



MULTINUCLEAR NMR SPECTROSCOPY STUDIES OF
SOME ALUMINIUM COMPLEXES IN SOLUTION

PhD thesis

Andrea Bodor

University of Debrecen
Debrecen, 2000

I. Bevezetés, célkitűzések

Az alumínium a XX század féme. Felfedezése a múlt század közepére esik, nagyobb tételben azonban csak a múlt század végén állították elő. Azidótájt az ára az ezüstével vetekedett, annak ellenére, hogy a földkéregben előforduló leggyakoribb fém. Jelentősége a vaséval hasonlítható össze és alkalmazása is a vaséval együtt értékelhető. Ha az alumínium oldaláról vizsgálódunk, akkor könnyen észrevehetjük a következő előnyöket. Ötvözetei összevethető szilárdságúak az acélokéval, de jóval kevésbé korrodeálódnak (passzíválódás) és jóval könnyebbek (7.8 g cm^{-3} és 2.7 g cm^{-3}). Ahol erős, de könnyű szerkezeti anyagra van szükség, mint pl. repülőgépipar, építőipar, ott az alumíniumot megtaláljuk. Az elektrotechnikai alkalmazás rávilágít az alumínium másik nagy előnyére, nevezetesen arra, hogy kicsi a fajlagos ellenállása, a drága réz helyett így az erősáramú elektrotechnika első számú fémes vezető anyaga. Az alumínium nem alattomos fém, a jelenlegi kutatási eredmények azt mutatják, hogy nem található meg az élő szervezetekben. Sem jelenléte, sem hiánya nem oka betegségeknek, legalábbis egyértelmű bizonyítékok ezt nem támasztják alá. A biokémiai és élettani ciklusban való megjelenése kizárólagosan az emberi tevékenység (ipari termelés) eredménye, következésképpen az élő szervezetekben nem fejlődött ki védekező rendszer ellene. Időről-időre felmerül toxikus volta. Az Alzheimer kór és az alumínium szervezetbeli jelenléte közötti kapcsolat nagyon valószínű, és az élő szervezetek kalcium és magnézium háztartásába való beépülésével is "alaposan gyanúsítható". Az alumínium biológiai szerepe az elmúlt évtizedek aktív kutatómunkája ellenére sem tekinthető tisztázottnak. Az azonban egyértelmű, hogy az Al^{3+} ion, hidrolízisre való erős hajlama miatt, csak komplex vegyületei formájában juthat el a "tethelyre", ahol kedvező (gondoljunk terápiás alkalmazásaira) vagy káros hatását kifejtheti. A komplexképzésben a természetben előforduló fluorid és az oxigéntartalmú kismolekulák, például a citrát (Cit), oxalát (Ox) külön-külön és együttesen is szerepet játszanak, és a vizes oldatban elkerülhetetlenül jelenlévő OH^- ion hatása sem hanyagolható el. Az alumínium kémiájára vonatkozó ismereteink hiányosságának egyik oka az, hogy az alumínium igen nehezen vizsgálható. Az olcsó és könnyen hozzáférhető műszeres technikák számára rejtőzködő elem. A látható, infravörös és ultraibolya spektrofotometriai és az elektrokémiai módszerek csak igen közvetetten alkalmazhatók. Az NMR

szempontjából a ^{27}Al atommag 100 %-os jelenlétével biztató lehetne, de az $I=5/2$ – es értékű magspin és a belőle következő gyors kvadrupólus relaxáció, a széles jelek nem tették az NMR spektroszkópusok kedvelt mérési tárgyává. Így az alumínium komplexek oldatbeli szerkezetéről is keveset tudunk. Egyensúlyi kémiájának vizsgálata sem könnyű az előzőek szerint, amit még tetéz kinetikai inertsége is. Ennek következtében az alumíniumról szóló egyensúlyi tárgyú dolgozatok visszatérő gondja az "egyensúly elérése". Azt mondhatjuk, hogy az alumínium koordinációs kémiai vizsgálata kényszerűen mindig "kinetikával terhelt". A leírtak fényében a munkánk célja az volt, hogy:

