



**Al(III)- ÉS Tl(III)- AMINOPOLIKARBOXILÁTO ÉS Tl(III)
ÁTMENETIFÉM-IONOKKAL ALKOTOTT FÉM-FÉM
KÖTÉST TARTALMAZÓ CIANOKOMPLEXEI
SZERKEZETÉNEK ÉS FLUXIONALITÁSÁNAK
VIZSGÁLATA NMR-SPEKTROSKÓPIA
ALKALMAZÁSÁVAL**

Doktori (Ph.D.) értekezés

Jószai Róbert

Debreceni Egyetem
Debrecen, 2006



**Al(III)- ÉS Tl(III)- AMINOPOLIKARBOXILÁTO ÉS Tl(III)
ÁTMENETIFÉM-IONOKKAL ALKOTOTT FÉM-FÉM
KÖTÉST TARTALMAZÓ CIANOKOMPLEXEI
SZERKEZETÉNEK ÉS FLUXIONALITÁSÁNAK
VIZSGÁLATA NMR-SPEKTROSKÓPIA
ALKALMAZÁSÁVAL**

Doktori (Ph.D.) értekezés

Jószai Róbert

Témavezető: Dr. Tóth Imre egyetemi tanár

Debreceni Egyetem
Debrecen, 2006

TARTALOMJEGYZÉK

1.	BEVEZETÉS.....	1
2.	IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	4
2.1.	Az Al(III)–H ₂ edbhp (etiléndiamin-N,N'-2,2'-bisz(3-hidroxi-propionsav)) rendszer.....	4
2.2.	Az M ^{III} -etiléndiamintetraacetát (M ^{III} =Al, Ga, In és Tl) komplexek.....	5
2.3.	Fém-fém kötést tartalmazó vegyületek.....	7
3.	KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK ÉS ALKALMAZOTT MÓDSZEREK	10
3.1.	Vegyszerek, előállított anyagok.....	10
3.1.1.	Az alumínium(III)vegyületek előállítása.....	10
3.1.2.	A Tl(edta) ⁻ -komplex előállítása.....	10
3.1.3.	A (CN) ₅ Pt–Tl _(s) előállítása.....	11
3.1.4.	A K ₂ [Ni(CN) ₄]·3H ₂ O és K ₂ [PdCl ₄]·3H ₂ O előállítása.....	12
3.1.5.	Az intermetallikus adduktumok előállítása.....	12
3.2.	Kísérleti módszerek.....	14
3.2.1.	Multinukleáris NMR-spektroszkópia.....	14
3.2.2.	pH-potenciometria.....	15
3.2.3.	UV–VIS spektrofotometria.....	16
3.2.4.	Egyéb műszeres eljárások.....	16
4.	A KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS TÁRGYALÁSUK.....	20
4.1.	Az Al(edbhp)-komplex oldategyensúlyi és szerkezeti vizsgálata.....	20

4.2.	Az M^{III} -etiléndiamintetraacetát komplexek ($M(edta)^-$, $M^{III}=Al, Ga, In$ és Tl) szerkezetének és fluxionalitásának vizsgálata oldatban multinukleáris NMR-spektroszkópia és DFT számolások alkalmazásával.....	35
4.2.1.	Az $Al(edta)^-$ -komplex.....	35
4.2.2.	A $Ga(edta)^-$ -komplex.....	45
4.2.3.	Az $In(edta)^-$ -komplex.....	48
4.2.4.	A $Tl(edta)^-$ -komplex.....	51
4.3.	A $(CN)_5Pt-Tl$ -aminopolikarboxilát-származékok előállítása és jellemzése.....	59
4.3.1.	1H NMR spektroszkópia.....	60
4.3.2.	^{13}C NMR spektroszkópia.....	64
4.3.3.	^{195}Pt NMR spektroszkópia.....	66
4.3.4.	^{205}Tl NMR spektroszkópia.....	67
4.3.5.	UV-VIS spektrofotometriás mérések.....	70
4.3.6.	Egykristály röntgendiffrakciós vizsgálat.....	70
4.3.7.	DFT számolások. A $[(CN)_5Pt-Tl(edta)]^{4-}$ -komplex oldatbeli szerkezete.....	71
4.4.	A $Hg(CN)_2$ kölcsönhatása átmenetifémek síknégyzetes cianokomplexeivel.....	76
4.4.1.	Spektroszkópiás vizsgálatok oldatfázisban.....	76
4.4.2.	A szilárd vegyületek vizsgálatai.....	77
5.	AZ ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK ÖSSZEFOGLALÁSA.....	97
6.	SUMMARY OF NEW RESULTS.....	100
7.	ИЗЛОЖЕНИЕ НАУЧНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	103
8.	IRODALOMJEGYZÉK.....	106
9.	KÖZLEMÉNYEK JEGYZÉKE.....	112
10.	KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	115

1. BEVEZETÉS

Az alumínium a földkéreg leggyakoribb fémeseleme (8,3% (m/m)), a szerves természetű környezet alapvető alkotója. Fémként ma már nélkülözhetetlen szerkezeti anyag, vegyületei is széleskörű alkalmazást nyertek az ipar számos területén, a katalizátoroktól az ivóvíz előállításán át az élelmiszeradalékokig.¹ Az Al(III) vizes oldatokban való kutatásának elsősorban mégis egyes természetes vizekben a „savas esők” okozta Al-koncentráció növekedés adott jelentős lökést az elmúlt 20–25 évben. Az Al(III)-ion vizsgálata nem kínál könnyű kísérleti módszereket. Nincs UV-látható elnyelése, diamágneses, azaz ESR-jelet nem ad, redoxireakciói vizes közegben nem játszódnak le, így a szokásos elektrokémiai mérések nem alkalmazhatók. A pH-potenciometria fontos vizsgálati módszer, de alkalmazását a lassú egyensúlyi folyamatok nehezítik. Az ²⁷Al-izotóp (I = 5/2) ugyan 100%-ban van jelen a természetben, és pl. az Al(H₂O)₆³⁺ jele jól mérhető, de a kvadrupólus mag NMR-jele nem szimmetrikus közegben kiszélesedik, esetenként nem is észlelhető. Az NMR-spektroszkópia gyakran az Al(III)-komplex ligandumainak jelen mérve hasznos igazán.²

A periódusos rendszer 13. csoportjába tartozó alumínium vizes oldatban kizárólag +3 oxidációs állapotban fordul elő. Az ion egyértelműen „hard”, stabilis komplexeket képez a „hard” donoratomokat tartalmazó ligandumokkal, így jól ismeretesek az alumíniumnak a F⁻-ionnal és O-donort tartalmazó ligandumokkal, pl. hidroxiddal és szerves karbonsavakkal alkotott komplexei.

A periódusos rendszer 13. csoportjának legnehezebb eleme a tallium. Ezt az elemet 1861/2-ben *Crookes* és *Lamy* fedezte fel, egymástól függetlenül és a lángspektrumában megjelenő, jellemző fényes zöld vonaláról kapta a nevét (a görög *θαλλός* és a latin *thallos* bimbózó hajtást vagy gallyat jelent).³ A tallium a periódusos rendszer 81. eleme, olvadáspontja 303,5 °C, sűrűsége 11,85 g/cm³. Kémiaja az elmúlt évtizedekben nem tartozott a legaktívabban kutatott területek közé, talán éppen a tallium túlhangsúlyozott, *Agatha Cristie* krimije⁴ révén a

laikusok között is ismerté vált mérgező volta miatt. Nyilván csökkentették az érdeklődést az elem és vegyületeinek hanyatló technikai alkalmazásai is. Az alap kutatáson túl, a speciális orvosi diagnosztikai felhasználása mellett az anyagtudomány egyes területein azért fel-felbukkan a tallium. A mintegy kilencezer oldalas *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* a tallium szeretlen kémiájáról tíz oldalt tartalmaz.⁵ Alaposan és részletesen tárgyalja a tallium és vegyületei kémiáját A. G. Lee 1971-ben megjelent klasszikus könyve³ és egy később megjelent, Downs által szerkesztett kötet.⁶ Az NMR-spektroszkópia meghatározóan fontos kísérleti módszer a tallium modern kémiájában. Az elem mindkét izotópja, ²⁰⁵Tl (70,5%) és ²⁰³Tl (29,5%), I = 1/2 spinű mag, az ¹H NMR-re vonatkoztatott abszolút érzékenységi arány a gyakorlatban használt ²⁰⁵Tl esetében 0,13, azaz nagyon jól mérhető NMR-rel. Ráadásul a kémiai eltolódás több ezer ppm tartományban változhat, érzékenyen jelezve a finom kémiai különbségeket is.⁷ A ²⁰⁵Tl nem mérhető minden NMR laborban, azonban a ²⁰⁵Tl–X skaláris csatolási állandók az X-magon mérve is rendelkezésre állnak és értékes szerkezeti adatokat jelentenek.

Manapság a nehéz fématomok közötti kölcsönhatásokat nagy érdeklődéssel vizsgálják, talán azért is, mert a fém-fém kötést tartalmazó vegyületek előállítására nagy gyakorlati jelentőséggel bír.⁸ Az átmenetifémek komplexei, köztük a platinavegyületek, heterogén és homogén katalizátorként egyaránt jelen vannak az ipari gyakorlatban. A Tl(III)/Tl(I) – Pt(II)/Pt(IV) redoxireakciók a kételektronos redoxireakciók fontos modell-rendszerei. Jól ismert egyes Pt-vegyületeknél (pl. a $K_{1,75}Pt(CN)_4 \cdot 1,5H_2O$ esetében), hogy a fém-fém kötések vonalán egydimenziós vezetés alakulhat ki.⁹ Nagyon divatos kutatási terület manapság a fémklaszterek fotofizikai, fotokémiai és mágneses tulajdonságainak vizsgálata is.

Jelen munkánk során az Al(III) és a Tl(III) komplexeit vizsgáltuk, egyensúlyi és szerkezeti, valamint az oldatbeli fluxionalitásra vonatkozó adatokat

kívántunk meghatározni. Célkitűzéseink (utalva a módszerekre és a kapott eredményekre) röviden az alábbiak szerint foglalhatók össze.

Az Al(III) etiléndiamin-N,N'-2,2'-bisz(3-hidroxi-propionsav)-val (H₂edbhp) való kölcsönhatását vizsgáltuk vizes oldatban. pH-potenciometria segítségével meghatároztuk a komplexek egyensúlyi állandóit. Röntgendiffrakciós vizsgálatok alapján a szilárd komplex, míg elektropray ionizációs tömegspektroszkópiás (ESI MS) mérések alapján az oldatban jelen levő részecske szerkezetét írtuk le (4.1. fejezet).¹⁰

Az M(edta)⁻ (ahol M = Al, Ga, In és Tl) komplexek vizsgálata oldatban ¹H, ¹³C és ²⁷Al NMR alkalmazásával történt, követve a fluxionalitás alakulását a hőmérséklet, a pH és az oldószerek változtatásával. A kísérleti tapasztalatokat összevetettük a DFT (density functional theory, sűrűségfüggvény elmélet) számolásokat végző együttműködő partnereink eredményeivel is. (4.2. fejezet)¹¹

A töltés nélküli [(CN)₅Pt-Tl_(s)]⁰ vegyületből¹² kiindulva előállítottunk olyan származékokat, melyek különböző aminopolikarboxilát ligandumokat tartalmaznak. A képződő komplexeket UV-VIS és NMR-spektroszkópia, sikeres kristálynövesztés esetében röntgendiffrakció alkalmazásával, néhány esetben pedig DFT segítségével kíséreltük meg minél alaposabban jellemezni. A feltárt szerkezeti, egyensúlyi, kinetikai ismereteket foglalja össze dolgozatom 4.3. fejezete.¹³

A K₂[M(CN)₄] (ahol M = Ni(II), Pt(II), Pd(II)) és a Hg(CN)₂ közötti kölcsönhatást vizsgáltuk UV-látható, valamint ¹⁹⁵Pt és ¹³C NMR spektroszkópia alkalmazásával vizes oldatokban. A szerkezeti és kötésviszonyok tisztázására szilárd fázisban elektronmikroszkópia, Raman, lumineszcencia és röntgen-fotoelektron spektroszkópia (XPS), valamint egykristály röntgendiffrakció segítségével végeztünk vizsgálatokat (4.4. fejezet).¹⁴

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. Az Al(III)–H₂edbhp (etiléndiamin-N,N'-2,2'-bisz(3-hidroxi-propionsav)) rendszer

Az edta-típusú ligandumokat széleskörűen alkalmazzák az iparban és az analitikai kémiában egyaránt. Sajnos, ezek a ligandumok általában nehezen és lassan bomlanak le a természetben. Emiatt aztán jelentős igény mutatkozik helyettesítésükre biológiailag lebontható vegyületekkel, mivel ezek használatával csökkenthető lenne a komplexképzők környezetre gyakorolt káros hatása.¹⁵ Ezek a kelátképző ligandumok akkumulálódnak a természetes vizekben, komplexeket képeznek a környezetünkben található fémionokkal és ezzel felborítják a természetes egyensúlyt. Számos edta-típusú biodegradálható ligandumot állítottak már elő, leírták fizikai és kémiai tulajdonságaikat. Ilyenek például az etiléndiamin borkősav-(edds) és malonsav-(eddm) származékai, amelyek jó fémmegkötők,¹⁶⁻¹⁸ de a kutatások folytatódnak további környezetbarát ligandumok kifejlesztésére.

Az etiléndiamin-N,N'-2,2'-bisz(3-hidroxi-propionsav) (H₂edbhp) ligandum stabilis komplexeket képez az alkáliföldfém- és átmenetifém-ionokkal egyaránt. *Dvorakova* és munkatársai a pH-potenciometria és a UV-látható spektrofotometria alkalmazásával tanulmányozták a ligandum sav-bázis és komplexképző sajátosságait számos fémionnal (Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II), Cd(II) Zn(II) és Fe(III)).¹⁹ Ugyanakkor az irodalomban nincs adat az alumínium(III) és a H₂edbhp kölcsönhatásáról.

Az alumínium(III)ion stabilis komplexeket képez az O-donor ligandumokkal.²⁰ A hidroxikarboxilát ligandumok gyakran koordinálódnak a karboxilátcsoportok mellett deprotonált alkoholos hidroxilcsoportjaikkal is, melyek révén egy- vagy többmagvú komplexeket képezhetnek savas pH-tartományban is.²¹⁻²³

2.2. Az M(III)-etiléndiamintetraacetát (M(III)= Al, Ga, In és Tl) komplexek

A fém-aminopolikarboxilát komplexek vizsgálata több évtizedes múltra tekint vissza.²⁴ A koordinációs kémia feladata volt ezen komplexek (beleértve a 13. csoport elemeit) egyensúlyi viszonyainak tisztázása analitikai kémiai, ipari és orvosi alkalmazásuk végett. Az $M(\text{edta})^-$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ és Tl) típusú vegyületek stabilitási állandói $\lg K = 16\text{--}37$ tartományba esnek, protonált $M(\text{Hedta})$ és vegyes $M(\text{edta})(\text{OH})^{2-}$ komplexeik is ismertek.^{25, 26} Ez a klasszikus ligandum manapság újra az érdeklődés középpontjába került a fémion-tanszport folyamatokban játszott szerepe miatt, különösen a radioaktív, edta-tartalmú (hadi)ipari szennyvizek esetében.^{27, 28}

Számos közlemény teszi fel azt a kérdést, hogy a potenciálisan hatfogú edta hány donoratomjával koordinálódik(hat) komplexképzéskor, illetve mennyi az M(III)-ionok ($M=\text{Al}$ és Ga) koordinációs száma a komplexek vizes oldatában.²⁹⁻³⁵ Az Al(III) és Ga(III) esetében a molekula szerkezete szilárd fázisban torzult oktaéderes és a hatfogú ligandum összes donoratomja koordinálódik a fémionhoz az izostrukturális $M^I M^{III}(\text{edta}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ szilárd kristályok esetében ($M(I) = \text{K}^+, \text{NH}_4^+$; $M(III) = \text{Al}, \text{Ga}$),^{33, 36, 37} a belső koordinációs szférában nem található vízmolekula. A $\text{Na}[\text{In}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristályban³⁸ az In(III) koordinációs száma hét, az edta pedig hat donoratommal koordinálódik és belső koordinációs szférában egy vízmolekula is található. Ezidáig nem határozták meg a $\text{Tl}(\text{edta})^-$ törzskomplex szilárd szerkezetét, bár a $\text{CaTl}(\text{edta})(\text{OH})^{2-}$ illetve $M(\text{edta})(\text{CN})^{2-}$ vegyeskomplexek szerkezete ismert.^{39, 40}

A multinukleáris NMR-spektroszkópia kiválóan alkalmas a komplexek szimmetriájának vizsgálatára oldat fázisban, de számolni kell az intramolekuláris izomerizációval, fluxionalitással, mert a donoratomok gyors átrendeződése a belső koordinációs szférában (beleértve a vízmolekulát is) a szimmetria növekedésével járhat.

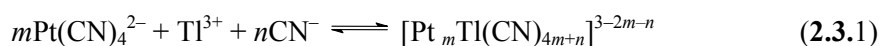
Koordinációs kémiai szempontból a tallium nagyon különbözik a csoport könnyebb fémes elemeitől, az alumíniumtól, a galliumtól és számottevően eltér még az indiumtól is. A Tl(III) jellegzetesen „soft”, ugyanakkor a $\text{Tl}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ -ion viszonylag erős oxidálószer savas közegben ($E^0(\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+) = 1,25 \text{ V}$), és nagyon erős Bröntsted sav ($\text{p}K_f \cong -0,5$), emiatt komplexeinek stabilitási állandói sok esetben nem, vagy csak nagy bizonytalansággal határozhatók meg. A Tl(I) sokkal könnyebben kezelhető a laboratóriumi gyakorlatban, koordinációs kémiája ugyanakkor nem igazán gazdag, tulajdonságai a K^+ -ionra emlékeztetnek, de a Tl(I) $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$ elektronszerkezete érthetővé teszi az Ag^+ -ionhoz való némi hasonlóságot is. A Tl(I) lúgos közegben könnyen oxidálható, $E(\text{Tl}(\text{OH})_3/\text{Tl}(\text{OH})) = -0,05 \text{ V}$ bázikus közegben. Természetesen az aktuális redoxipotenciál értékeket a pH mellett a komplexképző ligandumok is drámaian befolyásolják, így a Tl(III)/Tl(I) redoxi egyensúly helyzete, vagy más szavakkal, melyik egyensúlyi forma a kedvezményezett komplexképző ligandumok jelenlétében, valójában csak kísérletileg állapítható meg. Nem ismeretesek viszont egyszerű stabilis Tl(II) vegyületek. A paramágneses Tl(II) állapot létezését oldatban egy rövid, 0,5 ms élettartamú köztitermékként,⁴¹ vagy szilárd állapotban egy speciális, fém-fém kötést tartalmazó vegyületként, $(\text{NBu}_4)_2[\text{Tl}\{\text{Pt}-(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}_2]$ formában írták le.⁴²

A Tl(III) nagyon stabilis komplexeket képez az edta ligandummal ($\lg K = 37,8$, csak a Co(III) megfelelő komplexe stabilisabb). A ligandum (legalábbis sötétben) stabilizálja a Tl(III) oxidációs állapotot a redukcióval szemben, és a hidrolízis is „megáll” a $\text{Tl}(\text{edta})(\text{OH})^{2-}$ képződésénél egészen $\text{pH} = 12$ értékig. Ugyanakkor a nagyméretű ion az edta hatfogú koordinációja mellett is képes további ligandumok koordinációjára, ismeretesek $\text{Tl}(\text{edta})\text{X}^{2-}$ komplexek ($\text{X} = \text{OH}^-$, halogenid, pszeudohalogenid). A Tl(III)–X kötés képződési és ligandumcsere kinetikája hasonló módon vizsgálható, mint előzőleg azt tették az analóg Tl(III) X_i törzskomplexekkel.⁴³ Ezek a kísérletek lehetőséget kínáltak a $\text{Tl}^{3+}\cdot\text{aq}$ kation és a $\text{Tl}(\text{edta})\cdot\text{aq}$ anionban levő vízmolekulák dinamikájának összehasonlítására. Ez érdekesnek tűnt, ugyanis viszonylag kevés adat áll rendelkezésre (és nemcsak a

tallium esetében) a ligandumokkal részben koordinált fémionok, vagy másképpen fogalmazva, a $ML_i \cdot aq$ komplexek belső koordinációs szférájában levő vízmolekulák dinamikájára vonatkozóan.

2.3. Fém-fém kötést tartalmazó vegyületek

Néhány évvel ezelőtt $Pt^{II}(CN)_4^{2-}$ és $Tl^{III}(CN)_x^{(3-x)-}$ komplexek reakciójával egy új fém-fém kötést tartalmazó vegyületcsaládot állítottak elő.⁴⁴ A komplexek valódi reverzibilis egyensúlyi reakciókban képződnek, ami újnak számít a fémklaszterek kémiájában.⁴⁵

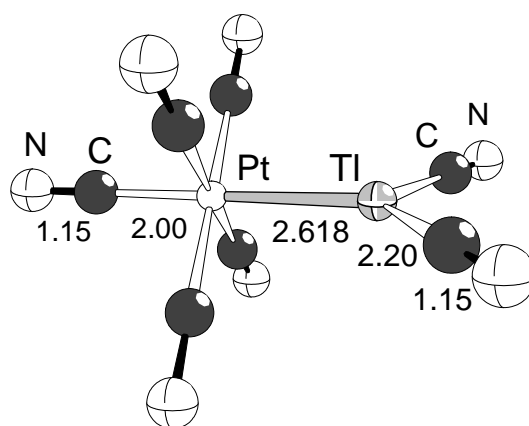


A különböző $Tl^{III}(CN)_x^{(3-x)-}$ komplexekből $Pt^{II}(CN)_4^{2-}$ hatására négyféle kétmagvú komplex ($m = 1$; $n=1-4$; **I-IV**) keletkezik és $Pt/Tl > 1$ aránynál egy hárommagvú komplex ($m = 2$, $n = 2$; **V**) is létrejöhet. Mindegyik komplex szerkezetét sikerült meghatározni oldatban és szilárd fázisban egyaránt spektroszkópiai és diffrakciós módszerek segítségével. A szerkezetek azt mutatják, hogy a vegyületek egy (ill. két) $-Pt(CN)_5$ egységet tartalmaznak, a platina- és a talliumatomok között kialakuló kötés „csupasz”, azaz nincs hidligandum a két fémcentrum között.^{12, 46-48} A 2.3.1. ábrán a (**III**) komplex oldatbeli szerkezete látható EXAFS adatok alapján.

Ez a kapcsolat kvalitatíve olyan σ -kötésként értelmezhető, ami a d^8 átmenetifém-ion (d_{z^2})²⁻, valamint a főcsoportbeli ion $d^{10}s^0$ s-pályáinak átfedésével jön létre. A kísérleti spektroszkópiai adatok és elméleti számolások egyaránt azt mutatják, hogy a vegyületekben a lineáris (N)C^A-Pt-Tl egységet egy négyelektronos háromcentrumos kötés tartja egyben.⁴⁹ Ezen vegyületek a Tl(III) és a Pt(II) között lejátszódó kételektronos redoxireakció egyelektronos részreakciójában keletkező köztitermékeinek tekinthetők. Sötétben és szobahőmérsékleten rendkívül stabilisak, ami szokatlan a Pt(II) oxidatív addíciós reakcióiban. Azonban, ha ezeket a vegyületeket fénnel besugározzuk vagy

melegítjük, akkor a redoxireakció teljesen lejátsszódik Pt(IV) és Tl(I) keletkezésével.⁴⁶

Érdekes tulajdonság a Pt–Tl vegyületcsalád piros kemilumineszcenciája is.⁵⁰



2.3.1. ábra. A $(\text{NC})_5\text{Pt-Tl}(\text{CN})_2^{2-}$ -(III) komplex szerkezete vizes oldatban EXAFS adatok alapján

Az oldatban levő komplexek geometriáját a multinukleáris NMR mérések egyértelműen megadják, különösen informatívak a $^{13}\text{CN}^-$ -al dúsított minták. Minden vegyületben van $[(\text{NC})_5\text{Pt-Tl}]^0$ egység, ebben oktaéderez Pt-centrum és kétféle, 1:4 arányban jelen levő cianidcsoport található. A Tl-centrum a cianidok mellett több-kevesebb vízmolekulát is tartalmaz a belső szférában, de erre közvetlen NMR-spektroszkópai bizonyíték nincs. Ugyanakkor a Tl-oldali cianidok minden esetben ekvivalensnek mutatkoznak, jelezve a (N)C–Pt–Tl tengely szerinti szimmetria jelenlétét.

