. Magalhães, István Fábián

Kinetics and Mechanism of Complex Formation Reactions in the Iron(III) - Phosphate Ion System at Large Iron(III) Excess. The Formation of a Tetranuclear Complex

Inorganic Chemistry, **2000**, 39, 1950-1954.

2. Gábor Lente, István Fábián

A New Reaction Path in the Dissociation of the $\text{Fe}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ Complex

Inorganic Chemistry, **1999**, 38, 603-605.

1. Gábor Lente, István Fábián

The Early Phase of the Iron(III) - Sulfite Ion Reaction. The Formation of a Novel Iron(III)-Sulfite Complex

Inorganic Chemistry, **1998**, 37, 4204-4209.

Konferenciaanyagok:

13. Gábor Lente, István Fábián (meghívott előadás)

Kinetics and Mechanisms of the Oxidation of Sulfur(IV) by Iron(III) at Metal Ion Excess

Dalton Discussion 4, meghívott előadó, 2002. január 10-13, Kloster Banz, Németország.

12. Lente Gábor, Fábián István (előadás)

A vas(III)-hidroxodimer reakciói egyszerű szervesetlen anionokkal

XXXVI. Komplexkémiái Kollokvium, 2001. május 26-28, Pécs.

11. Gábor Lente, István Fábián (előadás)

Reactions of the hydrolytic iron(III) dimer $\text{Fe}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ with simple inorganic oxoanions

Inorganic Reaction Mechanisms Meeting, 2001. január 7-9, Galway, Írország.

10. Lente Gábor, Fábián István (előadás)

A vas(III)-hidroxodimer reakciói egyszerű szervesetlen ionokkal

Az MTA reakciókinetikai és fotokémiai munkabizottságának ülése, 2000. október 19-20, Gyöngyöstarján.

9. M. Elizabeth A. Magalhães, Gábor Lente, István Fábián (poszter)

Highly labile sulphito complexes of chromium(III)

34th International Conference on Coordination Chemistry, 2000. július 9-14, Edinburgh, UK.

8. Hadady Zsuzsa, Lente Gábor, Fábián István (előadás)

Vas(II)ion gyors képződésének követése szelektív kinetikai detektálással

XXXV. Komplexkémiai Kollokvium, 2000. május 26-28, Kecskemét.

7. Fábián István, Lente Gábor, Nemes Attila, Tóth Zsuzsanna (előadás)

Reaktív köztitermékek egyszerű szervesetlen vegyületek redoxireakcióiban

XXXIV. Komplexkémiai Kollokvium, 1999. május 19-21, Tata.

6. Gábor Lente, István Fábián (poszter)

Kinetic Modelling of the Reaction between Iron(III) and Sulfite Ion at Large Iron(III) Excess

Gordon Research Conference, Inorganic Reaction Mechanisms, 1999. február 27- március 5, Ventura, CA, USA.

5. Gábor Lente, M. Elizabeth A. Magalhães, István Fábián (poszter)

Unusual Complex Formation in the Iron(III) - Phosphate Ion System at Large Iron(III) Excess

Inorganic Reaction Mechanisms Meeting 98, 1999. január 7-9, Cambridge, UK.

4. Lente Gábor, Fábián István (előadás)

A $\text{Fe}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ komplex bomláskinetikája

XXXIII. Komplexkémiai Kollokvium, 1998. május 4-6, Paks.

3. Gábor Lente, István Fábián (poszter)

A New Reaction Path in the Formation and Decomposition of the $\text{Fe}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ Complex

Inorganic Reaction Mechanisms Meeting 97, 1998. január 8-10, Debrecen.

2. Lente Gábor, Fábián István (előadás)

Kompleképződés a vas(III) - szulfition reakció kezdeti szakaszában

XXXII. Komplexkémiai Kollokvium, 1997. június 4-6, Kecskemét.

1. Gábor Lente, István Fábián (előadás)

Complex Formation and Redox Reactions in the Iron(III) - Sulfite Ion System

Inorganic Reaction Mechanisms Meeting 96, 1996. december 21-23, York, UK.

5.2. Az értekezés témájához nem kapcsolódó publikációk

Közlemények:

6. Gábor Lente, James H. Espenson

Kinetics and Mechanism of Oxygen Transfer to Methyl(oxo)dithiolatorhenium(V) Complexes

Inorganic Chemistry, **2000**, *39*, 4809-4814.

5. Gábor Lente, Xiao-Peng Shan, Ilia A. Guzei, James H. Espenson

Synthesis and Structure of Rhenium(IV) and Rhenium(V) Complexes with Ethanedithiol Ligands

Inorganic Chemistry, **2000**, *39*, 3572-3576.

4. Gábor Lente, Ilia A. Guzei, James H. Espenson

Kinetics and Mechanism of the Monomerization of a Re(V) Dithiolato Dimer with Monodentate Ligands. Electronic and Steric Effects

Inorganic Chemistry, **2000**, *39*, 1311-1319.

3. Gábor Lente, Josemon Jacob, Ilia A. Guzei, James H. Espenson

Kinetics and Crystallographic Studies of the Ligand Monomerization of a Dithiolato(methyl)(oxo)rhenium(V) Dimer

Inorganic Reaction Mechanisms, **2000**, *2*, 169-177.

2. Josemon Jacob, Gábor Lente, Ilia A. Guzei, James H. Espenson

Monomerization of a Rhenium(V) Dimer by Ligation

Inorganic Chemistry, **1999**, *38*, 3762-3763.

1. Gábor Lente, A. Mark Dobbing, David T. Richens

Kinetic Studies of Water Exchange and Substitution by NCS⁻ on the Sulfur-capped Triangular Ion [Mo₃(μ₃-S)(μ-O)₃(OH₂)₉]⁴⁺

Inorganic Reaction Mechanisms, **1998**, *1*, 3-16.

Egyetemi előadás meghívások:

2. Gábor Lente

Reactivity of New Methyl(oxo)rhenium(V) complexes

Miami University, 1999. november 18., Oxford, OH, USA.

1. Gábor Lente**Reactivity of New Methyl(oxo)rhenium(V) complexes**

Iowa State University, 1999. szeptember 15., Ames, Iowa, IA, USA.

*Konferenciaanyagok:*4. Lente Gábor, James H. Espenson (előadás)**A [(o-SC₆H₄CH₂S)(CH₃)Re^VO]₂ dimer monomerizációjának mechanizmusa**

XXXV. Komplexkémiái Kollokvium, 2000. május 26-28, Kecskénét.

3. Lente Gábor (előadás)**Új metil(oxo)rénium(V) komplexek reakciói**

Az MTA reakciókinetikai és fotokémiai munkabizottságának ülése, 2000. április 27-28, Balatonalmádi.

2. Gábor Lente, James H. Espenson (poszter)**Oxygen Transfer Reactions of Novel Methyl(oxo)rhenium(V) Complexes**

European Conference on Inorganic Mechanisms, 2000. január 7-8, Zágráb, Horvátország.

1. Gábor Lente, David T. Richens (poszter)**¹⁷O NMR Study of Water Exchange on the Mixed Oxo-Sulfido Trinuclear Incomplete Cuboidal Cluster Ion [Mo₃(μ₃-S)(μ₂-O)₃(H₂O)₆]⁴⁺**

Inorganic Reaction Mechanisms Meeting 97, 1998. január 8-10, Debrecen.