1. megvizsgáljuk koordinációs kémiai igényességgel az Al^{3+} ion és néhány fémion – szállító ligandum (F^- , OH^- , oxalát, citrát) vizes oldatait az eddigi eredmények ellenőrzése céljából.
2. eszközként alkalmazva a multinukleáris NMR spektroszkópiát, elsősorban a ligandumok NMR aktív magjainak (^1H , ^{13}C és ^{19}F) mérésével közvetlen módszerrel igazoljuk az egyensúlyi modellekből következő részecskeeloszlást.
3. felhasználva az utóbbi évtized rohamos fejlődését a kismolekulák NMR spektroszkópiás szerkezetvizsgálatában, szerkezeti információkat gyűjtünk a képződő komplexek oldatbeli szerkezetéről, és összevessük azt a szilárd komplexekre vonatkozó diffrakciós eredményekkel.
4. a dinamikus NMR teljes eszköztárát felsorakoztatva a gyakorlatilag hiányzó, vagy csak kvalitatív becsléseken alapuló egyensúlyi dinamikai információkat gyűjtünk az Al^{3+} és az előzőekben felsorolt ligandumok vizes oldatbeli egyensúlyairól.

II. Alkalmazott vizsgálati módszerek

Legfontosabb kísérleti eszközünk a magmágneses rezonancia spektroszkópia (NMR) volt. A ^1H , ^{13}C , ^{19}F és ^{27}Al NMR spektrumokat Bruker 360 és 500 MHz-es készülékeken vettük fel és a WINNMR program segítségével dolgoztuk fel. Az egyszerű egydimenziós méréseken (^1H , ^{19}F) kívül ^{13}C NMR esetén a ^1H lecsatoláshoz az "inverse gated" és "power gated"; polarizáció átvitelhez a DEPT impulzusszekvenciákat alkalmaztuk. Szükség esetén a szerves kismolekulák tanulmányozásánál bevált két dimenziós korrelációs módszerekhez folyamodtunk: COSY, NOESY, ROESY, HETCOR, LR HETCOR. Ezek segítségével elvégezhető a jelazonosítás, esetenként a jelek intenzitásából a komplexek stabilitási állandói határozhatók meg. A csatolási séma és a $^2J_{\text{HH}}$ és $^3J_{\text{CH}}$ spin-spin csatolási állandók lehetővé teszik az oldatban lévő komplexek szerkezetének meghatározását.

Az egyensúlyi rendszereinkben előforduló kémiai cserefolyamatokat mágnesezettség átviteli módszerekkel tanulmányoztuk. A T_1 skálán történő méréseknél szelektív inverzióátvitelt egy dimenzióban a DANTE szekvenciával, két dimenzióban az EXSY impulzusszekvenciával végeztük. Az eredményeket a MATLAB programmal, a Gauss – Newton – Marquardt féle nem lineáris legkisebb négyzetek módszerével értékeltük. A T_2 skálán a jelszélesség mérése mellett a teljes jelalak analízist is alkalmaztuk. A spektrumokat a Bloch egyenletek mátrix formalizmusa alapján számoltuk ki, a mért és számolt spektrumokat jellegzetes adataik, a jelek szélessége, eltolódása és intenzitása alapján hasonlítottuk össze.

Egyensúlyi méréseket az alumínium – oxalát – fluorid rendszerben potenciometriás módszerrel, fluorid ionszelektív és kinhidron elektród együttes alkalmazásával végeztünk. A stabilitási szorzatokat, amelyek ún. sztöchiometriai állandók, a LETAGROP program alkalmazásával számítottuk ki.

Az oldatok pH-ját lehetőség szerint kombinált elektróddal mértük. Savas oldatokban az elektródot tönkretévő HF jelenlétében a F^-/HF ^{19}F NMR jelének, illetve nagy, nem állandó elektrolitkoncentráció elkerülhetetlensége folytán, lúgos oldatokban a CN^-/HCN ^{13}C NMR jelének kémiai eltolódását mérve "in situ" határoztuk meg a pH-t.

III. Új tudományos eredmények

Munkánk során az alumínium és néhány fontos ligandum komplexének összetételét, oldatbeli szerkezetét és kinetikai sajátosságait határoztuk meg multinukleáris NMR módszerekkel. Eredményeinkkel sikerült a korábban már vizsgált rendszerekre vonatkozó ismereteket kiegészíteni, pontosítani és az ellentmondások egy részét feloldani. Az egyensúlyok dinamikai jellemzésében gyökeresen új eredményeket értünk el.