A töltés nélküli $[(\text{NC})_5\text{Pt-Tl}]^0$ vegyület (I) viszonylag könnyen előállítható fehér por formájában, egykristályt viszont nem sikerült növeszteni. Kutatócsoportunkban felmerült a kérdés: mi okozhatja a „köztitermékek” nagy stabilitását? A kémiai tulajdonságok tisztázásának kézenfekvő útja, ha megkíséreljük előállítani a klaszterek szerkezeti analógiáit. Megállapítást nyert,

hogy a Tl-centrumhoz kötött cianidcsoportok halogenid-, vagy nitrogén donoratomokat tartalmazó ligandumokkal helyettesíthetők, és ezekben a vegyületekben a $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}]^0$ szerkezeti egység változatlan marad.^{51,52}

A $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})]^{4-}$ képződés és bomlás kinetikáját, mechanizmusát Nagy Péterrel közös dolgozatunkban részletesen tárgyaljuk.⁵³ A $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})^{4-}$ -komplex bomlását lényegesen felgyorsítják a CN^- -ionok, az edta^{4-} pedig lelassítja. A bomlás során $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ és $\text{Tl}(\text{edta})(\text{CN})^{2-}$ képződik, ami $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{CN})_3]^{3-}$ intermedieren keresztül valósul meg. Az említett intermedierből egy CN^- ion hatására $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ és $[\text{Tl}(\text{CN})_4]^-$ képződik. A $[\text{Tl}(\text{CN})_4]^-$ és az edta^{4-} reakciójával, ami viszonylag gyors egyensúlyi folyamat, $\text{Tl}(\text{edta})\text{CN}^{2-}$ keletkezik.

A $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})]^{4-}$ képződése a $\text{CN}^-/\text{edta}^{4-}$ arány függvényében két különböző úton valósulhat meg. A *direkt* út edta^- fölöslegnél domináns, egy $[(\text{NC})_4\text{Pt}\cdots\text{Tl}(\text{CN})(\text{edta})]^{4-}$ intermedieren keresztül valósul meg. A Tl-oldali CN^- -csoport dekoordinációja után ez a csoport a Pt fémcentrumhoz koordinálódik axiális helyzetben és ezáltal létrejön a lineáris háromcentrumú (N)C–Pt–Tl egység. Extra edta^{4-} -fölség hiányában a $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})]^{4-}$ képződés *indirekt* úton valósul meg. A $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ és $[\text{Tl}(\text{CN})_4]^-$ vegyületek között lejátszódó reakció révén jön létre a Pt–Tl fém–fém kötés. A diamágneses vegyületek töltéseloszlását és a Pt–Tl fém–fém kötés természetét a DFT számítások is magyarázzák.^{49, 54-56}

A telített koordinációs szférájú fémcianidok kölcsönhatásának vizsgálata jelentős múltra tekint vissza.⁵⁷ A múlt század elején *Strömholm* egy $\text{K}_2\text{PtHg}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ összetételű, kettős sónak vélt kristályos anyagot állított elő.⁵⁸ A vegyület azzal keltette fel csoportunk érdeklődését, hogy formailag a $[(\text{CN})_5\text{PtTl}(\text{CN})_2]^{2-}$ klaszter Pt–Hg analógiának tűnik. Meglepő, hogy az anyag szerkezete mindmáig nem volt ismert.

3. KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK ÉS ALKALMAZOTT MÓDSZEREK

3.1. Vegyszerek, előállított anyagok

3.1.1. Az alumínium(III)vegyületek előállítása

A $0,2000 \text{ mol/dm}^3 \text{ AlCl}_3$ törzsoldat analitikai pontossággal bemért 99,99% tisztaságú Al-huzal (Ajikai Alumínium Művek) három ekvivalens sósav feloldásával készült, így az AlCl_3 -oldat nem tartalmazott savfölösleget.⁵⁹ A $0,2 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú K_2edbhp törzsoldat szilárd H_2edbhp (Tosoh Co. Kft., Japán) két ekvivalens karbonátmentes KOH-oldatban való feloldásával készült. Az Al-edbhp vizes oldatára ($c_{\text{Al}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $c_{\text{Al}}/c_{\text{L}} = 1$, $\text{pH} \approx 5,5$) 96%-os etanol rétegezve sikerült egykristályt előállítani kb. 3 mm átmérőjű kristályosító üvegsőben. A kristályok kiválása hetek múlva kezdődött meg, de csak néhány nagyon kisméretű, köztük egykristály röntgendiffrakciós vizsgálatra is alkalmas kristályt sikerült találni a csőben.

Az $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$, NaOH , $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Reanal, a.t.), $\text{KAl}(\text{edta}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Dojin, Japán) kereskedelmi forgalomban beszerzett vegyszer volt, a GaCl_3 -oldatot nagy tisztaságú (99,99%) galliumból (Ajikai Alumínium Művek) állítottuk elő.

A $\text{NaAl}(\text{edta}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaGa}(\text{edta}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ és $\text{Na}[\text{In}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ szilárd komplexeket a megfelelő $0,1 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú oldatokból (M(III) : edta = 1 : 1, $\text{pH} = 4$) etanol hozzáadásával kristályosítottuk ki. A kiszűrt kristályokat 96%-os etanos mosás után levegőn szárítottuk. A komplexek tisztaságát ^1H NMR mérésekkel ellenőriztük.

3.1.2. A $\text{Tl}(\text{edta})^-$ -komplex előállítása

$3,0 \text{ mmol Na}_2\text{H}_2\text{edta}$ ligandumot (a.t.) feloldottunk megfelelő NaOH-tartalmú 70 cm^3 desztillált vízben, (a számolt lúg semlegesíti a ligandumból származó savmennyiséget és a Tl(III) törzsoldat savtartalmának 95%-át;) és intenzív kevertetés mellett, cseppenként hozzáadtuk $3,0 \text{ mmol Tl}(\text{ClO}_4)_3$ -ot tartalmazó Tl(III) törzsoldathoz ($c_{\text{Tl}^{3+}} = 1,7 \text{ mol/dm}^3$, $c_{\text{HClO}_4} = 3,2 \text{ mol/dm}^3$). Az

adagolás után az oldat pH-ját 1 mol/dm^3 koncentrációjú NaOH-oldattal ~ 3 -ra állítottuk. Időnként barna csapadék jelent meg az oldatban, ami Tl_2O_3 képződésről tanúskodott, de ez másodpercek múlva feloldódott. (Ellenkező esetben, ha az edta-oldathoz adagolnánk a Tl(III)-törzsoldatot, jelentős mennyiségű Tl(I) képződne). A kb. $0,4 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú NaTl(edta)-oldatból négyszeres térfogatú 96%-os etanol hozzáadásával kinyerhető volt a szilárd $\text{NaTl(edta)} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A „gyapotszerű” szilárd anyagot szűrtük és etanolos mosás után tömegállandóságig levegőn szárítottuk. A D_2O -ban készült minta ^1H NMR spektruma csak a Tl(edta)^- jeleit tartalmazta.⁴⁰ A szilárd anyag Tl-tartalmát bromatometriás titrálással határoztuk meg: Tl(III): 35,4% (elméleti: 35,8%), Tl(I): $< 0,1\%$.

A NaTl(edta) vizes oldatára ($c_{\text{Tl}} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$) 96%-os etanolt rétegezve kb. 3 mm átmérőjű kristályosító üvegcsőben $\text{Tl}^{\text{I}}\text{Tl}^{\text{III}}(\text{edta}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ egykristályt sikerült előállítani. A kristályok kiválása hetek múlva kezdődött meg, de csak néhány nagyon kisméretű, köztük egykristály röntgendiffrakciós vizsgálatra is alkalmas kristályt sikerült találni a csőben. A Tl(I) a Tl(III)(edta)^- részleges fotokémiai bomlásának az eredménye. (Megjegyzés: ha a Tl(edta)^- vegyület UV-sugárzásnak van kitéve, végbemegy a ligandum oxidatív dekarboxileződése, etiléndiamintriacetát, Tl(I), CO_2 és formaldehid képződése mellett.⁶⁰) A vegyes vegyértékű Tl-komplex képződése mellett a „gyapotszerű” $\text{NaTl(edta)} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ anyag ugyan jelentős mennyiségben keletkezik, de röntgendiffrakcióra alkalmas egykristályt nem sikerült találni.

3.1.3. A $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}_{(\text{s})}$ komplexek előállítása

A $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}_{(\text{s})}$, fehér porszerű anyag irodalomból ismert módon való előállításához $1,822 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú $\text{Tl}(\text{ClO}_4)_3$ oldatot ($2,884 \text{ mol/dm}^3$ a savtartalom) használtunk.¹²

A törzsoldatot TlClO_4 (a.t.) anódos oxidációjával állítottuk elő, Tl^{3+} - és Tl^+ -tartalmát bromatometriásan határoztuk meg. A szükséges mennyiségű cianidot NaCN vagy Na^{13}CN -ként, a Pt-cianidot $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ vagy $\text{Na}_2[\text{Pt}(^{13}\text{CN})_4]$ -ként

adtuk a rendszerhez aszerint, hogy természetes izotóp-eloszlású, vagy ^{13}C -dúsított anyagra volt szükségünk.

A vízben rosszul oldódó $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}_{(s)}$ szilárd anyag könnyen feloldódik egy ekvivalens APK (aminopolikarboxilát) ligandum vizes oldatában. Az aminopolikarboxilát-oldatok készítéséhez szilárd $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a.t.), átkristályosított $\text{H}_2\text{mimda}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a.t.) és H_3nta (Fluka, puriss) vegyszereket használtunk. A $\text{Tl}(\text{edta})\text{CN}^{2-}$ -oldatot $\text{Na}[\text{Tl}(\text{edta})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ és 1 ekv. NaCN vizes oldatából állítottuk elő.

3.1.4. A $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ és $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ előállítása

7,5 g (26,5 mmol) $\text{NiSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -ot 25 cm³ desztillált vízben oldottuk fel, majd a 60 °C-os oldathoz intenzív kevertetés közben hozzáadtunk 10 cm³ 3,5 g (53 mmol) NaCN -ot tartalmazó oldatot. A képződött halványkék, iszapszerű $\text{Ni}(\text{CN})_2$ -ot 10 percig 60 °C-on állni hagytuk, centrifugáltuk, majd desztillált vízzel mostuk. A frissen előállított $\text{Ni}(\text{CN})_2$ -hoz hozzáadtunk 6 cm³ 3,5 g (53 mmol) NaCN -ot tartalmazó oldatot. A keletkezett vörös oldatot a csapadék megjelenéséig vízfürdőn bepároltuk, majd szobahőmérsékletűre hűtöttük. A narancssárga kristályokat szűrtük, és hideg vizes mosás után levegőn szárítottuk. A kitermelés 2,57 g, 33%-os.

A $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ (Aldrich), $\text{NiSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Reanal, a.t.), NaCN (Reanal, a.t.), KCN (Reanal, a.t.) vegyületek tisztítás nélkül kerültek felhasználásra. A $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -ot $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ és NaCN vizes oldatának a reakciójával állítottuk elő ($\text{CN}/\text{Pd} = 6$).

3.1.5. Intermetallikus adduktumok előállítása

3.1.5.1. $\text{K}_2\text{PtHg}(\text{CN})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1): 100 mg (0,23 mmol) $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -ot és 58 mg (0,23 mmol) $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -ot feloldottuk 0,23 cm³ desztillált vízben ($c_{\text{Pt}} = c_{\text{Hg}} = 1$ mol/dm³). Az oldatot egy kisméretű csavaros üvegben lezárva egy éjszakán át 80 °C-on állni hagytuk, majd lassan visszahűtöttük szobahőmérsékletre. Másnap a

kivált anyagot G3-üvegszűrőn szűrtük és levegőn tömegállandóságig szárítottuk. A kitermelés 95 mg (65%). Az anyagban a molarány K : Pt : Hg = 2 : 1 : 1 volt az elektronmikroszkópos mérések alapján.

3.1.5.2. Na₂PdHg(CN)₆·2H₂O (2): 31 mg (0,1 mmol) Na₂[Pd(CN)₄]·3H₂O-ot és 25 mg (0,1 mmol) Hg(CN)₂-ot feloldottuk 0,20 cm³ desztillált vízben 25 °C-on ($c_{\text{Pt}} = c_{\text{Hg}} = 0,5 \text{ mol/dm}^3$) egy kis üvegcsében. Az oldat lassú bepárolódása eredményeként szintelen Na₂PdHg(CN)₆·2H₂O kristályok keletkeztek.

3.1.5.3. K₂NiHg(CN)₆·2H₂O (3): Ugyanúgy állítható elő, mint az (1) vegyület, azzal a különbséggel, hogy 1,25 mmol K₂[Ni(CN)₄]·3H₂O-ot és Hg(CN)₂-ot oldottunk fel 2,5 cm³ desztillált vízben ($c_{\text{Ni}} = c_{\text{Hg}} = 0,5 \text{ mol/dm}^3$). A kitermelés 0,41 g (60%).

3.2. Kísérleti módszerek

3.2.1. A multinukleáris NMR-spektroszkópia

3.2.1.1. ^1H NMR

Az ^1H NMR spektrumokat 200, 360, 400 és 500 MHz-en, Bruker AM200, Avance 360, AM400, DMX500, Avance 500 és DRX500 készülékeken vettük fel $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ dual/QNP mérőfejjel, 5 mm-es NMR-csőben. A tipikus mérési paraméterek: 5 μs impulzushossz (45°), az impulzus-ismétlési idő 3 s, a spektrális ablak 4,5 kHz, a méret 8–32 K, a tranziensek száma 8–64, D_2O „lock”, a kémiai eltolódás DSS külső standardra vonatkozik. A spektrumok kiértékelése a WIN-NMR szoftverrel történt.

Az NMR spektrumok szimulációja a Bloch-egyenletek numerikus megoldása alapján történt.⁶¹ A kinetikai paraméterek illesztése során a *Reeves* és *Shaw* által leírt elveket követtük⁶² és a számolást a MATLAB szoftverrel végeztük.

3.2.1.2. ^{13}C NMR

A ^{13}C spektrumokat 50, 90, 100, és 125 MHz-en vettük fel Bruker AM200, Avance 360, AM400, DMX500, Avance 500 és DRX500 készülékeken, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ dual/QNP mérőfejjel, 5 mm-es NMR-csőben. A jellemző paraméterek: SF = 80 MHz, PW = 10 μs (30°), AQ + RD = 10 s. A kémiai eltolódást TMS ($\delta = 0,00$ ppm) külső standardra kalibráltuk.

3.2.1.3. ^{27}Al NMR

A 104,23 MHz ^{27}Al NMR mérések Bruker AM 400 és JEOL400 készüléken BB mérőfejjel, 10 mm-es NMR csőben történtek. A következő mérési paramétereket használtuk: 10 μs impulzushossz (30°), az impulzus ismétlési idő 0,2 s, a spektrális ablak 120 kHz, a méret 8 K, a tranziensek száma 2000, D_2O „lock”, külső standardként 0,01 mol/dm³ AlCl_3 0,01 mol/dm³ sósavas oldatát használtuk ($\delta = 0$ ppm).

3.2.1.4. ^{205}Tl NMR

A 288,6 MHz ^{205}Tl NMR mérések Bruker DMX500 spektrométeren Stockholmban történtek $25 \pm 0,5$ °C hőmérsékleten. A tipikus mérési paraméterek: 12 μs impulzushossz (90°), az 5 sec-os impulzus-ismétlési idő elegendőnek bizonyult a teljes mágneses relaxációhoz. Külső standardként TlClO_4 vizes oldatát használtuk.

Végeztünk méréseket 207,8 MHz SF-értéknél a Bruker Avance 360 készülékkel is úgy, hogy az 500 MHz-es készülék 10 mm BBO mérőfejének XBB csatornáját hangoltuk a ^{205}Tl frekvenciájára.

3.2.1.5. ^{195}Pt NMR

A ^{195}Pt NMR méréseket a Bruker AVANCE 500-as készüléken végeztük: SF = 96,7 MHz, PW = 10 μs (30°), AQ + RD = 2 s. A kémiai eltolódások megállapításához $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ oldatot használtunk külső standardként, $\delta = 4533$ ppm a nagyobb terek irányában a Ξ (^{195}Pt) = 21,4 MHz értékre vonatkoztatva.

3.2.2. pH-potenciometria

A pH-potenciometria alkalmazásának alapfeltétele, hogy a fémion koordinációja hatással legyen a ligandum protonálódási egyensúlyára, azaz a komplexképződés az oldat pH-jának megváltozásával járjon. Méréseink argon atmoszférában, állandó $25 \pm 0,1$ °C hőmérsékleten történtek, amit ultratermosztáttal állítottunk be, az ionerősség 1 mol/dm^3 volt KCl-ra nézve minden esetben. A minták nagy pontosságú pH-méréséhez Radiometer PHM 84 pH-mérőt és Metrohm 6.0234.100 kombinált elektródot használtunk. A mérőrendszert kálium-hidrogén-ftalát (pH = 4,004) és nátrium-tetraborát (pH = 9,177) oldatokra kalibráltuk, illetve meghatároztuk a víziionszorzat értékét is ($t = 25$ °C, $I_{\text{KCl}} = 1 \text{ mol/dm}^3$, $pK_v = 13,778$) kalibráltuk. A műszer által jelzett pH-értékekből a hidrogénion-koncentrációt az *Irving* és munkatársai által kidolgozott módszer alapján számoltuk.⁶³ A titráló oldatot Radiometer ABU 80 automata

bürettával adagoltuk. A $0,220 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú K_2edbhp ligandumot $0,2231 \text{ mol/dm}^3$ sósavoldattal titráltuk 10,5 pH-tól. A ligandum titrálási görbéit a SUPERQUAD számítógépes program segítségével értékeltük ki.⁶⁴ Az Al(III)-ligandum mintákat ($v_0 = 20,0 \text{ cm}^3$, $c_{\text{Al}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $c_{\text{Al}}/c_{\text{L}} = 1$ és $1,2$) karbonátmentes $0,2215 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú KOH lúgoldattal titráltuk 3–10,5 pH-tartományban. A titrálásoknál a minták keverési sebessége minden esetben állandó volt. A lúgoldat hozzáadása után a kívánt egyensúly beállításához, az állandó pH-érték eléréséhez szükséges idő a $\text{pH} < 5,2$ és $\text{pH} > 8$ tartományban, kevesebb, mint 10 perc, de a nem pufferolt tartományban ($\text{pH} \approx 7$ körül) lényegesen hosszabb volt (kb. 1 óra). Ez utóbbi a pontokat nem vettük figyelembe az egyensúlyi számolásoknál. Az Al(III)-edbhp komplex stabilitási állandóját a PSEQUAD számítógépes programmal határoztuk meg,⁶⁵ a számolásoknál az Al(III)-hidroxo részecskék irodalmi stabilitási állandóit rögzítettük voltak, csakúgy, mint a ligandum általunk független titrálásokkal meghatározott protonálódási állandóit.⁶⁶ Az állandók hibái becsült értékek, és inkább a reprodukálhatóságra vonatkoznak, nagyobbak, mint a program által megadott hiba értékek.

3.2.3. UV-látható spektrofotometria.

A méréseket CARY 1E UV-látható spektrofotométerrel végeztük.

3.2.4. Egyéb műszeres eljárások

3.2.4.1. Electrospray ionizációs tömegspektroszkópia (ESI MS)

Az ESI MS méréseket Bruker BioTOF II tömegspektrométeren végeztük a DE Alkalmazott Kémiai Tanszéken. A mintát Hamilton-fecskendő és infúziós pumpa (Cole-Parmer Ins. Co.) segítségével, $2 \mu\text{l/min}$ áramlási sebességgel vezettük az ionforrásba. A szárító gáz (nitrogén) hőmérséklete $100 \text{ }^\circ\text{C}$ volt. Az ionforrás feszültségértékei:

Kapilláris	2000 V
Cylinder	4000 V
Endplate	4500 V
Kapilláris kilépés	120 V

Az adatokat a Bruker BioToF szoftverrel gyűjtöttük, a mintavétel frekvenciája 2 GHz volt. A $\sim 5,5$ pH-jú minta $c_{Al} = c_L = 0,001 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú volt.

3.2.4.2. Raman spektroszkópia

A mérések Renishaw System 1000 spektrométeren történtek Stockholmban, a műszer Leica DMLM mikroszkóppal, 25 mW-os lézeres diódával (780 nm) és Peltier-cooled CCD detektorral van felszerelve.

3.2.4.3. Az XPS mérések

Az összes XPS spektrumot Kratos Axis Ultra elektron spektrométerrel vettük fel Umeå-ban 180 W-os Al K_{α} monokromatikus forrást használva, töltésemlegesítő alkalmazása mellett. A vízvesztés és a röntgensugár roncsoló hatásának elkerülése érdekében mérés előtt cseppfolyós nitrogénnel előhűtöttük a mintát. A hűtési folyamat három részből állt: a. a mintabejuttató rúd végének előhűtése (20 perc, $-170 \text{ }^{\circ}\text{C}$ -on); b. a minta betöltése és 30 s várakozás; c. a bevezető kamra kiszivattyúzása. A szivattyúzás után ($4 - 5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$) a minta a $-160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra előhűtött manipulátorba került addig, míg a vákuum el nem érte a $4 - 6 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}$ értéket az elemző cellában.

A kötési energia referencia értéke az alifás szénhidrogének C 1s vonala, ami 285,0 eV, az „XPS of Polymers Database” adatbázis szerint.⁶⁷ A adatok bizonytalansága $\pm 0,1 \text{ eV}$ a kötési energia értékek esetében és $\pm 10\%$ a relatív atomi arányoknál. A spektrumok feldolgozása a Kratos számítógépes szoftverrel történt.

3.2.4.4. Pásztázó elektronmikroszkópia

Az (1) és (3) adduktumok homogenitását és atom-arányait AMRAY 18301 elektronmikroszkóppal vizsgáltuk a DE Szilárdtest Fizikai Tanszékén.

3.2.4.5. Lumineszcencia spektroszkópiai mérések

A szilárd vegyületek gerjesztési és emissziós szinképeinek felvétele a Veszprémi Egyetemen történt egy Perkin-Elmer LS50B típusú spektrofluoriméterrel speciális, porminták vizsgálatára kifejlesztett mintatartóban. A lumineszcencia élettartamok meghatározása lézer villanófény fotolízis berendezéssel történt.⁶⁸ Gerjesztő fényforrásként egy NdYAG lézer harmadik felharmonikusa ($\lambda = 355$ nm) szolgált, melynek időbeli félértékszélessége 5 ns.

3.2.4.6. Egykristály röntgendiffrakciós vizsgálatok

Az egykristályt az üvegapilláris hegyén epoxid ragasztóval rögzítettük. Az (1) és (3) vegyületek röntgendiffrakciós szerkezet meghatározása 293(1) K hőmérsékleten egy Enraf Nonius MACH3 négykörös egykristály diffraktométerrel történt, amely a $0,71073 \text{ \AA}$ hullámhosszúságú Mo K_{α} röntgensugár segítségével végezte az adatgyűjtést. A reflexiókból nyert adatok alapján a Petterson-féle nehéz atomok módszerével oldottuk meg a szerkezetet, az F^2 értékeket a SHELX-97 programmal finomítva.⁶⁹ A számított kötéstávolság és a kötésszög értékekből az ábrákat a WINGX-97 programcsomag és az ORTEP program segítségével készítettük.⁷⁰

A (2) szerkezet-meghatározása egy Bruker-Nonius KappaCCD diffraktométerrel történt 299 K fokon, $0,71073 \text{ \AA}$ hullámhosszúságú Mo K_{α} röntgensugár segítségével végezve az adatgyűjtést. Minden kiválasztott kristály ikerkristálynak bizonyult. Az iker-doménok mátrixainak meghatározása a Dirax program segítségével történt.⁷¹ Az integrálás során az átfedő reflexiókat az EvalCCD segítségével hagytuk figyelmen kívül.⁷² A szerkezet megoldása direkt módszerrel, az F^2 értékek finomításával történt. Az oxigénatomok

rendezetlenséget mutattak. A betöltöttség finomításával javítható volt a szerkezeti modell.

A szintelen $\text{Al}_2(\text{edbhp})_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ egykristály vizsgálata Rigaku RAXIS-IV Imaging Plate diffraktométerrel történt 23 °C-on, a maximum 2θ érték 65,1°. A készülék a Mo K_α röntgensugár segítségével végezte az adatgyűjtést. Az adatokat Lorentz- és polarizációs effektusokkal korrigáltuk. A kristályszerkezetet a Patterson féle nehéz atomok módszerével⁷³ és Fourier technikával⁷⁴ sikerült megoldani és az F^2 értékek felhasználásával finomítani. A számolások a teXsan kristallográfias szoftverrel történtek.⁷⁵

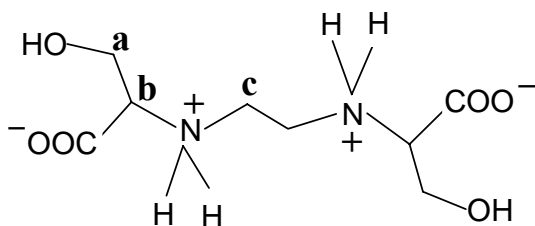
4. A KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS TÁRGYALÁSUK

4.1. Az Al(edbhp) komplex oldategyensúlyi és szerkezeti vizsgálata

Az etiléndiamin-N,N'-2,2'-bisz(3-hidroxi-propionsav) (H₂edbhp, vagy H₂L) ligandum négy egymást követő protonálódási (deprotonálódási) folyamatban vesz részt, n= 1, 2, 3 és 4 (4.1.1. ábra).



$$\beta_n = [H_nL^{n-2}] / [L^{2-}] \cdot [H^+]^n \quad (4.1.2)$$

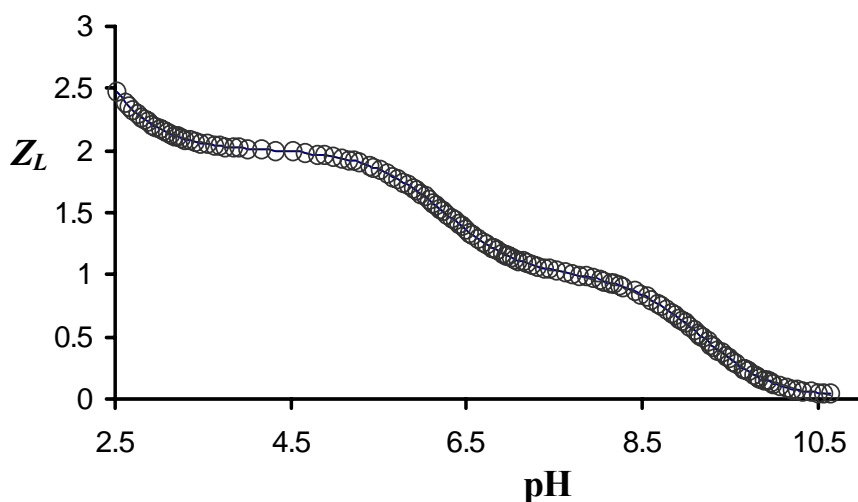


4.1.1. ábra. Az etiléndiamin-N,N'-2,2'-bisz(3-hidroxi-propionsav) (H₂eddhp) ligandum. Az **a**, **b** és **c** a ligandum három különböző, a szénatomokhoz kovalens kötéssel kötődő hidrogén atomjait jelöli

A ligandum titrálási görbéjén két jól elkülönülő lépcső látható. A pH függvényében az átlagos protonáltság (Z_L) (4.1.2. ábra) jól leírható a (4.1.2) és (4.1.3) egyenletek szerinti protonálódási folyamatokkal.

$$Z_L = \frac{c_H - ([H^+] - [OH^-])}{c_L} \quad (4.1.3)$$

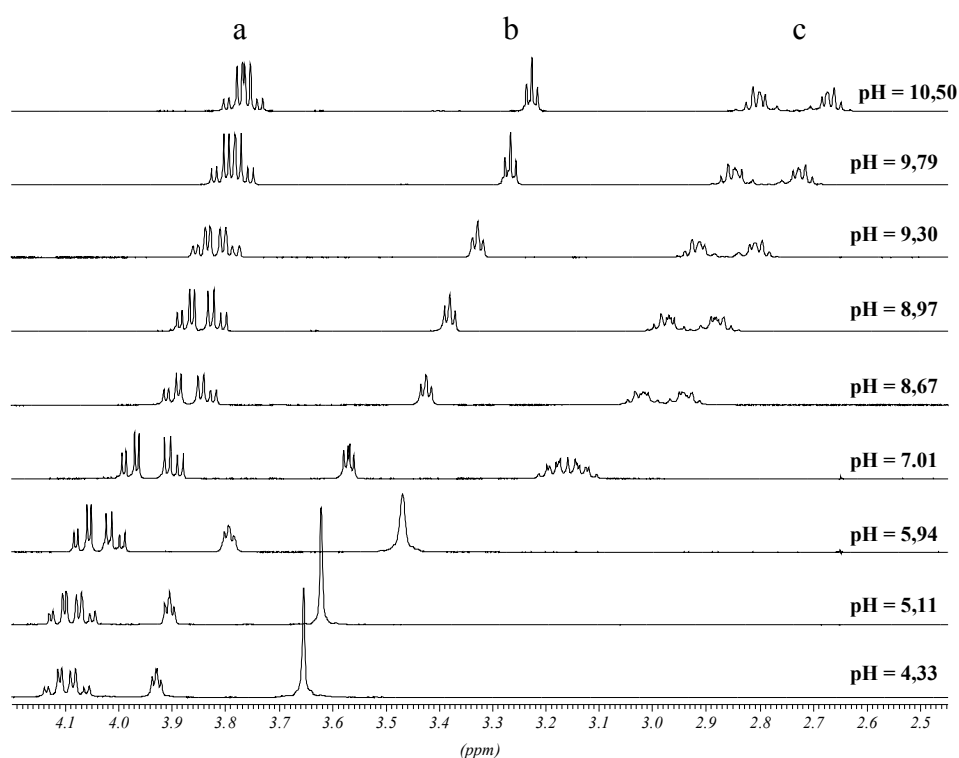
ahol c_H a teljes protonkoncentráció; $[H^+] = 10^{-pH}$ az egyensúlyi protonkoncentráció; c_L a teljes ligandum koncentráció; $[OH^-] = 10^{\log K_v + pH}$, K_v – a vízionszorzat. A számolt állandók, $\lg \beta_1 = \lg K_1 = 9,18 \pm 0,01$ and $\lg \beta_2 = \lg (K_1 \cdot K_2) = 15,43 \pm 0,05$; a K_1 és K_2 a protonálódási állandók, $\lg K_2 = 6,25 \pm 0,02$. A harmadik és a negyedik protonálódási állandó nem játszik szerepet a jelen vizsgálatnál, de ezeket is meg lehet becsülni a titrálási görbéből: $\lg K_3 = 2,3 \pm 0,2$ és $\lg K_4 = 1,7 \pm 0,4$. Ezek az értékek jó egyezést mutatnak az irodalmi adatokkal ($\lg K_1 = 9,20$, $\lg K_2 = 6,07$, $\lg K_3 = 2,1$ és $\lg K_4 = 1,6$, $t = 20$ °C, $I = 0,1$ mol/dm³ KNO₃).



4.1.2. ábra. Az edbhp ligandumra vonatkozó Z_L adatok a pH függvényében. $c_L = 4,80 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. A körök a mért pontokat, a folytonos vonal az illesztett görbét jelenti

A ligandum deprotonálódása ¹H NMR-el is jól nyomon követhető, a jelek kémiai eltolódás értékei eltolódnak a nagyobb terek irányába a pH növelésével, miközben a jelalak is megváltozik (4.1.3. ábra). A legkisebb jelalak változást az a protonok szenvedik, mivel ezek viszonylag távolabb helyezkednek el az érintett donor-

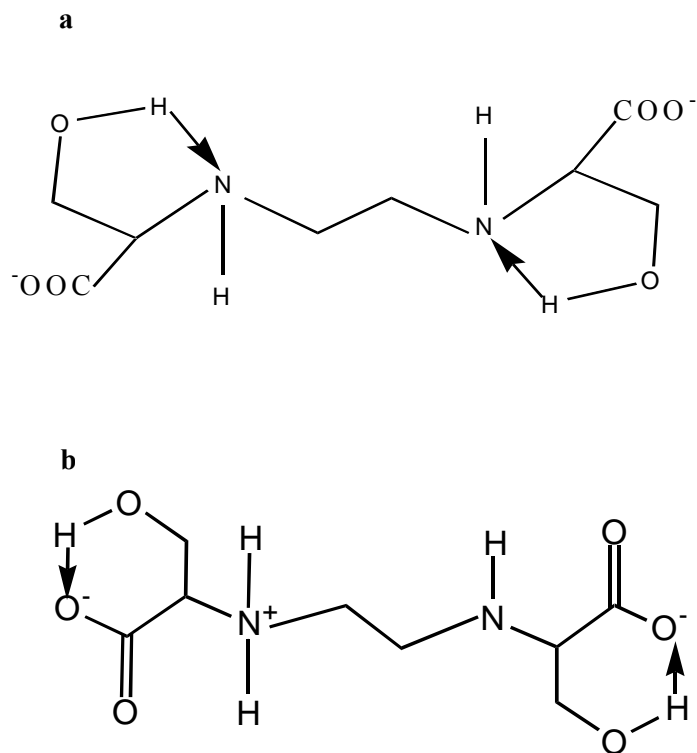
csoportoktól. A **b** és **c** protonok gyakorlatilag egyformán érzékenyek a pH változásra és a protonálódási lépcsőknél a jelalakok jelentős változáson mennek keresztül.



4.1.3. ábra. Az edbhp ligandum 500 MHz ¹H NMR spektrumai a pH függvényében ($c_L = 10 \text{ mmol/dm}^3$, D₂O-ban). Az **a**, **b** és **c** jelentése a 4.1.1. ábrán látható

Ezen kívül a spektrumnak van még egy igen érdekes és figyelemre méltó sajátossága. A szimmetrikus ligandum –CH₂ csoportjaiban a H_A és H_B protonok mágnesesen nem ekvivalensek, spin-spin csatolást mutatnak. A szimmetria csökkenésével további felhasadások észlelhetők, ami a –CH₂ protonok kémiai különbözőségét, a kémiai ekvivalencia hiányát mutatja (**a** és **a'**; **b** és **b'**; **c** és **c'**). A 4.1.3. ábra jól szemlélteti, hogy a három jelcsoport alakját a pH jelentősen

befolyásolja és a legdrámaibb változást a **c** csoport, azaz az etilén protonok mutatják. 4,33 pH-n a látszólagos szingulett ($\delta \approx 3,65$ ppm) egy bonyolult (**c** és **c'**) multipletté ($\delta \approx 3,1$ ppm) hasad fel 7,01-nál nagyobb pH értékeknél. Az **a** és **a'** protonok már 4,33-as pH-n két keskeny, egymást átfedő AB dublettet alkotnak. A jelek pH $\approx 8,7$ -nél alig különülnek el, sőt 10,51-es pH értéken sem válik szét teljesen a két AB dublett. A **b** protonoknak is **b** és **b'** jellegűnek kell lenniük, habár a két triplett átfedi egymást az egész pH-tartományban. (A mérést 360 MHz-en is megismételtük és a jelek hasonlóan „viselkednek”, mint 500 MHz-en, itt is tisztán látszik a háromféle proton **a** és **a'**; **b** és **b'**; **c** és **c'** jellege. Ugyanakkor az eltérő mágneses térben azért csekély különbségek világosan észlelhetők.) A pH növelése jelszélesedéssel is jár, ami a legszembetűnőbb 8,7 – 9,8 pH-tartományban, ahol a HL^- és L^{2-} részecskék hasonló koncentrációban vannak jelen. Sajnos, a spektrális változást kvantitatíve nem tudjuk megmagyarázni, de nyilvánvaló, hogy a pH növelésével csökken a ligandum szimmetriája. A kevésbé szimmetrikus szerkezet és a fluxionalitás csökkenésének valószínű oka a hidroxilcsoport(ok) közötti hidrogénkötés(ek) kialakulása. A jelenség eredményeként kétféle gyűrű alakulhat ki a molekulán belül (4.1.4. ábra): (a) a nitrogénatom és a szomszédos alkoholos hidroxilcsoport között egy öttagú gyűrű; (b) a karboxilát- és az alkoholos hidroxilcsoport bezárulásával egy hattagú gyűrű jöhet létre. Megjegyzendő, hogy a HL^- részecskének csak egy nitrogénatomja deprotonált, mégsem romlik a szimmetriája, mert a protontranszfer nagyon gyors a két nitrogénatom között. A H_2edbhp ligandumnál a proton(ok) disszociációja a hidrogénkötés kialakulását segíti elő, de az átrendeződés sebessége is függhet a pH-tól. Ebből az következik, hogy az intramolekuláris gyűrű(k) stabilitását és fluxionalitását is befolyásolhatja a pH.

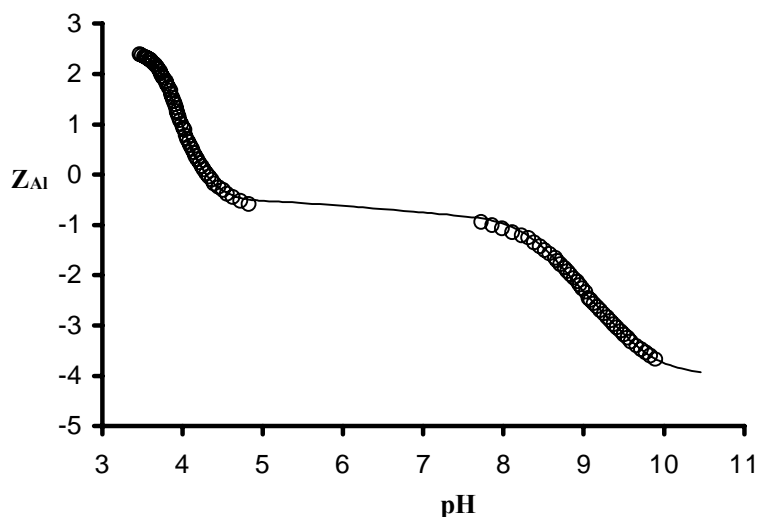


4.1.4. ábra. Lehetséges H-kötéses intramolekuláris gyűrűk az edbhp ligandumban:
 a. az L^{2-} öttagú gyűrűje; b. a HL^{-} hattagú gyűrűje

Az $Al(III)$ – $edbhp^{2-}$ – H^{+} rendszer komplexképződését pH-potenciometriásan vizsgáltuk. Az 4.1.5. ábra egy tipikus Z_{Al} – pH titrálási görbét mutat be.

$$Z_{Al} = \frac{c_H - ([H^{+}] - [OH^{-}])}{c_{Al}} \quad (4.1.4)$$

c_{Al} – a teljes $Al(III)$ koncentráció.



4.1.5. ábra. Az Al(III) – edbhp²⁻–H⁺ rendszer pH– Z_L görbéje. $c_{Al} = 5,00 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³, $c_L = 6,00 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. A körök a mért pontokat, a folytonos vonal az illesztett görbét jelöli

A rendszer egyensúlyi folyamatait a következő általános egyenlettel írhatók le:



$$\beta_{pqr} = [Al_pL_qH_r^{+3p-2q+r}] / [Al^{3+}]^p \cdot [L^{2-}]^q \cdot [H^+]^r \quad (4.1.6)$$

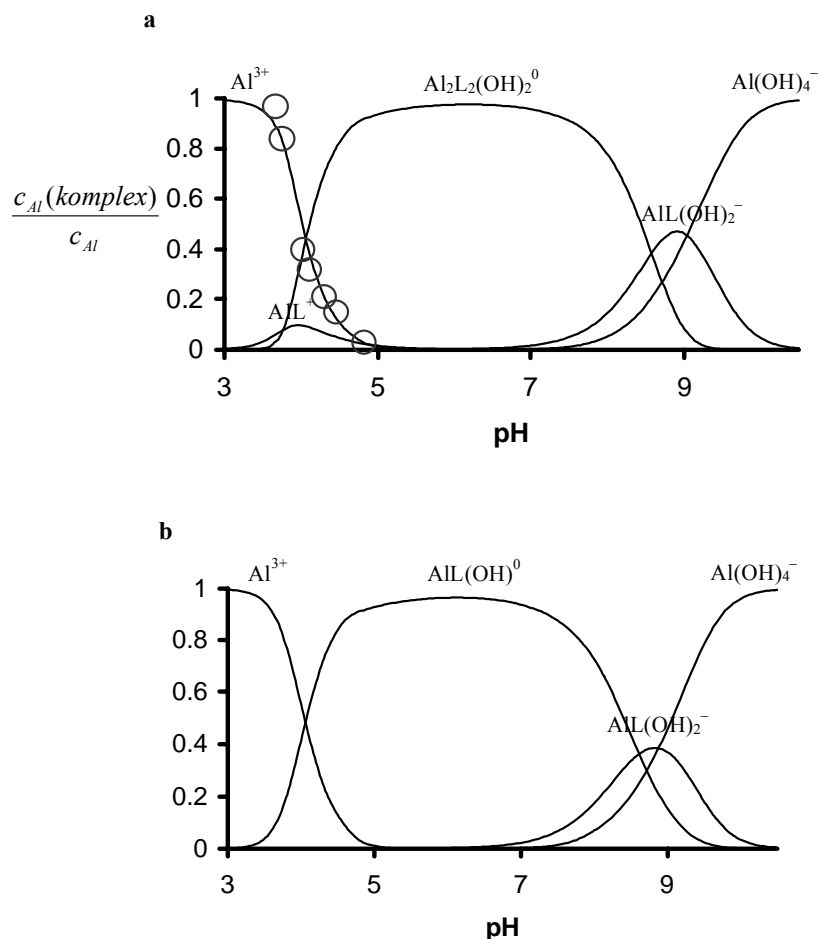
A PSEQUAD programmal⁶⁵ végzett számolások két, gyakorlatilag egyformán jól illeszkedő modellel írják le az Al(III) – edbhp²⁻ – H⁺ rendszert. A legjobb illeszkedést egy semleges $AlLH_1^0$ és egy negatív töltésű $AlLH_2^-$ részecskét tartalmazó modelnél kaptuk $\lg \beta_{11-1} = 5,86 \pm 0,03$ és $\lg \beta_{11-2} = -2,76 \pm 0,10$ állandókkal (4.1.1. táblázat). A másik modelnél is nagyon jó az illeszkedés, itt a rendszer a pozitív töltésű AlL^+ monomerrel, a meghatározó $Al_2L_2H_2^0$ dimerrel és az $AlLH_2^-$ anion feltételezésével írható le, $\lg \beta_{110} = 9,3 \pm 0,1$, $\lg \beta_{22-2} = 14,16 \pm 0,03$ és $\lg \beta_{11-2} = -2,71 \pm 0,10$ állandókkal. Ebben az esetben a AlL^+ és $AlLH_2^-$ csak szűk pH-tartományban képződik, így nagyobb a bizonytalanság a $\lg \beta_{110}$ és \lg

β_{11-2} állandóknál. A monomer-dimer dilemma eldöntését vélhetően elősegítő pH-potenciometriás titrálásokat nagyobb koncentrációjú mintáknál oldhatósági problémák miatt nem tudtuk elvégezni. A monomer és dimer részecskék egyszerre nem voltak illeszthetők. Sajnos, a kémiai analógia alapján is nehéz dönteni a két modell között. Az edbhp-t edta analógnak tekintve az elvileg hatfogú ligandum esetében 1:1 arányú komplex képződését várhatjuk. 1,1–1 sztöchiometriánál egy –OH-csoport vagy egy deprotonált hidroxilcsoport koordinációja is elképzelhető, bár a két folyamat között potenciometriásan nem lehet különbséget tenni. (Mivel az egykristály röntgendiffrakciós mérési eredmények –OH-csoport koordinációját bizonyítják, igaz szilárd fázisban, ez az információ segíthet az oldatban levő részecskék leírásában. Lásd a továbbiakban.) Nem feledkezhetünk meg másrészt arról sem, hogy a hidroxikarbonsavak képesek hidhelyzetű koordinációra is, két- illetve többmagvú komplexeket képezve. Így szemlélve az edbhp-t a dimert tartalmazó modellünk helyessége mellett érvelhetünk. Nyilvánvaló, hogy csak pH-potenciometriás mérésekből nem lehet eldönteni sem a „monomer és/vagy dimer”, sem a „vegyes hidroxó vagy deprotonált hidroxil ligandumot tartalmazó komplex” kérdést. Ettől függetlenül, a 4.1.6. ábrán látható koncentráció eloszlási görbék jól szemléltetik, hogy pH \approx 8 értékig az Al(III)-hidroxó-komplexek képződése teljesen visszaszorul, a pH = 4–8 tartományban a ligandum nagyon jól megkötí az alumíniumot. Igencsak figyelemre méltó az, hogy az Al(III)-ion molaránya nagyon szűk pH-tartományban (3,5 – 4,8) 1-ről 0-ra csökken. A 4.1.5. ábrán látható titrálási görbe is ezt a tulajdonságot mutatja, a Z_{Al} három egységet „zuhan” ebben a pH-tartományban. A görbe ilyen változása a majdnem egyszerre bekövetkező két folyamatnak, azaz a deprotonált ligandum koordinációjának és Al(III) hidrolízisének tulajdonítható. Az a jelenség, hogy az $AlL_x(H_2O)_y$ rendszerek erősebben savasak, vagy másképpen fogalmazva hidrolízisre hajlamosabbak, mint maga az $Al(H_2O)_6^{3+}$ -ion az irodalomban jól ismert.

Összehasonlítva az Al-edbhp ($\lg \beta_{110} = 9,3 \pm 0,1$) monomer komplex stabilitási állandóját az $Al(edta)^-$ vegyületével ($\lg \beta_{110} = 16,7$ és $\lg \beta_{110} = 10,9$),²⁵

szemmel látható a hét nagyságrend különbség, ami várható is egy négy- illetve egy hatfogú ligandum komplexének stabilitását illetően. Ugyanakkor a $pK_1 = -3,4$ az edbhp rendszer esetében (az $AlL^+ + H_2O \rightleftharpoons AlL(OH) + H^+$ folyamatra) az AlL^+ erősebb savasságot mutat, mint az $Al(edta)^-$ ($pK_1 = -4,8$), továbbá az $AlL(OH)$ tovább hidrolizálhat ($AlL(OH) + H_2O \rightleftharpoons AlL(OH)_2^- + H^+$; $pK_1 \approx -8,3$). Ez a folyamat az $Al(edta)(OH)^{2-}$ esetében ismeretlen. Az 11-1 és 11-2 vagy 22-2 stabilitási állandók az edbhp ligandum jó Al(III)-megkötő tulajdonságát bizonyítják (4.1.6. ábra). Olyan koncentráció eloszlási görbék, amelyek a fontosabb alumínium-hidroxo részecskéket is tartalmazó modell alkalmazásával készültek $c_{Al} = c_L = 0,1 \text{ mmol/dm}^3$ értéknél, szintén jól mutatják, hogy az edbhp ligandum híg oldatban is képes az Al(III)-hidroxo-komplexek képződését megakadályozni.⁷⁶

A komplexképződést egy manapság kényelmesen hozzáférhető és informatív módszerrel, a multinukleáris NMR spektroszkópiával is megvizsgáltuk. Az Al(III)-edbhp rendszer 1H NMR spektrumai $pH \approx 3,6$ értékig gyakorlatilag megegyeznek a szabad ligandum spektrumaival, ami azt jelenti, hogy ennél alacsonyabb pH-n nincs komplexképződés. Az NMR mérések az egyensúlyi modellek helyességét támasztják alá. A komplexképződéssel egyidejűleg a szabad ligandum és az Al(III)-ligandum jelei nagyon bonyolulttá válnak, viszont az jól látható, hogy új jelek jelennek meg a pH növelésével, ami összhangban van a pH-potenciometriás mérési eredményekkel. Az 1H spektrumsorozat a vártnál kevésbé informatív, de a bonyolult jelek ellenére jól szemlélteti a komplexképződés folyamatát.