1. Az alumínium – fluorid ^{19}F NMR vizsgálata során azonosítottuk a törzskomplexeket és a jelintenzitások segítségével kiszámoltuk ezek stabilitási állandóit. Az alkalmazott közegetől függően változott a részecskék száma. Így, 3 M KCl háttérelktrolit mellett az $\text{AlF}_i^{(3-i)+}$, $i = 1 - 3$, míg 0.6 M TMACl közegben az $\text{AlF}_i^{(3-i)+}$, $i = 1 - 5$ komplexek jelennek meg. Az irodalomban számos utalás történik az AlF_5^{2-} és AlF_6^{3-} részecskékre, ám létezésüket vizes oldatban eddig még nem igazolták. Az általunk felvett ^{19}F NMR spektrumok egyértelműen bizonyítják az AlF_5^{2-} komplex képződését, de nem utalnak AlF_6^{3-} jelenlétére még nagyon nagy F^- fölösleg mellett sem. Megállapítottuk, hogy ha ez a komplex mégis létezik vizes közegben, akkor stabilitási állandója, $K_6 < 0,5$.
2. Az alumínium – fluorid rendszerben megjelenő egyes törzskomplexek jelszélessége pH, illetve hőmérsékletfüggő. Teljes jelalak analízissel és mágnesezettség átviteli mérésekkel bizonyítottuk, hogy a rendszer egyensúlyi dinamikáját a F^- csere jellemzi és nem a komplexképződés. A fluoridcsere valószínűleg asszociatív interchange mechanizmussal írható le. Megállapítottuk, hogy a cseresebességi állandók értéke nagyobb a vízcsere-re vonatkozó állandóknál, és értékük a szubsztitúció mértékével nő. Alacsony hőmérsékleten az AlF_2^+ részecske *cisz* és *transz* izomerjei is azonosíthatóak.
3. Az alumínium – oxalát rendszerben ^{13}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_2^- komplexnek két azonos intenzitású jelét detektáltuk, ez a *cisz* és *transz* izomerekhez rendelhető. Vizsgáltuk az izomerizáció hőmérséklet függését, megállapítva, hogy az Al^{3+} belső koordinációs szférájában történik az átrendeződés. Az AlOx_3^{3-} részecske és a szabad oxalát közötti csere csak magasabb hőmérsékleten észlelhető. A

mágnesezettség átviteli kísérletek eredményeiből számolt aktiválási paraméterek D, vagy I_d mechanizmusra utalnak.

4. Az alumínium – fluorid – oxalát rendszerben négy vegyes ligandumú részecskét találtunk potenciometriásan (AlFO_x, AlF₂Ox⁻, AlFOx₂²⁻, AlF₂Ox₂³⁻) és kiszámoltuk a stabilitási állandókat. Összemérhető c_F és c_{Al} koncentrációviszonyok mellett a vegyes komplexek képződése meghatározó fontosságú. A komplexeket ¹³C és ¹⁹F NMR segítségével is azonosítottuk. Széles NMR jelek 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.
5. Az alumínium – citrát rendszerben megjelenő egymagvú és hárommagvú komplexeket egyaránt azonosítottuk ¹H és ¹³C NMR mérésekkel. Az Al(Cit)₂³⁻ és a hárommagvú Al₃(OH)₄(H₋₁Cit)₃⁷⁻ (Sy) részecskék szerkezete oldatban viszonylag szimmetrikus, amint azt a jelszegény NMR spektrumok is alátámasztják. Elvégeztük a hárommagvú Al₃(OH)(H₋₁Cit)₃⁴⁻, (As), komplex esetén az igencsak jelgazdag ¹H és ¹³C 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.
6. 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)₂³⁻ 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)₂³⁻ esetén az aktiválási entrópia nagy negatív értéke asszociatív jellegű (I_a) 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⁻ kinetikai szerepe magyarázható az egyik Al³⁺ – hoz való átmeneti koordinálódásával, ami a komplexet labilissá teszi. A komplexek labilitási sorrendje Al(Cit)₂³⁻ > 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	ΔH^* (kJ mol ⁻¹)	ΔS^* (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	k_{298} (s ⁻¹)	Mechanizmus
AlOx ₂ ²⁻ / intra	67 ± 5	-6 ± 6	5 ± 0,5	kötés felhasadás
AlOx ₃ ³⁻ / Ox	164 ± 17	225 ± 51	6,6·10 ⁻⁵	D/I _d
Al(Cit) ₂ ³⁻ / Cit	43 ± 1	-90 ± 29	1,0 ± 0,1	I _a
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 _a