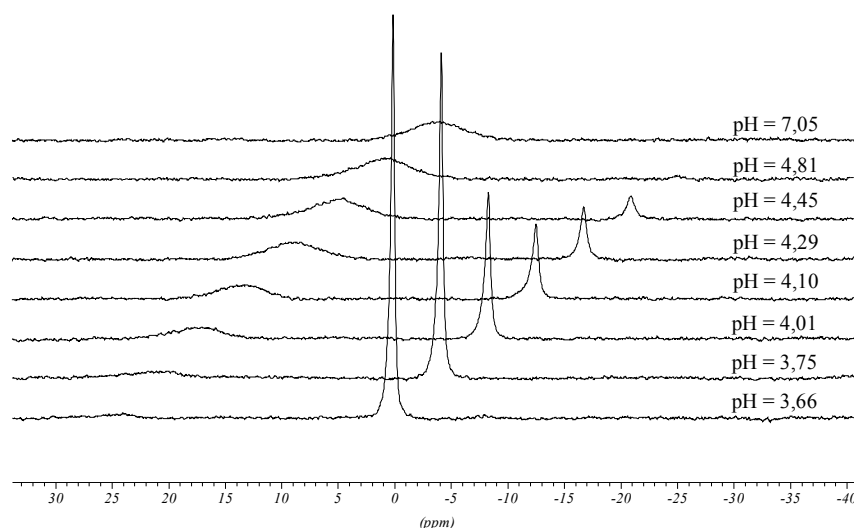


4.1.6. ábra. Jellemző koncentráció eloszlási görbék az Al(III) – edbhp²⁻ – H⁺ rendszerben. $c_{Al} = c_L = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³, (a) $\lg \beta_{110} = 9,3$, $\lg \beta_{22-2} = 14,6$ és $\lg \beta_{11-2} = -2,71$. Az (o) jelek a ²⁷Al NMR-rel mért Al(III)-koncentrációt jelzi, (b) $\log \beta_{11-1} = 5,86$ és $\log \beta_{11-2} = -2,76$. c_{Al} – az adott komplexben levő Al-koncentráció

Az ¹H NMR vizsgálatokból kevesebb derült ki, mint amire számítottunk és valószínű, hogy további ¹³C NMR mérésekből sem tudhatnánk meg többet. Tudjuk, hogy „az NMR spektroszkópia az Al-komplex ligandumainak jelen mérve

hasznos igazán”,^{2, 77} de úgy tűnik, ennél a rendszernél az a ritka eset áll fenn, hogy az ellenkezője inkább „igaz”. Szerencsére, egyetemünk NMR laboratóriumában sok X-mag mérhető, a ²⁷Al mellett néhány éve már ²⁰⁵Tl magot is mérhetünk. Az ²⁷Al izotóp (I = 5/2) 100%-ban jelen van a természetben, gyorsan relaxál, ami jelszélesedéssel is jár. Ugyanakkor a jelek érzékenyek a komplex szimmetriájára, így nagyon fontos, és biztos kiindulási pont az ²⁷Al NMR méréseknél, hogy az Al(H₂O)₆³⁺ jele könnyen és jól mérhető.

Az Al(III)-edhp rendszer 104,2 MHz ²⁷Al NMR spektrumai összhangban vannak az ¹H NMR spektrumokkal, ~4,2 pH alatt csak az Al(H₂O)₆³⁺ jele látható 0 ppm-nél. Az említett pH-n egy újabb, de szélesebb jel jelenik meg 25–30 ppm tartományban, ami hatos koordinációjú, torzult oktaédes szerkezetű komplexre jellemző.² A pH növelésével az Al(H₂O)₆³⁺ jel intenzitása fokozatosan csökken, majd teljesen eltűnik és csak a komplex jele látható (4.1.7. ábra). Sajnos, ezen jelek integrálása bizonytalan a nagy jelszélesedés miatt, ezért az integrál értékek kvantitatíve nem hasonlíthatók össze a koncentráció eloszlási görbék adataival. Hasonló okok miatt nem mutatható ki a komplexképződés mellett kis koncentrációban (esetleg) képződő különböző Al(III)-hidroxo részecskék jelenléte sem. Viszont a pH növelésével csökkenő Al(III) jelek (0 ppm-nél) mért intenzitásai (4.1.6.a ábra, o jelek) jól illeszkednek a pH-potenciometriás mérések alapján kapott Al(III) molarány görbéjére.



4.1.7. ábra. Az Al(III) – edbhp²⁻ – H⁺ rendszer 104,2 MHz ²⁷Al NMR spektrumai a pH függvényében, $c_{\text{Al}} = c_{\text{L}} = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

A pH további növelésével az edbhp már nem képes megkötni az alumíniumot és a koncentráció eloszlási görbének megfelelően 80 ppm körül megjelenik az Al(OH)₄⁻ jele (a 4.1.7. ábra nem szemlélteti). Az eddigiekből kiténik, hogy a multinukleáris NMR és a pH-potenciometria együttes alkalmazásával sem tudtuk eldönteni a „dimer vagy monomer” kérdést, ezért a rendszert tovább vizsgáltuk más mérési módszerekkel. A ~5,5 pH-jú Al-edbhp oldatra etanolt rétegezve sikerült egykristályt előállítani és meghatározni a szilárd anyag egykristály röntgendiffrakciós szerkezetét (4.1.8. ábra). A komplex hatos koordinációjú, torzult oktaéderes szerkezetű, ez megegyezik az oldat fázisban találttal, lásd az ²⁷Al NMR méréseknél tárgyaltakat. A szilárd szerkezet egy érdekes Al₂(OH)₂(edbhp)₂·2H₂O kétmagvú komplexet mutat, a két alumínium(III) két hídhelyzetben levő hidroxocsoport révén kötődik egymáshoz, a két ligandum pedig nem híd helyzetű. Ez az Al₂(OH)₂⁴⁺ motívum nem ismeretlen az alumínium koordinációs kémiájában, hasonló az Al₂(OH)₂(nta)₂²⁻ és az Al₂(OH)₂(imda)₂

komplex (nta: nitrilotriacetát, imda: iminodiacetát) szerkezete is (lásd 59. oldal).⁷⁸⁻

⁸⁰ A komplex külső koordinációs szférájában két vízmolekula is található. A μ -OH hidak jelentőségét az Al(III) komplexek kialakulásánál Casey és munkatársai részletesen tárgyalják.⁸¹ Meglepő és talán szokatlan is, hogy a ligandum alkoholos hidroxilcsoportjai nem deprotonálódnak és nem is koordinálódnak a fémcentrumhoz. Az $[\text{Al}_3(\text{H}_1\text{citrát})_3\text{OH}]^{4-}$ és $[\text{Al}_2(\text{heidi})_2(\text{OH})_2]$ (H_2heidi : hidroximetiliminodiacetsav) komplexeknél a ligandum deprotonált alkoholos hidroxilcsoportja készségesen koordinálódik az Al(III)-hoz.^{21-23, 79, 82} Az edbhp ligandum 3-hidroxi-2-propionát alkoholos hidroxilcsoportja egy öttagú kelátgyűrű kialakulásával koordinálódhatna az Al(III)-hoz, de a kedvezőtlen szerkezet ezt meggátolja. A két vízmolekula nem a belső koordinációs szférában található, kristályvízként van jelen a szilárd komplexben. Az $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{edbhp})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ szerkezeti adatait a 4.1.2. táblázat foglalja össze. Az $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ motívum adatait különböző ligandumok jelenlétében a 4.1.3. táblázat mutatja.

4.1.1. táblázat. Az egyensúlyi számolásoknál használt összetétel-mátrix és a részecskék stabilitási állandói. (A Psequad programmal finomított stabilitási állandókat kiemeltük.)

edbhp	$\text{p}K_1 = 9,17 \pm 0,02$	$\text{p}K_2 = 6,19 \pm 0,02$	$\text{p}K_3 = 2,2 \pm 0,1$
AlLH_1^0	$\lg \beta = 5,85 \pm 0,05$	$\sigma_v = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$	
$\text{Al}_2\text{L}_2\text{H}_2^0$	$\lg \beta = 14,1 \pm 0,1$	$\sigma_v = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$	

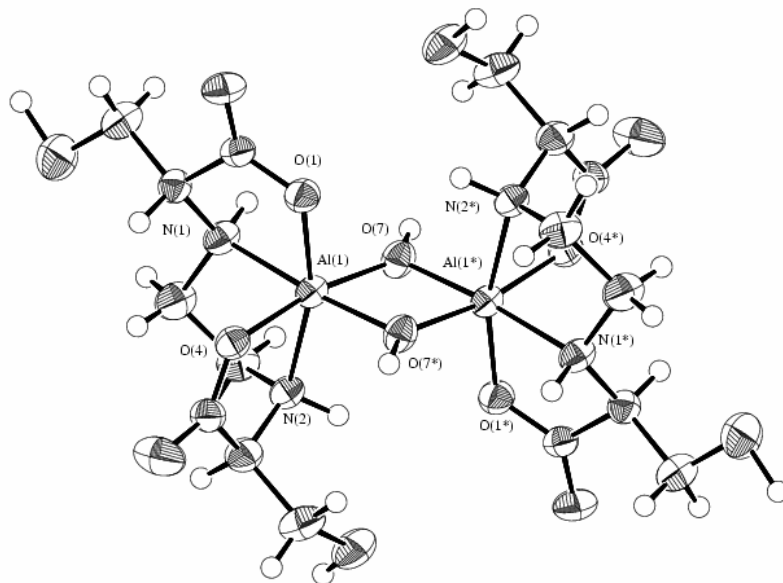
Részecskék	$\lg \beta$	σ_v
AlLH_1^0	$5,85 \pm 0,05$	$5,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$
$\text{Al}_2\text{L}_2\text{H}_2^0$	$14,1 \pm 0,1$	$8,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$

4.1.2. táblázat. Az $\text{Al}_2(\text{edbhp})_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ egykristály szerkezeti adatai, a szerkezetmeghatározás finomított paraméterei

Tapasztalati képlet	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{Al}_2\text{N}_4\text{O}_{16}$
Relatív molekula tömeg	592,42
A kristály méret (mm)	0,26 x 0,24 x 0,12
Kristály rendszer	triklin
Pontcsoport	$P\bar{1}$
$a / \text{Å}$	11,292(1)
$b / \text{Å}$	11,959(2)
$c / \text{Å}$	14,636(2)
$\alpha / ^\circ$	73,682(7)
$\beta / ^\circ$	88,008(7)
$\gamma / ^\circ$	82,015(6)
$V / \text{Å}^3$	1878,5(4)
Z	3
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,571
μ / cm^{-1}	2,01
R_1	0,0880
wR_2	0,2654

4.1.3. táblázat. Az $\text{Al}_2(\text{edbhp})_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ komplex néhány jellemző adatának összehasonlítása más, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ szerkezeti részletet tartalmazó komplexek adataival

Parameter/ligandum	edbhp ^a	ida ^b	nta ^c	heidi ^d
Al(1)–O(7) Å	1,85(2)	1,853 / 1,849	1,816	1,898 ^e
Al(1')–O(7*) Å	1,847(2)	1,847 / 1,847	1,878	1,797 ^e
Al–N Å	2,042(6) 2,08(1)	2,081 / 2,083	2,073	2,056
Al– O (carb) Å	1,873(8) 1,890(1) -	1,884 / 1,873 1,889 / 1,880 -	1,904 1,891 1,909	1,889 1,891 -
Al– O(aq) Å	-	1,884 / 1,876	-	1,884
Al(1)–O(H) – Al(1') °	101,6(3)	102,2/ 102,2	100,6	102,7

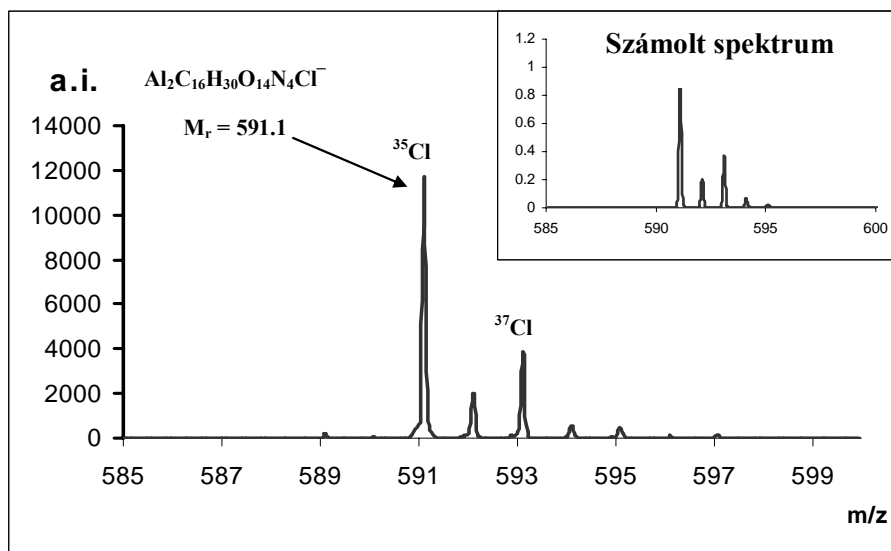


4.1.8. ábra. Az $\text{Al}_2(\text{edbhp})_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ komplex egykristály röntgendiffrakciós szerkezete

A pH-metriás és NMR mérési eredményekből nem tudtuk egyértelműen eldönteni, hogy az oldat fázisban a monomer, vagy a dimer komplex a domináns részecske. Ha a szilárd szerkezetet vesszük alapul, akkor a dimer mellett maradhatnánk. Lehetséges ugyanakkor, hogy az oldat koncentrációjának a növelésével arányosan képződik a hidroxohidas kétmagvú komplex, sőt az is, hogy ez a részecske csak a szilárd fázisban jön létre, illetve képződését az alkohol–víz elegyben kialakuló oldékonysági viszonyok teszik lehetővé. (Ez úgy is fogalmazható, hogy azért válik ki a dimer, mert ennek a legkisebb az oldékonysága az adott körülmények között, és ez a „hajtóereje” a monomerból való képződésnek.)

Az ESI MS mérésekkel jól jellemezhetők az Al(III)–ligandum rendszerek.⁸³ Szerencsére, egyetemünk Alkalmazott Kémia Tanszékén

lehetőségünk nyílt elektropray ionizációs tömegspektroszkópiás vizsgálatokra, ami igen értékes további adatokkal szolgált. A minta koncentrációja $c_{\text{Al}} = c_{\text{L}} = 0,001 \text{ mol/dm}^3$ ($\text{pH} \approx 5,5$) volt. A tömegspektrumokból egy $M_r = 591,1$ tömegű részecske volt azonosítható, ami $\text{Al}_2\text{C}_{16}\text{O}_{14}\text{N}_4\text{Cl}^-$ összetételű a kiértékelés szerint (4.1.9. ábra). Az összetétel egy $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{L}_2$ -komplexet igazol, amit a számolt tömegspektrum is alátámaszt. A mérés negatív feszültségnél történt, a semleges töltésű $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{L}_2^0$ részecske egy kloridiont vesz fel és $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{L}_2\text{Cl}^-$ negatív töltéssel „repül” a taszítás hatására. A klorid nagy előnye, hogy a számolt izotóp eloszlási arányok nagymértékben elősegítik a pontos jelazonosítást (4.1.9. ábra).

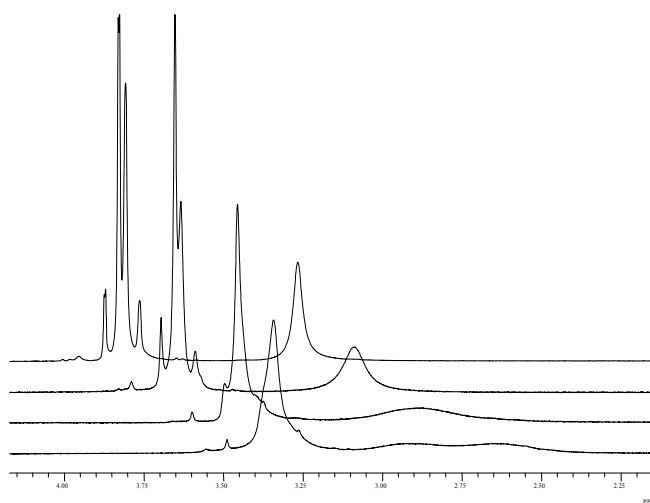


4.1.9. ábra. Az $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{L}_2$ -komplex vizes oldatának mért és szimulált elektropray ionizációs tömegspektruma, $c_{\text{Al}}=c_{\text{edbhp}}=0,001 \text{ mol/dm}^3$, $\text{pH} \approx 5,5$

4.2. Az M(III)-etiléndiamintetraacetát-komplexek ($M(edta)^-$, $M(III)=Al$, Ga , In és Tl) szerkezetének és fluxionalitásának vizsgálata oldatban multinukleáris NMR spektroszkópia és DFT számolások alkalmazásával

4.2.1. Az $Al(edta)^-$ -komplex

A szabad $edta^{4-}$ 1H NMR spektruma két szingulettből áll, az egyik jelet az acetát-karok protonjai (8H), a másikat pedig az etilén-protonok adják. A ^{13}C NMR spektrumot viszont három szingulett alkotja, mivel három különböző széncsoport (etilén, acetát és karboxilát) található a szabad ligandumban. Az $Al(edta)^-$ -komplex 1H - és ^{13}C NMR spektruma nemcsak a szabad ligandumétól különbözik, de a jelalak változását a mágneses tér változása, azaz az aktuális NMR időskála is befolyásolja, ami egyértelműen cserefolyamatról árulkodik. Az 4.2.1.1. ábrán látható $Al(edta)^-$ -komplex 1H NMR spektrumai jól szemléltetik, hogy a hőmérsékletváltozás is jelentős hatással van a cseresebességre, így a jelalakra is.



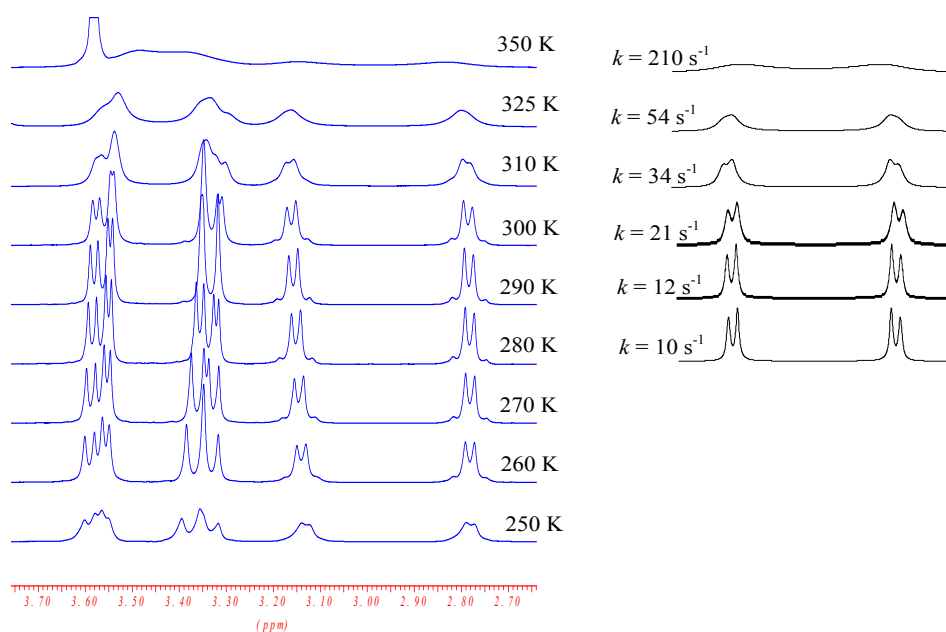
4.2.1.1. ábra. A $KAl(edta)$ 400 MHz 1H NMR spektrumai D_2O -ban ($pD \sim 4$), $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$. A hőmérséklet értékek fentről lefelé: 323, 301, 283 és 273 K

Az etilén protonok ^1H NMR jele 273 K fokon kettéhasad, mert a H-atomok már kémiaiilag nem ekvivalensek, bár a két széles jel gyakorlatilag beleolvad az alapvonalba. 283 K-nél az etilén protonok koaleszcenciája figyelhető meg, 301 és 323 K hőmérséklet között egy kiátlagolt jel látható, ami a hőmérséklet növelésével keskenyedik, ahogy annak a „gyors csere esetben” történnie kell. Első ránézésre az acetát-karok metilén protonjai 323 K-en egy AB-dublettet alkotnak, de ha jobban szemügyre vesszük a jelcsoportot, hat darab jel látszik, ami két AB-dublett részleges átfedésének lehet az eredménye. *Day* és *Really* szerint a $-\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}-\text{COO}^-$ acetát-karok protonjainak mágneses non-ekvivalenciája a N-fém kötés hosszú élettartamával magyarázható az aktuális NMR időskálán.^{84, 85} Az NMR mérések az etilén protonok (alacsony hőmérsékleten) és az acetát-karok metilén protonjainak (magas hőmérsékleten) non-ekvivalenciáját bizonyítják, ami összhangban van a szilárd $\text{M}^{\text{I}}\text{Al}(\text{edta})$ -komplex szerkezetével. A szilárd szerkezetben két acetát-kar és a két N-donoratom ekvatoriálisan, két acetát pedig axiálisan koordinálódik a központi fématomhoz.^{33, 36}

A 0 °C alatti NMR méréseknél oldószerként gyakran dimetil-szulfoxid-víz elegyet használnak (80% DMSO, 20% H_2O). A DMSO a víznél kevésbé poláris és erősebb donor oldószer, ami többnyire lelassítja a ligandumcsere sebességét. A 4.2.1.2. ábrán az $\text{Al}(\text{edta})^-$ -komplex ^1H NMR spektruma látható a hőmérséklet függvényében, az oldószer 80% DMSO – 20% D_2O . A DMSO hatására teljesen más a jelalak, valószínűleg a cseresebesség is csökkent.^{82, 86} A legkeskenyebb jel 280 K-nél látható. A ligandum négy etilén protonja egy AB-dublettet alkot, jelezvén ezek non-ekvivalenciáját. Az acetát-karok nyolc metilén protonja két jól elkülönülő AB-dublettet alkot (a jelalak igen hasonlít a vizes oldatban 323 K-en mértre), de itt jobban érzékelhető a karok axiális és ekvatoriális jellege.

Az $\text{AB}_{\text{etilén}}$ protonok cseréje valószínűleg a fluxionális etilénváz mozgása révén valósulhat meg. A MATLAB program segítségével sikerült szimulálni az etilén protonok AB-dublettjét és meghatározni a k_{obs} cseresebesség értékeket (4.2.1.2. ábra). A kapott sebességi állandókból az Eyring-egyenlettel (egyenes

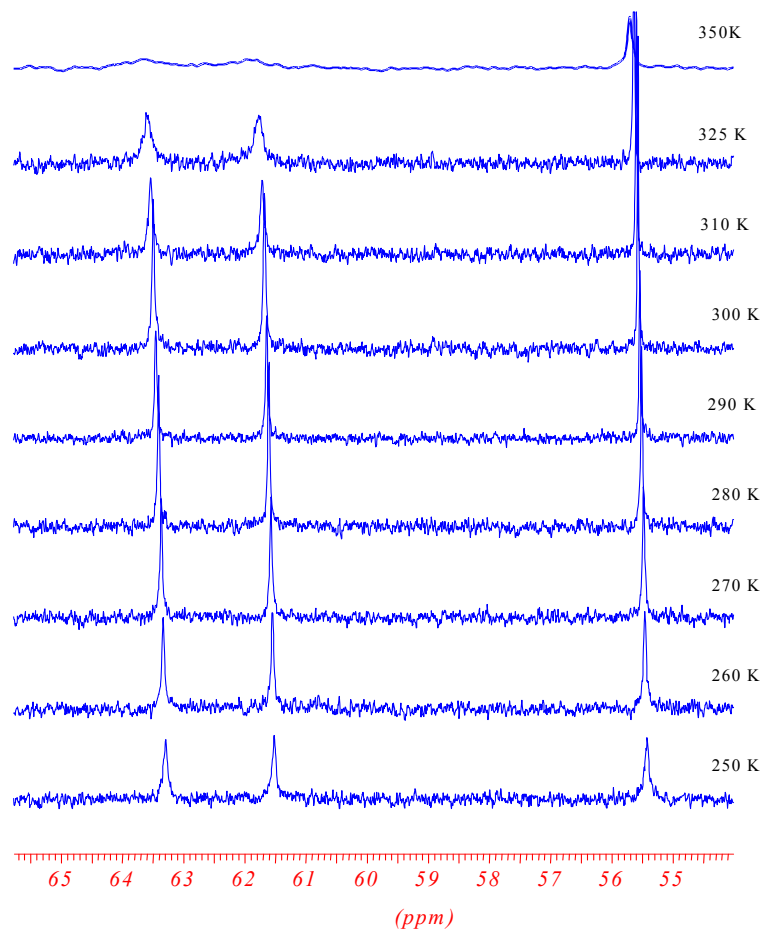
illesztéssel) számolt aktiválási paraméterek: $\Delta H^\ddagger = 33,1 \pm 2,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -110 \pm 10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, a $\lg k = 1,30 \pm 0,48$ 298 K fokon.



4.2.1.2. ábra. A KAl(edta) 500 MHz ^1H NMR spektrumai a hőmérséklet függvényében, $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, az oldószer DMSO- D_6 (80%)– D_2O (20%) és a MATLAB programmal szimulált és mért etilén protonok ^1H NMR spektrumai a számolt k_{obs} értékekkel

Az intramolekuláris cserefolyamat másik lehetséges útja az axiális és ekvatoriális acetát-karok cseréje. Az AB_{ax} és AB_{ekv} acetát protonok cseréje a 4.2.1.2. ábrán, 3,3–3,6 ppm tartományban látható. Az ekvatoriális és axiális acetát-karok cseréjét a ^{13}C NMR spektrumok is szemléltetik. A 4.2.1.3. ábrán az etilén szénatomok szingulettje és a kétféle karboxilát $\text{N-CH}_2\text{-COO}$, azaz „alifás C” jele látható. A ^{13}C NMR spektrumokból (4.2.1.3. ábra) származó kinetikai adatok kiértékelését az 4.2.1.1. táblázat foglalja össze. Az Eyring-egyenlettel kapott aktiválási paraméterek a következők: $\Delta H^\ddagger = 60 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -25 \pm 21 \text{ J mol}^{-1}$

$^1 \text{K}^{-1}$, $\lg k_{298} = 0,9 \pm 0,3$, amik teljesen megszokott értékek az intramolekuláris jellegű fluxionális folyamatoknál.



4.2.1.3. ábra. A KAl(edta) 125 MHz ^{13}C NMR spektrumainak a hőmérséklet függése az alifás tartományban, $c=0,1 \text{ mol/dm}^3$, az oldószer DMSO- D_6 (80%)- D_2O (20%)

4.2.1.1. táblázat. A 4.2.1.3. ábrán látható jelek félértékszélességei (Hz-ben) különböző hőmérsékleten

T (K)	^b (C=O) _{ax}	^b (C=O) _{eq}	Csereszélesedés/ <i>k</i> _{obs} Hz/ s ⁻¹	^b C(ac) _{ax}	^b C(ac) _{eq}	C(et)
260	1,17	1,48	0	5,81	5,63	5,62
270	1,17	1,23	0	4,74	4,68	4,44
280	1,75	1,52	0,6/ 1,9	3,95	3,67	3,41
290	2,56	2,26	1,2/3,8	4,07	3,95	2,35
300	3,77	3,83	2,6/ 8,2	4,93	4,84	2,04
310	12,17	9,17	10,5/ 33	9,19	8,76	2,13
325	30,51	-	29/ 92	20,98	21,07	1,72
350	-	-	-	74,17	76,84	2,50

^a az intenzitás maximum felénél mért jelszélességek (Hz), korrigálva a Fourier-transzformáció előtt alkalmazott simítófüggvény (LB) értékével.

^b a hozzárendelés nem egyértelmű („tentative”), a baloldali oszlopok a nagyobb kémiai eltolódás értékeknél mért karbonil- ill. acetát –CH₂- jelek félérték-szélesség adatait tartalmazzák.

„Lassú” csere esetén a csere okozta jelszélesedés értéke:

$$\Delta \nu_{1/2} = \nu_{1/2}^{obs} - \nu_{1/2}^0 \quad (4.2.1.1)$$

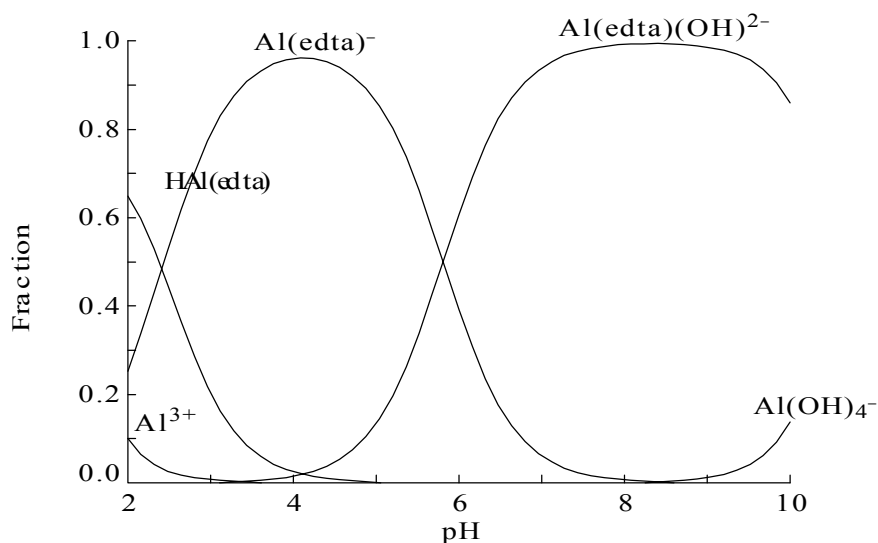
ahol, $\nu_{1/2}^0$ a cserementes jelszélesség az intenzitás maximum felénél mérve, $\nu_{1/2}^{obs}$ a csere jelenlétében észlelt jelszélesség az intenzitás maximum felénél mérve.

Két kölcsönösen cserélő hely között a pseudo elsőrendű sebességi állandó a következő képlettel írható le:

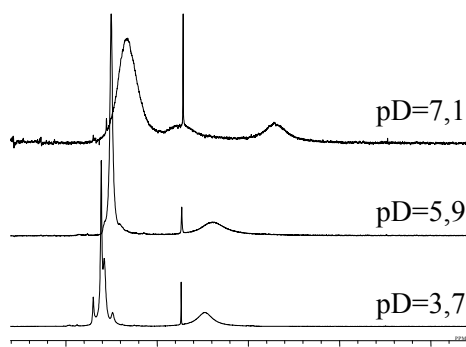
$$k_{obs} = \pi \cdot \Delta \nu_{1/2} \quad (4.2.1.2)$$

Az acetát-karok axiális/ekvatoriális cseréje kétféle úton valósulhat meg. Az egyik nevezhető a *direkt* cserefolyamatnak, amikor az egyik iminodiacetát (imda) teljes dekoordinációjával, az acetát-karok és a N-donor csoport szabadbá válásával lehetővé válik a N-inverziója, és a visszarendeződés során megvalósulhat az axiális/ekvatoriális csere. *Indirekt* cserénél a két különböző imda acetát-karja változtatja axiális/ekvatoriális helyzetét, ami a helicitás változását vonja maga után, pl. Λ -($\lambda\lambda\lambda\lambda$)-ról Δ -($\delta\delta\delta\delta$)-ra.⁸⁷⁻⁸⁹

Az $\text{Al}(\text{edta})^-$ sosem létezik vizes oldatokban mint egyedüli részecske, mindig egyensúlyban van más komplexszel, kis pH-értéken protonálódik, nagy pH-n pedig hidrolizál. Az 4.2.1.4. ábra egy jellemző $\text{Al}(\text{III})$ -edta koncentráció eloszlási görbét ábrázol. Az ábrán jól látszik, hogy $\text{pH} < 5$ értéken a $\text{HAl}(\text{edta})$ a koncentrációja növekszik, $\text{pH} > 4$ értéken megkezdődik az $\text{Al}(\text{edta})(\text{OH})^{2-}$ képződés. Az, hogy több komplex együttes jelenlétével kell számolni, igencsak megnehezíti az egyes formák kinetikai hatásának kvantitatív szétválasztását. A pH változásnak a kinetikára gyakorolt hatását ennek ellenére is érdemesnek látszott alaposan megvizsgálni.



4.2.1.4. ábra. Jellemző koncentráció eloszlási görbék az $\text{Al(III)-(edta)}^{4-}\text{-H}^+$ rendszerben. $c_{\text{Al}} = c_{\text{edta}} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$



4.2.1.5. ábra. A KAl(edta) (Dojin) 400 MHz ^1H NMR spektrumai a pD függvényében, D_2O -ban, $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $I_{\text{NaCl}}=0,6 \text{ mol/dm}^3$, $T = 301 \text{ K}$. (A 3,38 ppm-nél látható keskeny jel szennyeződéstől származik)

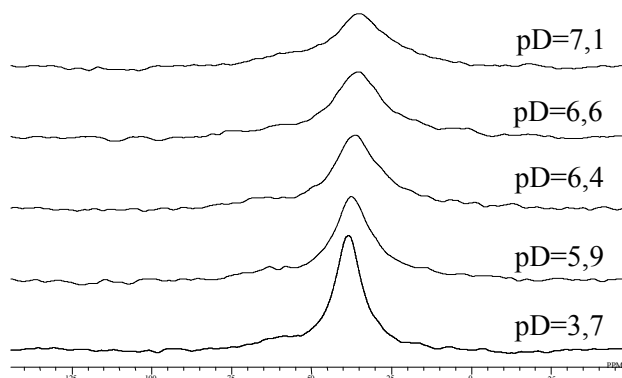
Az ábrán jól látható, hogy az etilén protonok jele pD = 7,1 értéknél két szingulettre hasad 301 K-en, ami hasonló a 4.2.1.1. ábrán látható 273 K értéknél mért, ^1H NMR spektrumhoz. A mérések jól szemléltetik, hogy a csere pD = 7,1-en lassúbb, mint

5,9 és 4,0 pD értéken, ami arról tanúskodik, hogy a csere protonkatalizált úton valósulhat meg. A protonok katalitikus szerepe a disszociációban és a fém-aminopolikarboxilát rendszerek cserefolyamatainál jól ismert az irodalomból, pl. *Brücher E.* és munkatársai sok ilyen reakciót vizsgáltak.⁹⁰ Az $\text{Al}(\text{edta})(\text{OH})^{2-}$ képződése a $\text{pH} = \text{p}K_{\text{Al}(\text{edta})} = \pm 2$ tartományban az (4.2.1.3) folyamatnak megfelelően játszódik le, lásd, 4.2.1.4. ábra. Az egyensúlyi folyamat $\text{p}K$ értéke 5,8 a (4.2.1.4) egyenlet szerint.^{25, 26, 91}

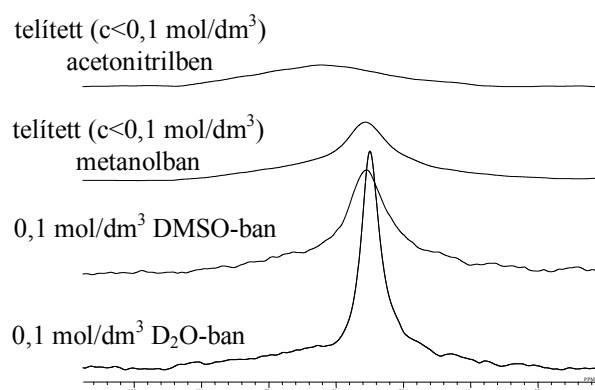


$$K = \frac{[\text{Al}(\text{edta})(\text{OH})^{2-}][\text{H}^{+}]}{[\text{Al}(\text{edta})^{-}]} \quad (4.2.1.4)$$

Felmerülhet bennünk a kérdés, hogy az $\text{Al}(\text{edta})(\text{OH})^{2-}$ -komplex Al(III) egység szimmetriája megegyezik, vagy eltér az $\text{Al}(\text{edta})^{-}$ vegyületétől? A ^{27}Al NMR jelek kémiai eltolódásai és a jelszélesedések nagyon jól tükrözik a szimmetriát.² A 4.2.1.5. ábrán látható spektrum sorozatnál használt mintákat ^{27}Al NMR spektroszkópiával is vizsgáltuk, ami a 4.2.1.6. ábrán látható. Az ábra jól szemlélteti, hogy a pD növelésével a jelek eltolódnak a nagyobb terek irányába és a jelszélesedés is jelentős, ami a szimmetria romlásáról tanúskodik. A mérési eredmények összhangban vannak az ^1H NMR mérésekkel. A ^{27}Al NMR méréseknél, 80 ppm környékén nem találtunk $\text{Al}(\text{OH})_4^{-}$ -ra utaló jelet, tehát e kísérleti körülményeknél az $\text{Al}(\text{edta})^{-}$ teljes disszociációja elhanyagolható. (Egy hasonló, 0,05 mol/dm³ koncentrációjú NaAl(edta) mintánál pD = 8,5 értéknél a vegyületünk jele mellett megjelenik a keskeny $\text{Al}(\text{OH})_4^{-}$ -jel is.)



4.2.1.6. ábra. A $\text{KAl}(\text{edta})$ $104,23 \text{ MHz } ^{27}\text{Al}$ NMR spektrumai a pD függvényében D_2O -ban, $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $I_{\text{NaCl}} = 0,6 \text{ mol/dm}^3$, $T = 301 \text{ K}$



4.2.1.7. ábra. A $\text{KAl}(\text{edta})$ $104,23 \text{ MHz } ^{27}\text{Al}$ NMR spektrumai $T = 298 \text{ K}$

^{27}Al NMR spektroszkópiával vizsgáltuk az oldószerek hatását a jelszélesedésre, ami a 4.2.1.7. ábrán látható. Jelentős jelszélesedés tapasztalható a $\text{NaAl}(\text{edta})$ -oldatok spektrumainál D_2O -ban, DMSO -ban, metanolban és CH_3CN -ben (a CH_3CN oldószer esetében a jel gyakorlatilag beolvad az alapvonalba), de a

kémiai eltolódás gyakorlatilag változatlan, illetve az acetonitril esetében a jel kissé eltolódik a kisebb terek irányába.

A kvadrupólus ^{27}Al ($I = 5/2$) magok relaxációsebessége, ezáltal a jelek félértékszélessége nagymértékben függ a részecskék szimmetriájától és az oldószer viszkozitásától. Ezen hatások szétválasztása szisztematikus vizsgálatokat igényelne. Kvalitatíve azonban igaz, hogy a jelszélesedést a szimmetria romlása okozhatja, ami az eltérő polaritású szerves oldószerekben jórészt az intramolekuláris cseresebesség csökkenéséhez rendelhető.⁸⁶ A megállapításokat az $\text{Al}(\text{edta})^-$ -nak D_2O -ban, DMSO -ban, illetve a pD és hőmérséklet függvényében vizsgált ^1H , ^{13}C NMR spektrumai is alátámasztják (4.2.1.1. és 4.2.1.3. ábra).

4.2.1.1. DFT számolások

A fentiekben leírt kísérleti munkával részben párhuzamosan, *Pápai Imre* kutatócsoportjával való együttműködés keretében elkezdődött az $\text{Al}(\text{edta})^-$ -komplex fluxionalitása mechanizmusának kvantumkémiai számolásokkal történő vizsgálata is. A munka eredményeinek részletes leírása *Purgel Mihály* diplomamunkájában található,⁹² itt csak röviden utalunk a kísérleti tapasztalatokat alátámasztó legfontosabb megállapításokra.

Kvantumkémiai számításokkal igazoltuk, hogy az edta ligandum kétféle (acetát és etilén csoporthoz rendelhető) hidrogén atomjainak ^1H NMR mérésekkel kimutatott kicserélődése jól leírható az edta ligandum axiális és ekvatoriális acetát karjainak körforgásszerű mozgásával.⁸⁵ A felépített modell szerkezeit összehasonlítva, az energiák közti eltérések összemérhetők a vizes rendszerekben meglévő H-kötések energiájával, és nincs kitüntetett stabilitású forma, amely megakadályozhatná a folyamatos egymásba alakulást. A belső intramolekuláris mozgás részfolyamatait, (*a karboxilátcsoport disszociációját, az acetátokat is magukba foglaló koordinálódó öttagú gyűrűk elcsavarodását és az etilén csoport átfordulását*) a protonálódás és az oldószer koordinációja is elősegíti. Ez a

folyamat (*indirekt csere*) nem igényli az edta egyik iminodiacetát csoportjának energetikailag kedvezőtlen teljes disszociációját (*direkt csere*).

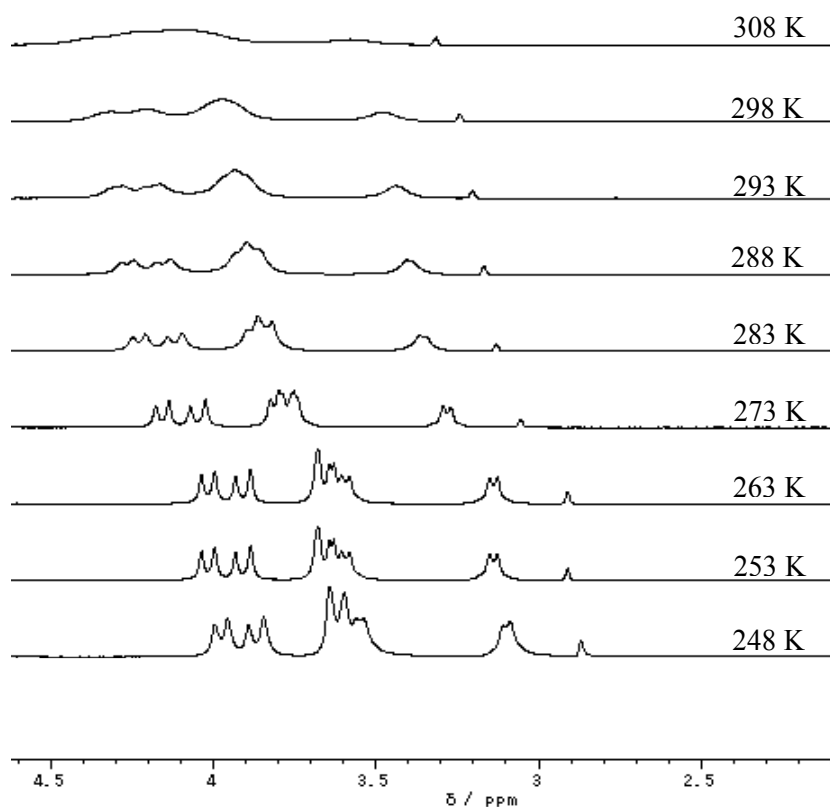
Érdemes megemlíteni, hogy a kvantumkémiai számolásokkal az egyes lehetséges intermedierekre kapott energiák különbségei meglepően hasonló értékeket adnak a *karboxilátcsoportok disszociációjára* (60 kJ mol^{-1}) ahhoz az aktiválási entalpia értékhez, amit a ^{13}C NMR mérésekkel kaptunk ($\Delta H^\ddagger = 60 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$) az axiális-ekvatoriális cserefolyamatra. Ugyancsak közel azonos érték az *etilénsoport átfordulására* számolt energia különbség (38 kJ mol^{-1}) és a ^1H NMR-rel mért, ugyanezen folyamathoz rendelt aktiválási entalpia ($\Delta H^\ddagger = 33 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$). Az eltérő aktiválási paraméterek egyébként jól tükröződnek az egymástól nem teljesen független részfolyamatok eltérő sebességében is, az etilénsoport átfordulása gyorsabb folyamat, mint az acetátok axiális-ekvatoriális cseréje.

A hasonlóság értékét növeli ugyan az, hogy az elméleti és kísérleti adatok igazán függetlenül születtek, csak a kézirat összeállításakor váltak kölcsönösen ismertté, azaz kizárható a „wishful thinking”, de így sem kívánunk belőle messzemenő következtetéseket levonni. Az elméleti számolások gázfázisra vonatkoznak, ezért az oldószer szerepe, így az entrópia hozzájárulás sem vehető tekintetbe, és az is további megfontolásokat igényel, hogy a jó egyezés vajon nem többféle tényező, hiba egymást szerencsésen kompenzáló hatása miatt jelentkezik-e.

4.2.2. A $\text{Ga}(\text{edta})^-$ -komplex

A 4.2.2.1. ábrán $\text{Ga}(\text{edta})^-$ (D_2O , 20% – DMSO, 80%) oldatának ^1H NMR spektrumai a hőmérséklet függvényében nagyon hasonlítanak a 4.2.1.2. ábrán látható $\text{Al}(\text{edta})^-$ spektrumokra. Első ránézésre ez az egyezés nem olyan szembetűnő a 3,2–3,4 ppm tartományban az acetát és etilén jelek részleges átfedése miatt. 253 és 263 K hőmérsékleten jól látszik az acetát-karok dupla AB-dublettje (8 jel) és a négy etilén proton alkotta, „majdnem” AB-dublett (4 jel). A jelalak a hatfogú edta $^-$ oktaéderes koordinációját igazolja a Ga(III) ionhoz, ami teljesen megegyezik a szilárd szerkezettel.^{33, 37} A jelalak változása hasonló okokból

következik be, mint az $\text{Al}(\text{edta})^-$ -komplexnél, de a $\text{Ga}(\text{edta})^-$ fluxionális átrendeződése kétségkívül gyorsabb egy adott hőmérsékleteken, mint az $\text{Al}(\text{edta})^-$ megfelelő folyamata.