Közlemények jegyzéke

1. A. Bodor, I. Tóth, I. Bányai, Z. Szabó, G. T. Hefter: ^{19}F NMR Study of the Equilibria and Dynamics of the $\text{Al}^{3+}/\text{F}^-$ system; *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 2530.
2. G. T. Hefter, A. Bodor, Imre Tóth: Does AlF_6^{3-} exist in solution? (*közlésre beküldve*)
3. A. Bodor, I. Bányai, I. Tóth: Structural study of the Al(III) – citrate system (*közlésre előkészítve*)
4. A. Bodor, I. Bányai, L. Zékány, I. Tóth: Dynamic study of the Al(III) – citrate system (*közlésre előkészítve*)
5. I. Bányai, A. Bodor: Simple Pulse Sequence for Studying Proton Exchange on Strongly Biased Systems (*közlésre előkészítve*)
6. A. Bodor, I. Tóth, I. Bányai: Potentiometric and NMR Studies of the Aluminium – Fluoride – Oxalate System (*közlésre előkészítve*)
7. M. Gaspar, R. Grazina, A. Bodor, E. Farkas, M. A. Santos: Siderophore analogues: a new macrocyclic tetraamine tris(hidroamate) ligand; synthesis and solution chemistry of the iron(III), aluminium(III) and copper(II) complexes; *Chem. Soc., Dalton Trans*, **1999**, 799.

Előadások és poszterek jegyzéke

1. Bodor A., Bányai I., Tóth I.: Al(III) – citrát: szerkezet és dinamika; (Komplex Kémiai Kollokvium, Kecskemét, 1997, június 22–24, előadás)
2. A. Bodor, I. Bányai, I. Tóth, L. Petterson, S. Angus – Dunne, M. Hashimoto: H_2PO_4^- - MoO_4^{2-} - H_2O_2 System: potentiometric and ^{31}P NMR study of equilibrium and dynamics; (Inorganic Reaction Mechanisms Meeting 97, Debrecen, 8–10 Jan, 1998, poszter)
3. A. Bodor, I. Tóth, L. Zékány, I. Bányai, Z. Szabó, G.T.Hefter: Al(III) – F^- system: ^{19}F -NMR study of equilibrium and dynamics; (Inorganic Reaction Mechanisms Meeting 97, Debrecen, 8–10 Jan, 1998, poszter)
4. A. Bodor, I. Bányai, I. Tóth: Slow dynamics in Al(III) – ligand (fluoride, oxalate, citrate) systems; (COST D8 and ESF WORKSHOP on Biological and Medicinal Aspect of Metal Ion Speciation, József Attila University, Szeged, 22–25 August, 1998, előadás)

5. A. Bodor, I. Tóth, I. Bányai: Equilibrium and dynamics of $\text{Al}^{3+} - \text{Ox}^{2-} - \text{F}^-$ system: a potentiometric and ^{19}F NMR study; (XXXIII International Conference on Coordination Chemistry, Florence, Italy, August 30 – September 4, 1998, poszter)
6. A. Bodor, I. Bányai, I. Tóth, L. Petterson, S. Angus – Dunne, M. Hashimoto: $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{MoO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}_2$ System: potentiometric and ^{31}P NMR study equilibrium and dynamics; (XXXIII International Conference on Coordination Chemistry, Florence, Italy, August 30 – September 4, 1998, poszter)
7. Bodor A., Bányai I., Tóth I.: Multinukleáris NMR alkalmazása Al(III) komplexek vizsgálatában; (EMT konferencia, Kolozsvár, 1998 november 20–21, előadás)
8. Bodor A., Bányai I., Tóth I.: Multinukleáris NMR alkalmazása alumínium fluorid és alumínium citrát rendszerek vizsgálatában; (Komplex Kémiai Munkabizottsági Ülés, Debrecen, 1999 április 16, előadás)
9. Bodor A., Bányai I., Tóth I.: Oldatszerkezet vizsgálata NMR spektroszkópiával; (Komplex Kémiai Kollokvium, Kecskemét, 2000 május 24–26, előadás)
10. A. Bodor, I. Bányai, I. Tóth: Structure Elucidation by NMR Techniques for Trinuclear Al – Citrate species; (ICCC34, Edinburgh, 9–14 July, 2000, poszter)
11. I. Tóth, A. Bodor, I. Bányai, L. Zékány: Slow Dynamics in Al(III) – Ligand Systems Studied by Multinuclear NMR; (ICCC34, Edinburgh, 9–14 July, 2000)
12. A. Bodor, I. Bányai, J. Glaser: Multinuclear NMR Assignment in Heterobimetallic Pt – Tl Complexes; (ICCC34, Edinburgh, 9–14 July, 2000, poszter)