4.2.2.1. ábra. A $\text{NaGa}(\text{edta})$ 400 MHz ^1H NMR spektrumai a hőmérséklet függvényében, $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, az oldószer DMSO-d_6 (80%)– D_2O (20%)

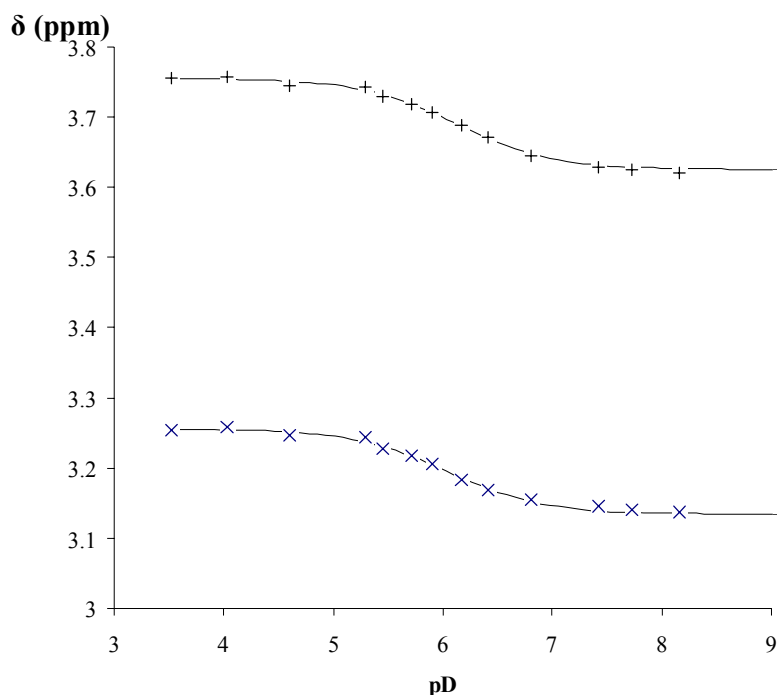
A $\text{Ga}(\text{edta})(\text{OH})^{2-}$ -komplex képződés jól követhető ^1H NMR spektroszkópiával a pH (pD) függvényében. A $\text{Ga}(\text{edta})(\text{OH})^{2-}$ vegyes komplex ^1H NMR jelei a nagyobb terek irányába tolódnak el ($\delta_{\text{ac}} = 3,63 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{et}} = 3,13 \text{ ppm}$) a $\text{Ga}(\text{edta})^-$ jelekhez ($\delta_{\text{ac}} = 3,75 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{et}} = 3,26 \text{ ppm}$) viszonyítva, ez jól látható a 4.2.2.2. ábrán. A kémiai eltolódások határértékei is ezt a két részecskét jellemzik,

a közbenső értékek az aktuális NMR időskálán „gyors-csere” miatt mérhető súlyozott átlagértékek. A 4.2.2.2. ábrán látható görbék alapján az ((4.2.2.1)



$$K = \frac{[\text{Ga}(\text{edta})(\text{OH})^{2-}][\text{H}^{+}]}{[\text{Ga}(\text{edta})^{-}]} \quad (4.2.2.2)$$

folyamat becsült pK_1 értéke $6,08 \pm 0,06$ D_2O -ban, ami meglehetősen jól egyezik az irodalmi 5,6 értékkel H_2O -ban. A vegyes komplex jeleinek eltolódása a nagyobb terek irányába azt jelenti, hogy megnő a Ga(III)-donoratomok közötti kötéstávolság és nő a ligandumok kovalens kötésű H-atomjainak árnyékoltsága. Ugyanakkor nagyon hasonló az AB-jelek alakja mindkét részecske esetében, ami hasonló szimmetriára utal. (Érdekes jelenség, noha részleteiben nem vizsgáltuk, hogy a $\text{Ga}(\text{edta})^{-}$ -komplex acetát-karjainak szelektív deuterálódása sokkal gyorsabb, mint a megfelelő folyamat Al-, In- és Tl-komplexek esetében.)



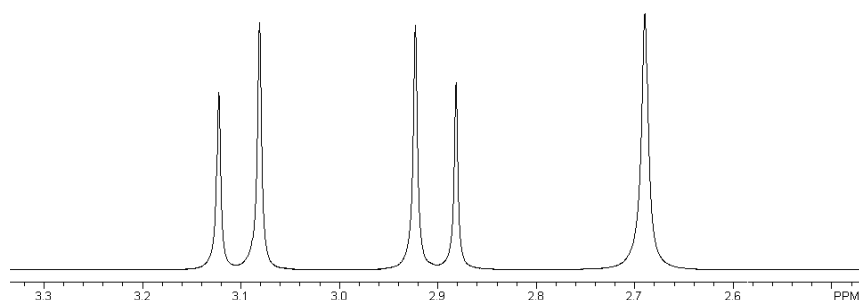
4.2.2.2. ábra. A $\text{Ga}(\text{edta})^-$ 200MHz ^1H NMR spektrumban mért acetát- (+, az AB jelek közepe) és etilén (x) jelek kémiai eltolódásának változása a pD függvényében, $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $T = 231 \text{ K}$. A pontokra illesztett görbékből a következő paramétereket kaptuk: $pK = 6,08 \pm 0,06$, $\delta_{\text{et}} = 3,26 \pm 0,003$ és $3,13 \pm 0,003 \text{ ppm}$, és $pK = 6,13 \pm 0,06$, $\delta_{\text{ac}} = 3,75 \pm 0,003$ és $3,63 \pm 0,003 \text{ ppm}$ a $\text{Ga}(\text{edta})^-$ és $\text{Ga}(\text{edta})(\text{OH})^{2-}$ részecskékre

4.2.3. Az $\text{In}(\text{edta})^-$ -komplex

A 4.2.3.1. ábrán látható az $\text{In}(\text{edta})^-$ komplex ^1H NMR spektruma. Az AB-dublettet az acetát-karok protonjai (8H), a szingulettet pedig az etilén protonok (4H) alkotják. A spektrum jelalakját gyakorlatilag nem befolyásolja, hogy oldószerként D_2O -t vagy D_2O (20%)– DMSO-D_6 (80%)-ot használunk. Sőt 345–248 K hőmérséklet tartományban jelentéktelen a jelalak változása is. Az acetátok

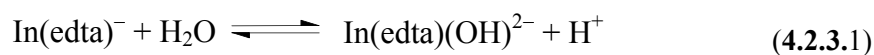
egyetlen AB-dublettje azt bizonyítja, hogy a komplex négy acetát-karja ekvivalens, de a metilénsoportokon belül H_A és H_B protonok különböztethetők meg. A $\sim 2,69$ ppm-nél található szingulett az etilén protonok (4H) ekvivalenciájáról tanúskodik. A mérések alapján feltételezhető, hogy az oldatbeli szerkezet hasonlít a szilárd $\text{Na}[\text{In}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ komplexéhez,³⁸ ahol a hetes koordinációs számú In(III) ionhoz a hatfogú edta „félgömböt” alkotva koordinálódik. Valójában a donoratomban egy trigonális prizma alkotnak a központi fémion körül. A kvázi egy síkban elhelyezkedő négy karboxilátsoport oxigén donoratombja és a fémcentrum közötti átlagos kötéstávolság $d_{\text{In-O}}$ hossza 2,2 Å. Az In(III)-ion majdnem a 4 O-donatoromban alkotott síkban helyezkedik el, a N-donatoromban pedig a sík alatt találhatók $d_{\text{In-N}} = 2,35$ Å kötéstávolságban. Az indiumionhoz egy vízmolekula is koordinálódik az említett sík fölött, a N donoratombokkal ellentétes oldalon. Figyelembe véve a karboxilátsoportok gyors cseréjét, a molekulának két szimmetriasíkja van. Szigorúan véve valójában a négy karboxilátsoport két-két szemközti párba lenne sorolható, de az átrendeződés következtében a két sík feletti O-donatoromban helyet cserél a másik két, sík alatti O donatorommal. A gyors csere folyamat során valószínűleg nem történik meg az In–O kötés(ek) disszociációja. A csere a D_2O –DMSO oldószerkeletben és alacsony hőmérsékleten is gyors marad, illetve alacsony hőmérsékleten is csak jelentéktelen jelszélesedés tapasztalható. Ehhez az is hozzájárulhat, hogy a kétféle acetát-kar kémiai eltolódás értéke gyakorlatilag alig különbözhet egymástól a hasonló kémiai környezet miatt.

Mint az várható volt, ennek a magyarázatnak a helyességét a ^{13}C NMR spektrumok is igazolják, ami három szingulettből (az etilén-, a metilén- és a karboxilát szénjeleiből) áll.



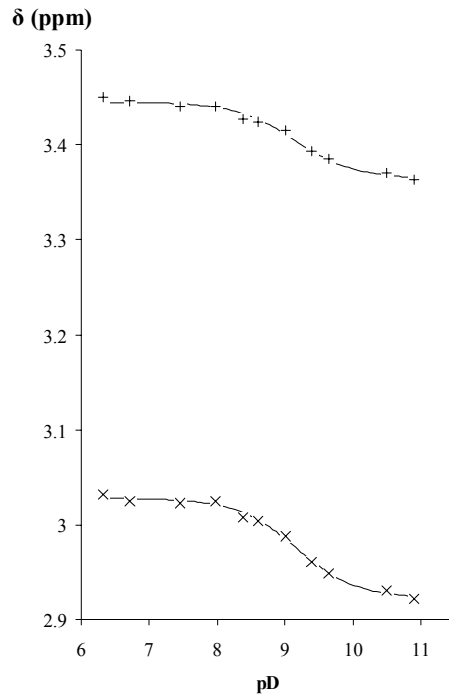
4.2.3.1. ábra. A $\text{NaIn}(\text{edta})$ 400 MHz ^1H NMR spektruma 298 K hőmérsékleten, $c = 0,04 \text{ mol/dm}^3$, az oldószer DMSO-d_6 (80%)– D_2O (20%)

Az $\text{In}(\text{edta})^-$ ^1H NMR spektrumok jeleinek kémiai eltolódását a pH (pD) függvényében a 4.2.3.2. ábra szemlélteti. A két görbe alapján az Al- és Ga-komplexekhez hasonló folyamat (4.2.3.1) játszódik le a pH változásával.



$$K = \frac{[\text{In}(\text{edta})(\text{OH})^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{In}(\text{edta})^-]} \quad (4.2.3.2)$$

D_2O oldószer esetén a $\text{p}K = 9,17 \pm 0,06$, ami elfogadható egyezést mutat az irodalmi állandóval ($\text{p}K = 8,2$ H_2O -ban).^{25, 26, 31, 32, 91}

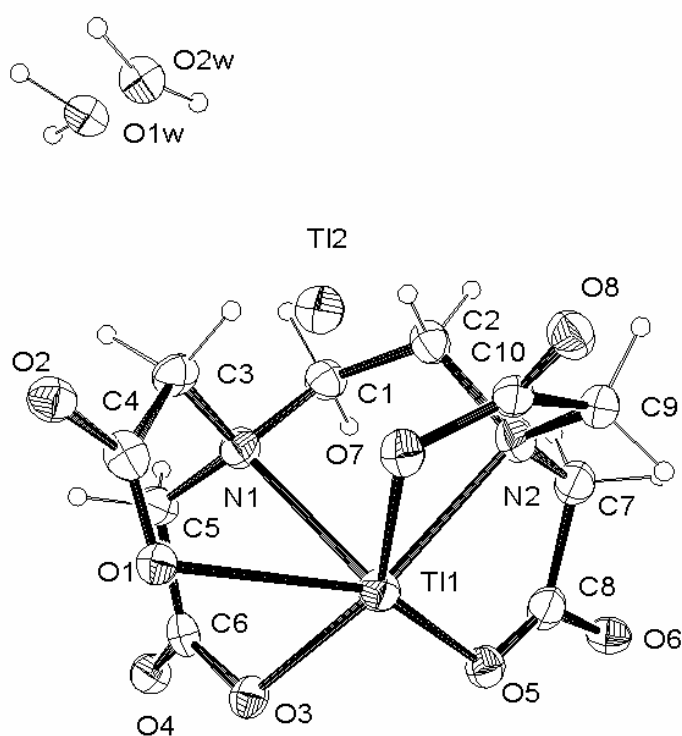


4.2.3.2. ábra. Az $\text{In}(\text{edta})^-$ 200 MHz ^1H NMR spektrumokban mért acetát (+, az AB jelek közepe) és etilén (x) jelek kémiai eltolódásának változása a pD függvényében, $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $T = 231 \text{ K}$. A pontokra illesztett görbékből a következő paramétereket kaptuk: $\text{p}K = 9,17 \pm 0,06$, $\delta_{\text{et}} = 3,03 \pm 0,003$ és $2,92 \pm 0,003$ ppm, és $\text{p}K = 9,18 \pm 0,07$, $\delta_{\text{ac}} = 3,44 \pm 0,003$ és $3,36 \pm 0,002$ ppm az $\text{In}(\text{edta})^-$ és $\text{In}(\text{edta})(\text{OH})^{2-}$ részecskékre

4.2.4. A $\text{Tl}(\text{edta})^-$ -komplex

Ellentétben az Al-, Ga- és In-komplexszekkel, a $\text{Tl}(\text{edta})^-$ törzskomplex, illetve valamilyen ellenionnal alkotott sójának szilárd szerkezete munkánk kezdetekor nem volt ismert, noha megfelelő egykristály előállításával a mi csoportunk is évek óta (sikertelenül) próbálkozott. Ennek tudatában nagy várakozással tekintettünk a $\text{Tl}^{\text{I}}\text{Tl}^{\text{III}}(\text{edta}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ anyag röntgendiffrakciós vizsgálata elé. Az adatgyűjtés csak hűtés mellett, -60 C° -on vezetett eredményre,

szobahőmérsékleten a kristály elbomlott. Eredendően persze nem a Tl(I)-sót, hanem Na-sót akartuk előállítani, a vegyület összetétele a kiértékelés során derült ki. Az ORTEP rajz látható a 4.2.4.1. ábrán:



4.2.4.1. ábra. A $\text{Tl}^{\text{I}}\text{Tl}^{\text{III}}(\text{edta})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ komplex röntgendiffrakciós szerkezetének ORTEP rajza

5.2.4.1. táblázat. Fontosabb atom-atom távolságok (Å) a $\text{Tl}^{\text{I}}[\text{Tl}^{\text{III}}(\text{edta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristályban és két $\text{Tl}(\text{edta})^-$ -vegyeskomplexben. A vastag szedéssel jelzett kötések a $\text{Tl}(\text{III})$ torzult oktaéderes környezetét jelölik

	$\text{Tl}^{\text{I}}[\text{Tl}^{\text{III}}(\text{edta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}[\text{Tl}(\text{edta})(\text{OH})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}[\text{Tl}(\text{edta})(\text{CN})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
T11-N1	2,449(11)	2,39	2,41
T11-N2	2,376(12)	2,39	2,41
T11-O1	2,679(10)		
O1-T11 ⁱ	2,707(10)		
T11-O2ⁱⁱ	2,168(9)	2,40	2,36
T11-O3	2,294(9)	2,43	2,29
T11-O5	2,236(9)	2,36	2,29
T12-O5 ⁱ	2,772(9)		
T11-O7	2,357(10)	2,40 (OH 2,12)	2,43 (-CN 2,14)
T12-O7	2,672(10)		
T12-O8	2,781(10)		

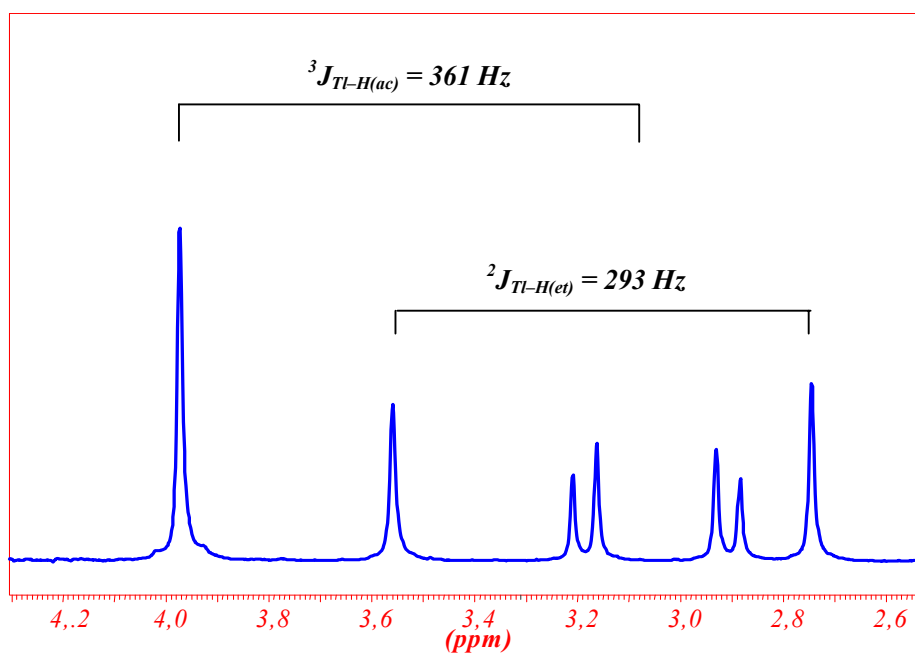
Szimmetria kódok: (i) $1/2+x, 1/2-y, -z$; (ii) $x-1/2, 1/2-y, -z$; ^{40,93}

A $\text{Tl}(\text{III})$ ion erősen torzult oktaéderes szerkezet mutat, valójában az edta ligandum hidat alkot a T11 jelölésű $\text{Tl}(\text{III})$ ionok között a megfelelő szimmetriakapcsolt karboxilát oxigéneken át. A $\text{Tl}(\text{I})$ ellenion, amit az 4.2.4.1. ábra és a 4.2.4.1. táblázat T12-nek jelöl, szintén oktaéderes, 7 karboxilát és egy víz oxigénatom van körülötte 3,50 Å távolságon belül. A rácsban, itt nem részletezett módon a ligandum vázat alkotó σ -kötések mellett elektrosztatikus, koordinatív (donor-akceptor jellegű) és gyenge H-kötések együtt eredményezik a kereszt-kötéses polimer jelleget, illetve a réteges szerkezetet a rácsban.

Az összehasonlításra kiszemelt két vegyes komplex nem a fentebb leírt polimer szerkezetű, és az edta donoratomok is inkább trigonális prizmat alkotnak a $\text{Tl}(\text{III})$ körül, a hidroxid-, illetve cianidion pedig a négy O-atom alkotta (kvázi) sík felett helyezkedik el. A 4.2.4.1. táblázatban a kötéstávolságok megfeleltetése is

némiképpen önkényes, mégis nyilvánvaló, hogy a Tl(III)-ion – edta donortom távolságok nem különböznek drámaian, és várható módon a törzskomplexben jórészt kissé rövidebbek, mint a vegyes ligandumúakban.

A szilárd $\text{Tl}^{\text{I}}\text{Tl}^{\text{III}}(\text{edta})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4.2.4.1. ábra) tehát nem izo-strukturális a $\text{Na}[\text{In}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ szilárd szerkezettel, viszont a $\text{Tl}(\text{edta})^-$ anion viselkedése oldatban mégis nagyon hasonlít az $\text{In}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})^-$ anionéra. Első ránézésre ugyan a $\text{Tl}(\text{edta})^-$ ^1H NMR spektrum jelalakja eltér az In-komplexétől, az előbbi az NMR aktív központi tallium-ion hatását érzékeli. A metilén protonok (8H) egy ABX rendszert alkotnak az 1/2 spinszámú talliummal, míg az etilén protonok egy AX-dubletté hasadnak, ahogy ez látható 4.2.4.2. ábrán.



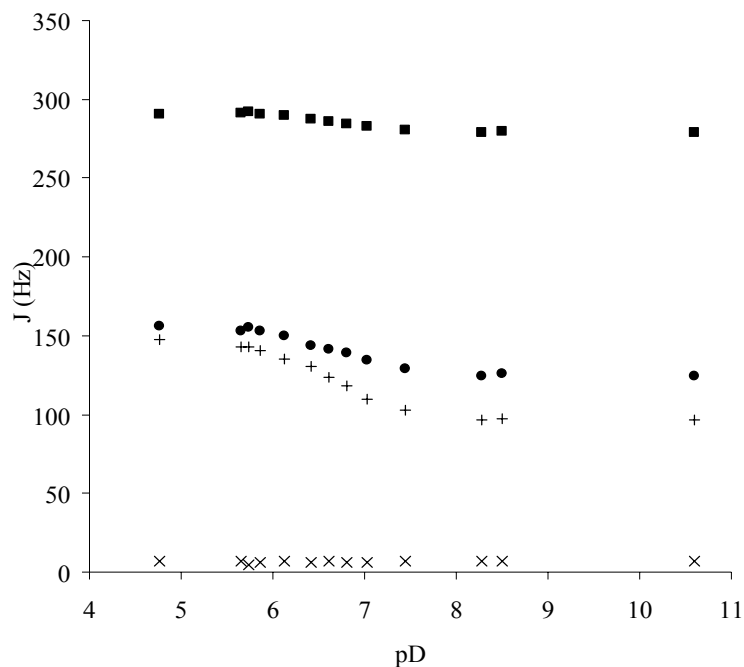
4.2.4.2. ábra. A $\text{NaTl}(\text{edta})$ 360 MHz ^1H NMR spektruma szobahőmérsékleten ($c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$) D_2O -ban

Figyelmen kívül hagyva a tallium spin-spin csatolásokat, a $\text{Tl}(\text{edta})^-$ és az $\text{In}(\text{edta})^-$ ^1H NMR spektrumok jelalakjai nagyon hasonlítanak egymásra, ami

jelentős hasonlóságot jelez oldatbeli szerkezetükben, azaz a négy acetát-kar és az etilén protonok ekvivalensek. Ez arra utal, hogy oldatban, ahol a kristályrácsban meglévő kényszererők nem hatnak, viszont a solvatáció hatásával számolni kell, a hatos koordináció inkább a trigonális hasáb geometriát követi. A kétféle szerkezet közötti energetikai különbség valószínűleg nem is lehet nagyon nagy.⁹⁴ A komplex jellemző NMR paramétereit a 4.2.4.2. táblázat tartalmazza. (az adatokat a 4.3. fejezet 4.3.1. és 4.3.2. táblázata is tartalmazza) A komplex ¹³C NMR spektrumában is látszik a tallium-csatolás, a ligandum mindhárom jele egy-egy dubletté hasad. A Tl(edta)⁻ ¹H és ¹³C NMR spektrumai DMSO–D₂O oldószer elegyben és a hőmérséklet függvényében az In(edta)⁻-komplexhez hasonlóan nem mutatnak drámai változásokat, az ott tárgyalt okokra visszavezethető módon. Érdekes ugyanakkor, hogy a pH-változást, azaz a vegyes hidroxokomplex képződés hatását viszont nagyon érzékenyen jelzik az NMR paraméterek, mint azt a 4.2.4.3. - 4.2.4.5. ábra mutatja:

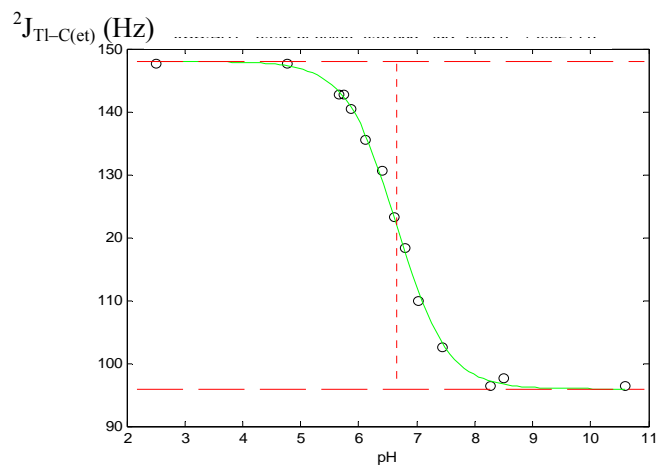


$$K = \frac{[\text{Tl}(\text{edta})(\text{OH})^{2-}][\text{H}^{+}]}{[\text{Tl}(\text{edta})^{-}]} \quad (4.2.4.2)$$

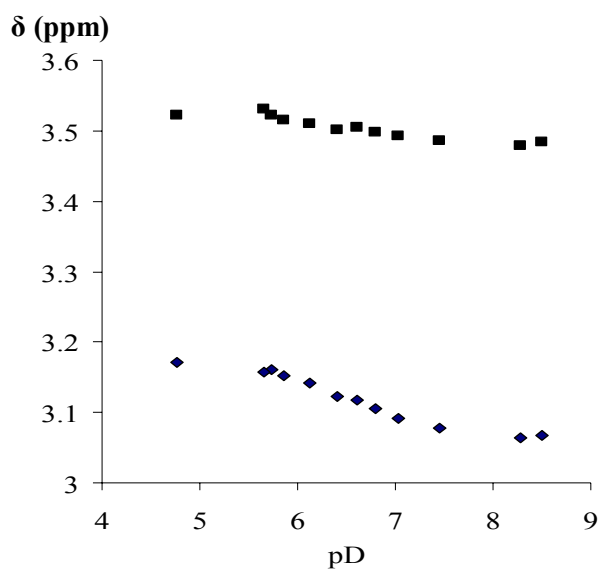


4.2.4.3. ábra. Spin-spin csatolási állandók változása a pH-val. A 200 MHz ^1H ill. 67,5 MHz ^{13}C NMR mérések 0,1 M NaTl(edta) nehézvízes oldatában, 301 K hőmérsékleten történtek. Jelölések: ■ $^3J_{\text{T1H}}(\text{et})$, ● $^2J_{\text{T1C}}(\text{et})$, + $^2J_{\text{T1C}}(\text{CO})$, x $^{2(3)}J_{\text{T1C}}(\text{met})$

Az NMR paraméterek S-görbe szerinti változása egyértelműen a vegyes hidroxokomplex képződéshez rendelhető, a legkisebb négyzetek módszerével illesztett pK (4.2.4.4. ábra) és a törzskomplexhez ill. a vegyeskomplexhez tartozó kémiai eltolódás értékeket a 4.2.4.2. táblázat foglalja össze.



4.2.4.4. ábra. Az NMR paraméterek S-görbe szerinti változásából a legkisebb négyzetek módszerével illesztett pK értékek számolása. Az ábra a $\text{Tl}(\text{edta})^-$ komplex ^{13}C NMR etilén jeleinek csatolási állandói ($^2J_{\text{Tl-C(et)}}$) változását szemlélteti a pH-val, o – a mért csatolási állandók, a folytonos vonal pedig az illesztett görbe



4.2.4.5. ábra. A kémiai eltolódás változása a pH-val. A 200 MHz ^1H NMR mérések $0,1 \text{ mol/dm}^3$ $\text{NaTl}(\text{edta})$ nehézvízes oldatában, 301 K hőmérsékleten történtek. Jelölések: ■ $\delta_{\text{H(met)}}$, ◆ $\delta_{\text{H(et)}}$

4.2.4.2. táblázat. A $\text{Tl}(\text{edta})^-$ - és a $\text{Tl}(\text{edta})(\text{OH})^{2-}$ -komplexek NMR paraméterei és a változásukból számolt pK értékek. A 200 MHz ^1H ill. 67,5 MHz ^{13}C NMR mérések 0,1 mol/dm³ $\text{NaTl}(\text{edta})$ nehézvízes oldatában, 301 K hőmérsékleten történtek. (Az értékek előjel nélkül a csatolási állandók abszolút értékét jelentik.)

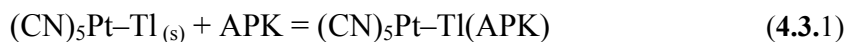
Paraméter/ Komplex	$\delta_{\text{H}}(\text{met})$	$\delta_{\text{H}}(\text{et})$	$^3J_{\text{TlH}}(\text{et})$	$^{2(3)}J_{\text{TlC}}(\text{met})$	$^2J_{\text{TlC}}(\text{et})$	$^2J_{\text{TlC}}(\text{CO})$
	(ppm)		(Hz)			
$\text{Tl}(\text{edta})^-$	3,526	3,170	292	$6,5 \pm 1$	157	148
$\text{Tl}(\text{edta})(\text{OH})^{2-}$	3.480	3,064	279	$6,5 \pm 1$	125	96
változás (ppm/Hz)	-0,046	-0,106	-13	0	-32	-52
$pK_{\text{számolt}}$	6,57	6,58	6,69	–	6,68	6,66

A $pK = 6,63 \pm 0,5$ érték (tekintve a némileg eltérő körülményeket) jól egyezik a korábban pH-potenciometriás módszerrel mért állandóval.³¹

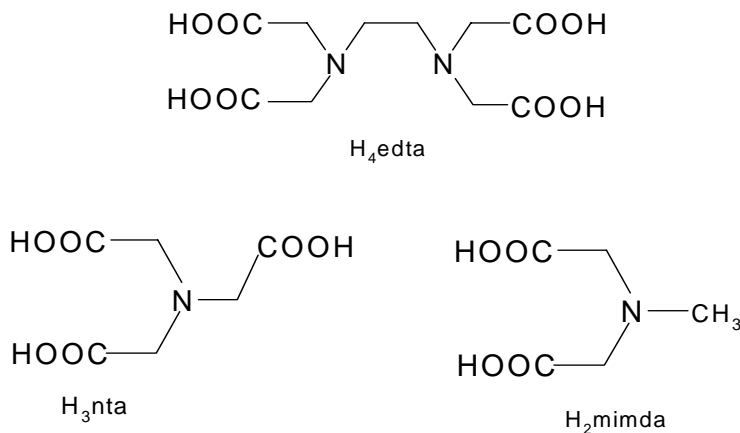
A ^1H NMR kémiai eltolódás változás, különösen a $\delta_{\text{H}}(\text{et})$ jól jelzi, hogy a hidroxidion koordinációjának hatására nő az edta nem disszociábilis H-atomjainak árnyékolttsága, a jelek a nagyobb terek irányába tolódnak el. Ez a jelenség hasonlít ahhoz, ami a lantanoida(III)edta vegyes komplexeinél tapasztalható, és a M(III)-N kötéstávolság megnövekedését jelzi.⁹⁵ A $^{205}\text{Tl} - ^{13}\text{C}$ spin-spin csatolási állandók megjelenését a $\text{Tl}(\text{III})(\text{edta})^-$ (és más aminopolikarboxilátok) esetében már régen észrevették,³⁹ de változásukat a pH-val nem rendelték a komplex hidrolíziséhez. Valószínűleg a nem megfelelő spektrális felbontás miatt a $^{2(3)}J_{\text{TlC}}(\text{met}) = 6,5$ Hz értéket nem is észlelték. Érdekes egyébként, hogy az acetát kar $-\text{CH}_2-$ csoportja a N donoratomon át hasonlóan 2 kötésnyire van a Tl-atomtól (és 3 kötésnyire a karboxilátcsoporton át), mint az etilencsoport megfelelő C-atomja, utóbbi mégis kb. húszszor nagyobb csatolási állandóval rendelkezik. A csatolási állandók mélyebb értelmezése nem célunk, de kiemeljük, hogy a 4.2.4.2. táblázatban szereplő összes csatolási állandó (azok abszolút értéke) csökken a törzskomplex hidrolízise, azaz a hidroxidion koordinációjának hatására.

4.3. A $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}$ -aminopolikarboxilát-származékok előállítása és jellemzése

Előzetes vizsgálatok alapján ismert, hogy a $(\text{NC})_5\text{Pt-Tl}(\text{CN})_n^{n-}$ ($n = 0-3$) vegyületszaládban a Tl-centrumhoz kötött cianid-csoportok halogenid-, vagy N-donoratomokat tartalmazó ligandumokkal helyettesíthetők, és ezekben a vegyületekben a $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}]^0$ szerkezeti egység változatlan marad.^{51, 52} A $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}_{(s)}$ szilárd anyag feloldódik egy ekvivalens APK (aminopolikarboxilát) ligandum vizes oldatában is az alábbi reakció szerint:



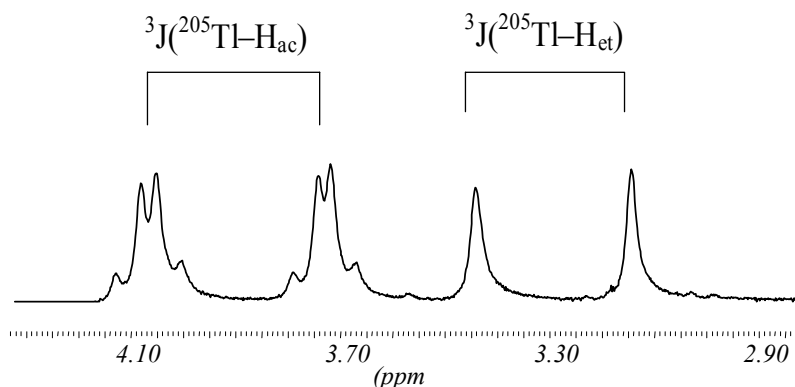
A vizsgált aminopolikarboxilát ligandumok a metil-imonodiacetát (mimda), a nitrilo-triacetát (nta) és az etiléndiamin-tetraacetát (edta) rendre 3, 4 és 6 fogú ligandumok, így várhatóan eltérő erősséggel kapcsolódhatnak a Tl-hoz. A vizsgálatok eredményeit foglaljuk össze a következő 4.3. alfejezetben.



4.3.1. ábra. A vizsgált APK (aminopolikarboxilát) ligandumok: metilimonodiacetát (mimda), a nitrilotriacetát (nta) és az etiléndiamintetraacetát (edta)

4.3.1. ^1H NMR spektroszkópia

A 4.3.2. ábrán látható $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})]^{4-}$ -vegyület ^1H NMR spektruma lényegesen eltér az edta spektrumától. A szabad ligandum etilén és acetát protonjai egy-egy szingulettet alkotnak 1:2 intenzitás arányban. A $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}]^0$ vegyület hatására az etilén protonok jele dubletté alakul, a $^3J_{\text{Tl-H}} = 107$ Hz. Az acetát protonok mágneselesen nem ekvivalensek (hasonlóan a $\text{Tl}(\text{edta})^-$ komplexben tapasztaltakhoz), a geminális $^1\text{H-}^1\text{H}$, ($^2J = 17$ Hz) és a $^{203/205}\text{Tl-}^1\text{H}$ csatolás (3 ill. $^4J_{\text{Tl-H}} = 122$ Hz, a N-en ill. a karboxilát oxigénatomon át történő koordinációt feltételezve) látszólag két AB-dubletté hasad fel, valójában tipikus ABX rendszer alakul ki. A mért $^{203/205}\text{Tl-}^1\text{H}$ csatolás azt jelenti, hogy az edta^{4-} a Tl-fémcentrumhoz koordinálódik, a „távoli” ^{195}Pt spin-spin kölcsönhatás nem érzékelhető. (Ezek a $^{203/205}\text{Tl-}^1\text{H}$ csatolások a ^{205}Tl NMR spektrumokban nem láthatók, valószínűleg a nagy jelszélesség miatt csak a multipllett burkoló görbéje detektálható, (lásd 4.3.7. ábra). Hasonló tapasztalataink vannak egyébként a $\text{Tl}(\text{edta})^-$ törzskomplex ^1H és ^{205}Tl NMR spektrumaival kapcsolatban is.⁴⁰

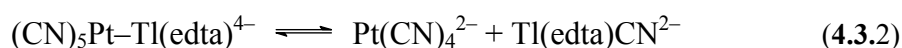


4.3.2. ábra. A $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})]^{4-}$ vegyület 360 MHz ^1H NMR spektruma D_2O -ban, $c = 0,02$ mol/dm³, pH~2,0

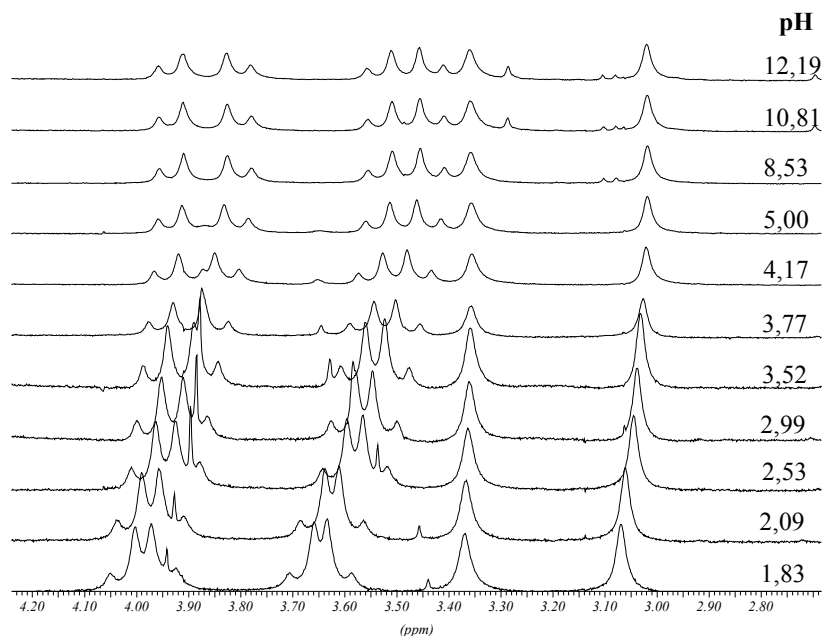
Az $\text{In}(\text{edta})^-$ és $\text{Tl}(\text{edta})^-$ -komplexek szerkezete nagyon hasonló, mindkét komplexben a négy acetát-kar közel szimmetrikusan helyezkedik el. Összehasonlítva a $[(\text{CN})_5\text{Pt}-\text{Tl}(\text{edta})]^{4-}$ (4.3.2. ábra) és a $\text{Tl}(\text{edta})^-$ (vagy $\text{In}(\text{edta})^-$) (4.2.3.1. és 4.2.4.2. ábra) ^1H NMR spektrumát, szemmel látható, hogy a fém-fém kötést tartalmazó vegyület ABX jelcsoportja, és így szerkezete is vélhetőleg szimmetrikusabb, mint a $\text{Tl}(\text{edta})^-$ törzskomplexé, különösen a savas pH tartományban (1,8 – 3,8), ahol nem mutatkozik eltérés a négy-acetát kar között. A pH = 4,2 – 12,2 tartományban a jelcsoport némiképpen torzul és szélesednek is a csúcsok, ami jelentheti a szimmetria csökkenését és/vagy a belső átrendeződés lelassulását. Hasonló jelenségeket részletesebben tárgyaltunk az $\text{M}(\text{edta})^-$ törzskomplexek esetében, lásd a 4.2. fejezetet.¹¹

Megvizsgáltuk az ^1H NMR spektrumok változását a pH függvényében, amit a 4.3.3. ábra mutat be. pH > 5 tartományban az acetát-karok ABX jelcsoportja nem teljesen szimmetrikus, ami arra utal, hogy a komplexben a ligandum acetát-karjai nem teljesen ekvivalensek. Az ábrán látható jelek a pH ~ 1,5 – 4,5 pH-tartományban lépcsőzetesen tolódnak el a nagyobb terek irányába, ami két, átfedő deprotonálódási folyamatnak felel meg. Ezt követően a spektrumban egészen pH = 12,19-ig nem tapasztalható további hasonló változás, csak némi jelszélesedés, ugyanakkor nem történik Tl_2O_3 ill. hidratált Pt-oxid (vagy tovább bomló oxid) kiválás, ami azt jelenti, hogy a $[(\text{CN})_5\text{Pt}-\text{Tl}(\text{edta})]^{4-}$ és $[(\text{CN})_5\text{Pt}-\text{Tl}(\text{mimda})]^{2-}$ egészében igen stabilis komplex.

A $(\text{CN})_5\text{Pt}-\text{Tl}(\text{APK})$ a mimda^{2-} és az nta^{3-} esetében nem, viszont az edta^{4-} esetében az alábbi egyensúlynak megfelelően hetek alatt lassan, részben elbomlik.



Ugyanakkor ez az egyensúly $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ és $\text{Tl}(\text{edta})\text{CN}^{2-}$ ($\text{Na}[\text{Tl}(\text{edta})]$ és 1 ekv. NaCN) komplexekből kiindulva is beáll, szintén lassan, kb. 60 óra alatt.



4.3.3. ábra. A $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})]^{4-}$ 360 MHz ^1H NMR spektrumai a pH függvényében, $T = 298\text{ K}$, $c = 0,025\text{ mol/dm}^3$, $I(\text{NaClO}_4) = 1\text{ mol/dm}^3$, 80% H_2O – 20% D_2O . (A minta kis edta^{4-} fölösleget tartalmaz, amihez az ABX-re szuperponálódó két keskeny jel rendelhető, pl. pH = 2,53-nál ezek (3,9 és 3,55 ppm-nél) viszonylag jól láthatók.)

A (4.3.3) folyamat egyensúlyi viszonyait ^1H NMR spektroszkópiával tanulmányoztuk. A kísérletnél $0,04\text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ - és $\text{Tl}(\text{edta})\text{CN}^{2-}$ törzsoldatokat használtunk különböző arányban, az ionerősség 1 mol/dm^3 NaClO_4 , a minták pH-ja 9,8 volt. A kiindulási anyagok pontos koncentrációja ismert, az ^1H NMR spektrumokból pedig meghatározható a $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})]^{4-}$ és $\text{Tl}(\text{edta})\text{CN}^{2-}$ jelintenzitás arány (ami megegyezik a két vegyület egyensúlyi koncentráció arányával), így az (4.3.4, 4.3.5, 4.3.6, 4.3.7) egyenletek alapján kiszámolható a (4.3.3) folyamat egyensúlyi állandója, ami

$K \sim 25 \pm 0,15 \text{ M}^{-1}$. A kapott egyensúlyi állandó tizenhárom párhuzamos mérési eredmény átlaga. Az UV-látható spektroszkópiás módszerrel meghatározott egyensúlyi állandó értéke szintén 25 M^{-1} .⁵³



$$K = \frac{[(\text{NC})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})^{4-}]}{[\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}][\text{Tl}(\text{edta})\text{CN}^{2-}]} \quad (4.3.4)$$

$$[(\text{NC})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})^{4-}] = \frac{I_{(\text{NC})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})^{4-}}}{(I_{(\text{NC})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})^{4-}} + I_{\text{Tl}(\text{edta})\text{CN}^{2-}})} \cdot c_{(\text{NC})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})^{4-}} \quad (4.3.5)$$

$$[\text{Tl}(\text{edta})\text{CN}^{2-}] = \frac{I_{\text{Tl}(\text{edta})\text{CN}^{2-}}}{(I_{(\text{NC})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})^{4-}} + I_{\text{Tl}(\text{edta})\text{CN}^{2-}})} \cdot c_{\text{Tl}(\text{edta})\text{CN}^{2-}} \quad (4.3.6)$$

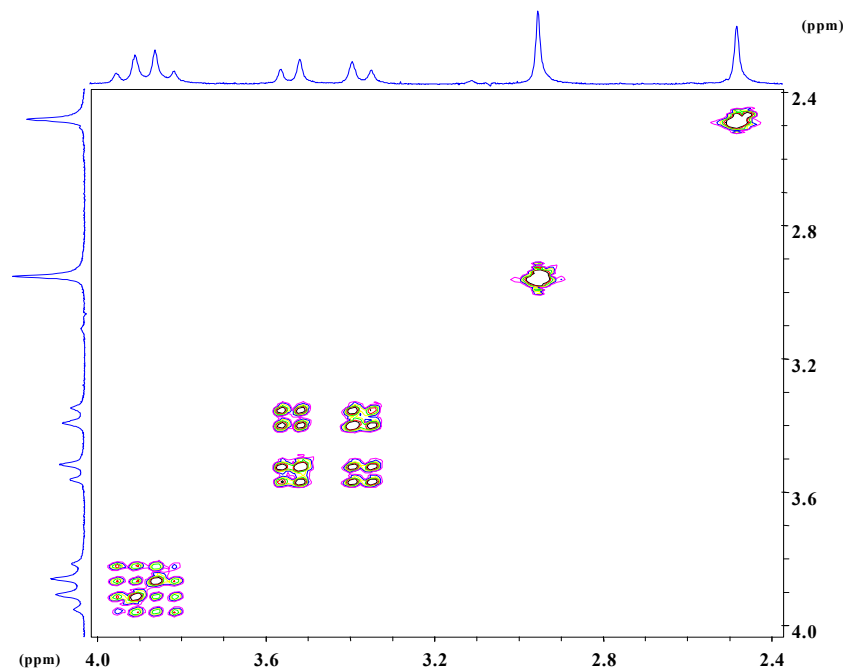
$$[\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}] = c_{\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}} - [(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})^{4-}] \quad (4.3.7)$$

I – a ^1H NMR spektrumok jelintenzitásai;

$[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})^{4-}]$, $[\text{Tl}(\text{edta})\text{CN}^{2-}]$, $[\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}]$ – az egyensúlyi koncentrációk;

c – a teljes koncentráció

A 4.3.4. ábrán látható ^1H - ^1H COSY spektrumból kiderül, hogy az acetát-karok protonjai egy-egy AB típusú dublettet alkotnak. Az ABX multiplett megjelenése $\sim 3,5$ és $\sim 3,8$ ppm-nél a ^{205}Tl - ^1H csatolás következménye.



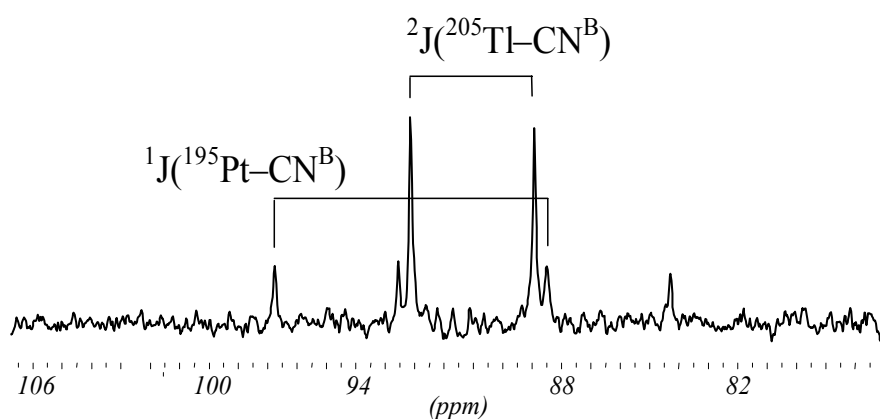
4.3.4. ábra. A $[(\text{NC})_5\text{Pt-Tl}(\text{mimda})]^{2-}$ -komplex 360 MHz ^1H - ^1H COSY spektruma. $c = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, oldószer 80% H_2O és 20% D_2O

4.3.2. ^{13}C NMR spektroszkópia

A ^{13}C NMR mérések az ^1H mérésekkel összhangban az APK ligandumok „csupasz”, tallium centrumhoz (ami persze valójában hidratált, még ha annak mértékére nincs is közvetlen adatunk) való koordinációját igazolják. Az edta^{4-} – COO^- jele ~ 179 ppm-nél látható, ami a tallium hatására dubletté hasad. A 61 és 56 ppm-nél található acetát- és etilénsoportok szén jelei hasonló okokból szintén dubletté hasadnak, hasonlóan a $\text{Tl}(\text{edta})^-$ törzskomplex viselkedéséhez.

Mielőtt a platinához koordinálódó cianidok szénjeleit tárgyaljuk, néhány szóban érdemes jellemezni a $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ -komplex ^{13}C NMR spektrumát. A ^{13}C spektrum jelei egy látszólagos triplettet alkotnak (130-120 ppm-es tartományban),

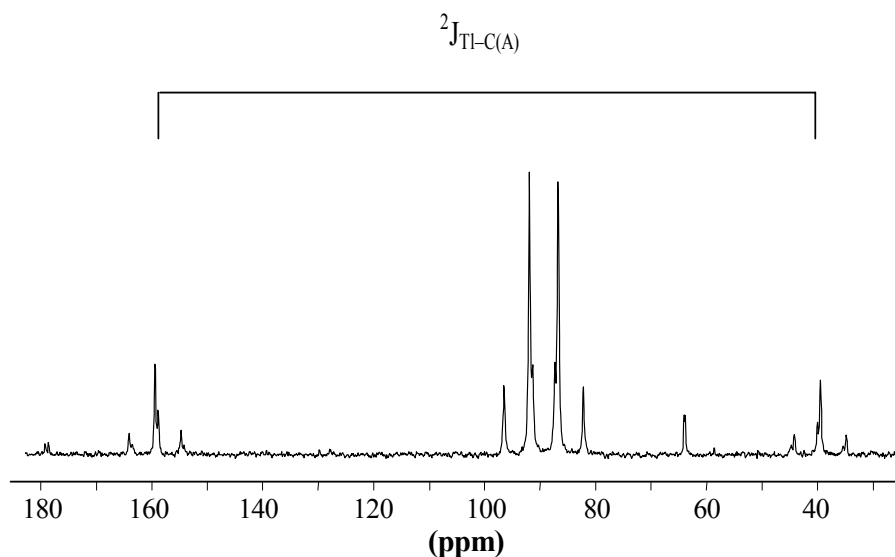
de valójában ez egy dublett (az NMR aktív 1/2 spinű ^{195}Pt , 33,8%) és egy szingulett (a 0 spinű NMR inaktív magok) szuperpozíciója. A kétféle Pt izotóp arányát a jelintenzitás arányok is tükrözik. A $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}]^0$ egységben négy cianid ekvatoriális helyzetű ($\text{C}_\text{B}\text{N}^-$), egy pedig axiális helyzetű ($\text{C}_\text{A}\text{N}^-$). A 4.3.4. ábrán az ekvatoriális cianidok szénjelei láthatók ~ 91 ppm-nél, ami két „ál-triplettből”, pontosabban egy dupla dublettből és egy dupla szingulettből tevődik össze. A jelek a tallium atom hatására hasadnak fel, ezt szemlélteti a 4.3.4. ábra. A ${}^2J_{\text{Tl-C(B)}}$ spin-spin csatolásból kiderül, hogy az ekvatoriális cianidok két kötésen keresztül „érezkelik” a tallium jelenlétét, ami az $\text{NC}_\text{B}\text{-Pt-Tl}$ úton valósulhat meg. A $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}$ (APK)-vegyületek multinukleáris NMR mérési paramétereit az 4.3.1. és 4.3.2. táblázat tartalmazza.



4.3.4. ábra. A $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})]^{4-}$ 90 MHz ^{13}C NMR spektrumának részlete, ami az ekvatoriális helyzetű cianidok jeleit ábrázolja $c = 0,05 \text{ mol/dm}^3$ D_2O -ban

Nehezebb feladatnak bizonyult az ötödik, axiális helyzetű cianid jelek mérése, ami aztán ^{13}C -vel dúsított $(^{13}\text{CN})_5\text{Pt-Tl}$ (APK) mintákkal sikerült. A 4.3.5. ábrán a $[(^{13}\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{nta})]^{3-}$ vegyület ^{13}C NMR spektruma látható. A ${}^2J_{\text{Tl-C(A)}}$ spin-spin csatolási állandó meglepően nagy, ami rekordnak számít a maga nemében és ez az egyik jellemzője ezeknek a fém-fém kötéses vegyületeknek. A

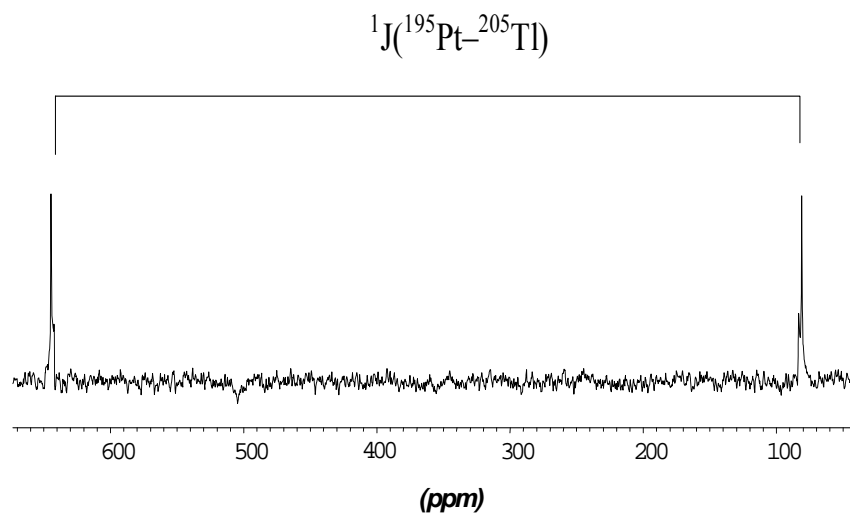
rendkívül nagy csatolási állandó kiemeli a (N)C_A-Pt-Tl szerkezeti egység szerepét ezekben a vegyületekben.



4.3.5. ábra. A $[(^{13}\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{nta})]^{3-}$ 90 MHz ^{13}C NMR spektruma D_2O -ban, $c = 0,04 \text{ mol/dm}^3$. (A kis intenzitású jelek 180 és 44 ppm értéknél a ^{13}C -ra nem dúsított nta ligandum jelei.)

4.3.3. ^{195}Pt NMR spektroszkópia

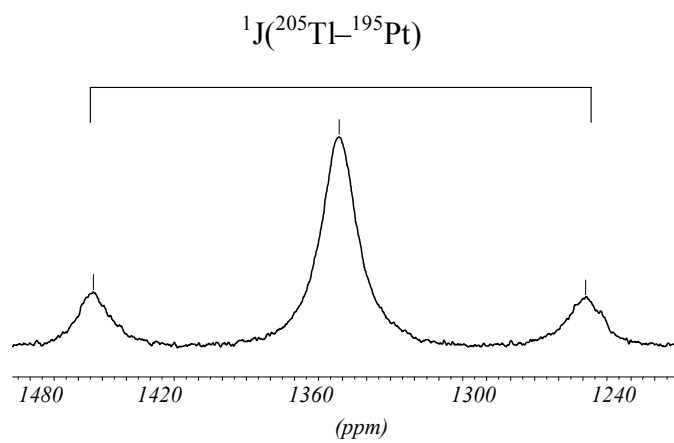
A 4.3.6. ábra a $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{APK})$ -vegyületekre jellemző ^{195}Pt NMR spektrumot mutat be. A ~55-70 kHz csatolású dublett kialakulása az $I = 1/2$ pinű tallium magokkal való csatolás eredménye, sőt a ^{203}Tl (29,5%) – ^{205}Tl (70,5%) izotóp eloszlás is jól látszik. A jelalak, azaz a multiplicitás azt igazolja, hogy a platinához egy tallium atom kötődik. A $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}_{(s)}]_0$ szilárd anyag feloldásával oldat fázisban is megmarad vegyületeinkben a fém-fém kötés.



4.3.6. ábra. A $[(\text{CN})_5\text{Pt}-\text{Tl}(\text{edta})]^{4-}$ 107,5 MHz ^{195}Pt NMR spektruma D_2O -ban, $c = 0,05 \text{ mol/dm}^3$

4.3.4. ^{205}Tl NMR spektroszkópia

A ^{205}Tl NMR mérések igazolják a platina mérési eredmények helyességét, és döntő bizonyítékként szolgálnak a fém-fém kötés jelenlétére oldat fázisban. A 4.3.7. ábrán látható spektrum egy látszólagos tripllett, ami egy dublett és egy szingulett szuperpozíciója, ebben az értelemben hasonlít a $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ -komplex ^{13}C NMR spektrumára. A tallium egy ^{195}Pt -atom jelenlétét érzékeli, a nagy csatolási állandó a fém-fém kötés jelenlétére utal oldat fázisban.



4.3.7. ábra. A $[(\text{CN})_5\text{Pt}-\text{Tl}(\text{edta})]^{4-}$ 288,6 MHz ^{205}Tl NMR spektruma D_2O -ban, $c = 0,05 \text{ mol/dm}^3$

4.3.1. táblázat. A $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{APK})$ vegyületek kémiai eltolódás értékei (ppm)

	δ_{Tl}	δ_{Pt}	$\delta_{\text{C(B)}}$	$\delta_{\text{C(A)}}$	$\delta_{\text{Tl-C(et)}}$	$\delta_{\text{Tl-C(ac)}}$	$\delta_{\text{Tl-C(=O)}}$	$\delta_{\text{Tl-H(ac)}}$	$\delta_{\text{Tl-H(et)}}$
$(\text{CN})_5\text{PtTl}(\text{edta})^{4-}$	1351	356	91,4	103,6	56	61,5	179,2	3,9	3,3
$(\text{CN})_5\text{PtTl}(\text{nta})^{3-}$	1267	363	88,0	99,4	–	62,6	177,1	2,9	–
$(\text{CN})_5\text{PtTl}(\text{mimda})^{2-}$	1358	367	85,8	98,1	46,3 (–CH ₃)	61,0	176,9	H(a) 3,8 H(b) 3,7	2,8 (–CH ₃)
$(\text{CN})_5\text{PtTl}^0$	786	474	90,3	93,4	–	–	–	–	–
$\text{Tl}(\text{edta})^-$	2301	–	–	–	53	60	178,1	3,6	3,2
$\text{Tl}(\text{edta})\text{CN}^{2-}$	2460	–	–	–	54	59,9	177,9	3,7	3,3

4.3.2. táblázat. A $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{APK})$ vegyületek spin-spin csatolási állandói (Hz)

	$^1J_{\text{Pt-Tl}}$	$^1J_{\text{Pt-C(B)}}$	$^2J_{\text{Tl-C(B)}}$	$^2J_{\text{Tl-C(A)}}$	$^2J_{\text{Tl-C(et)}}$	$^2J_{\text{Tl-C(ac)}}$	$^2J_{\text{Tl-C(=O)}}$	$^3J_{\text{Tl-H(et)}}$	$^3J_{\text{Tl-H(ac)}}$
$(\text{CN})_5\text{PtTl}(\text{edta})^{4-}$	58680	839	382	10523	27	132	25	107	122
$(\text{CN})_5\text{PtTl}(\text{nta})^{3-}$	65850	831	449	10858	–	17	54	–	220
$(\text{CN})_5\text{PtTl}(\text{mimda})^{2-}$	57569	824	471	10515	52 (–CH ₃)	40	80	168	134 _(HA) 169 _(HB)
$(\text{CN})_5\text{PtTl}^0$	71060	820	592	12746	–	–	–	–	–
$\text{Tl}(\text{edta})^-$	–	–	–	–	157	6	148	290	308 _(HA) 367 _(HB)
$\text{Tl}(\text{edta})\text{CN}^{2-}$ *	–	–	–	–	130	0	83	276	327

* $^2J_{\text{Tl-C(N)}} = 10479$ Hz

4.3.5. UV spektrofotometria

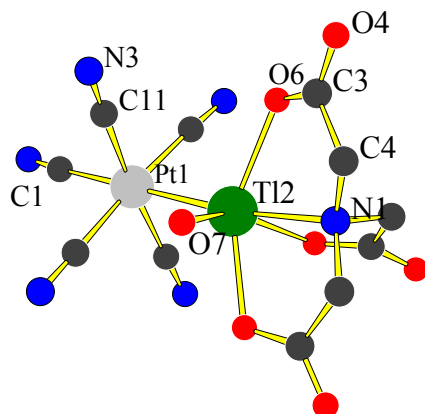
Az UV-látható spektrumok 200–360 nm tartományban készültek, az ionerősség $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaClO}_4$ volt. A $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{APK})$ fém-fém kötést tartalmazó vegyületek abszorbancia maximuma 270 – 280 nm-nél látható ($\epsilon = 3\text{--}4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). A $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{APK})$ -vegyületek UV-látható spektrumai a pH függvényében az abszorbancia maximumok nem tolódnak el, a sávok alakja sem szenved drámai változást. A mérések arról tanúskodnak, hogy a $(\text{N})\text{C-Pt-Tl}$ kételektronos háromcentrumú egység nem érzékeny az APK ligandumok protonálódására és nem bomlik fel a Pt-Tl fém-fém kötés a pH változás hatására sem a vizsgált tartományban.

Az UV-látható spektrofotometriás mérések szerint $5 \text{ } \mu\text{mol/dm}^3$ koncentrációjú a leghígabb $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})]^{4-}$ és $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{mimda})]^{2-}$ oldat, ahol még érvényes a *Lambert-Beer* törvény. Ez az alsó koncentrációhatár, ahol a komplexek vizes oldatai nem disszociálnak számottevően, mutatva a nagy stabilitást. Sajnos a mérések alapján nem tudunk egyensúlyi és stabilitási állandókat számolni, mert a disszociáció következtében képződő részecskék nagy intenzitású jelei átfedésben vannak a $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})]^{4-}$ és $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{mimda})]^{2-}$ jeleivel. Valószínűleg a vegyületeink a fém-fém kötés felbomlása nélkül disszociálnak, mert a spektrumokban megmarad a fém-fém kötésű vegyületekre jellemző sáv. A disszociáció következtében az APK ligandumok mellett a következő részecskék képződését (ezt a pH is befolyásolhatja) feltételezzük: $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}]^0$, $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{OH})]^-$ és $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{CN})]^-$.

4.3.6. Egykristály röntgendiffrakciós vizsgálat

A $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{nta})]^{3-}$ -vegyületet guanidinium ellenionnal sikerült kikristályosítani és meghatározni az egykristály röntgendiffrakciós szerkezetét (4.3.8. ábra). A Pt-Tl kötéstávolság ez esetben $2,611 \text{ \AA}$, ami rövidebb az alapvegyülethez képest ($2,628 \text{ \AA}$). A tallium centrumhoz egy vízmolekula is koordinálódik, így torzul a vegyület szimmetriája.⁴⁸ Oldatban azonban, az NMR

spektrumok tanúsága szerint, az nta^{3-} ligandum karboxilátcsoportjai és a vízmolekula gyors cserélődése miatt a szerkezet kiátlagolódik.



4.3.8. ábra. A $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{nta})^{3-}$ -komplex röntgendiffrakciós szerkezetének vázlata

Hasonló, tengelyszimmetrikus szerkezet javasolható a $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})^{4-}$ -komplex oldatbeli szerkezetére is. A karboxilátcsoportok protonálódása járhat a szimmetria torzulásával, de a molekula bizonyosan fluxionális.

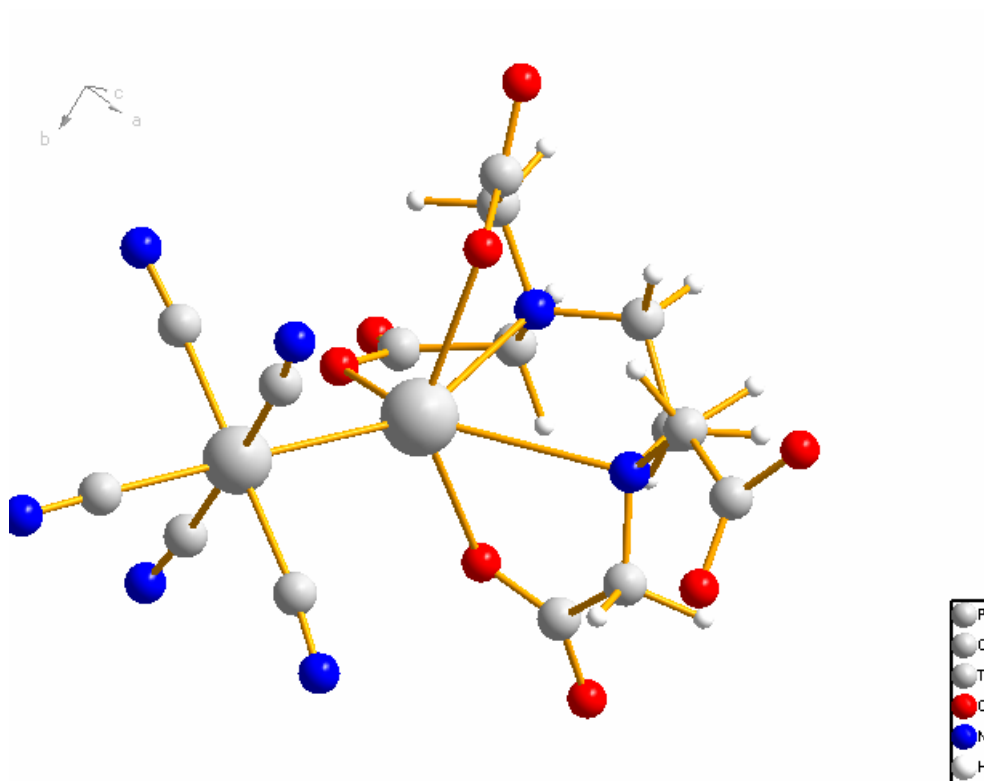
4.3.7. DFT számolások. A $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})]^{4-}$ komplex oldatbeli szerkezete

A $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{nta})^{3-}$ -komplexen kívül másik $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{APK})$ -vegyületnek sajnos nem sikerült meghatározni az egykristály röntgendiffrakciós szerkezetét, és természetes módon néhány esetben fontos, rövid élettartamú köztitermékek sem voltak jellemezhetők sem diffrakciós, sem spektroszkópiai módszerekkel. Az ilyen esetek némelyikében DFT (density functional theory, sűrűségfunkcionál elmélet) segítségével kerestünk választ a felmerülő kérdésekre. Az elméleti számolások az MTA Kémiai Kutató Intézetében készültek, az adatok

értelmezése, a kísérleti tapasztalatokkal való összevetés jelenti a mi hozzájárulásunkat a közös eredményekhez.

A [(CN)₅Pt–Tl(edta)]⁴⁻-komplex oldatbeli szerkezete

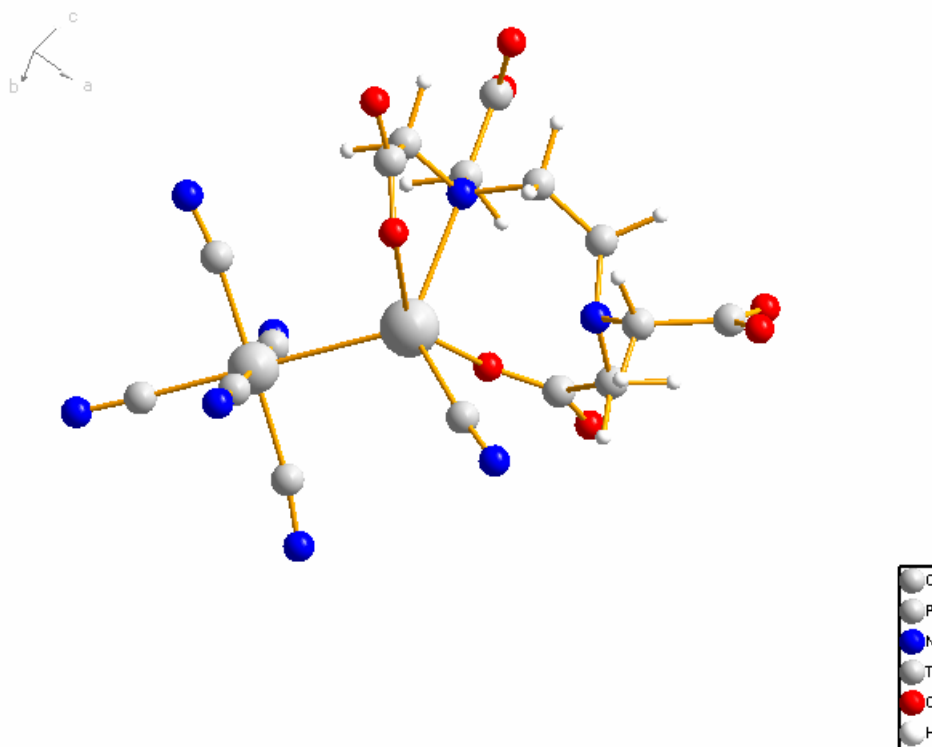
A számolásokkal jól reprodukálható volt a (CN)₅Pt–Tl(enta)(H₂O)³⁻ egykristály röntgendiffrakciós szilárd szerkezete (4.3.8. ábra): d_{Pt–Tl}(számolt) = 2,70 Å, d_{Pt–Tl}(mért) = 2,61 Å). Úgy tűnik, a Tl centrumhoz koordinálódó vízmolekula estében a számolt szerkezetben hosszabb a kötéstávolság (d_{Tl–O} = 3,00 Å), mint a szilárd szerkezetben (d_{Tl–O} = 2,56 Å), de ez az eltérés betudható a kristályrácsban ható, a gázfázisra vonatkozó DFT számolás során figyelembe nem vehető erőknek. A számunkra alapvető Tl donoratomi távolságok és kötőszögek mért és számolt értékeinek nagyon jó egyezése azonban jól mutatja, hogy az alkalmazott elméleti módszertől megbízható adatok kaphatók a kísérletileg nem vizsgálható esetekben is. A (CN)₅Pt–Tl(edta)⁴⁻-komplex esetében a számolt szerkezet azt mutatja (4.3.9. ábra), hogy a ligandum öt donoratoma koordinálódik a Tl centrumhoz és az egyik acetát kar szabad, d_{Pt–Tl} = 2,76 Å. Mivel az egyik acetát-kar „szabad”, így elvileg egy vagy két vízmolekula is koordinálódhatna a Tl-hoz, de erre vonatkozóan a számolások nem adnak megbízható információt. A Tl–N kötések hossza 2,5 és 2,8 Å, az utóbbi csak gyengén koordinálódik, ez hozzájárulhat az edta tapasztalt fluxionalitásához a komplexben.



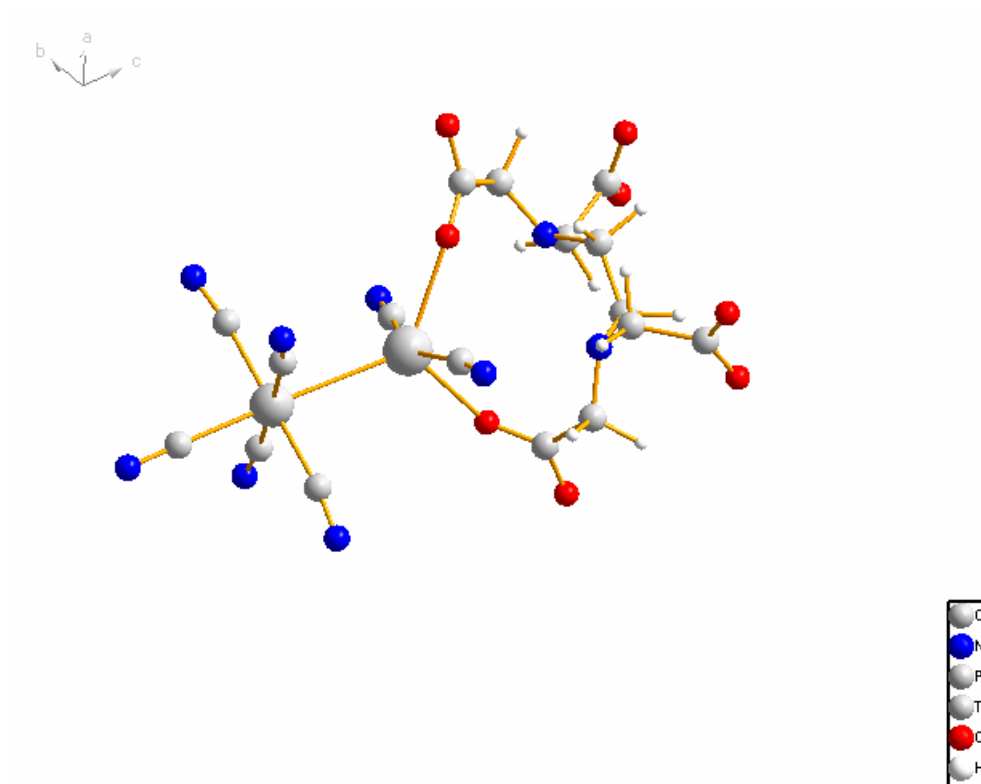
4.3.9. ábra. A $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})]^{4-}$ -komplex DFT-módszerrel számolt szerkezete

Nagyon érdekes eredménnyel jártak azok a vizsgálatok, amelyeknek célja a $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})]^{4-}$ -komplex bomlása közben képződő, a kinetikai adatok értelmezéséhez feltételezett $\{(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{CN})(\text{edta})^{5-}\}$ **(a)** és $\{(\text{CN})_5\text{Pt}\cdots\text{Tl}(\text{CN})_2(\text{edta})^{6-}\}$ **(b)** intermedierek szerkezetének tisztázása volt. Mindkét esetben jogos ellenvetésnek tűnik a nagy negatív töltés, amit a kinetikai közleményünkben azzal kívántunk „kivédeni”, hogy a töltés a részben dekoordinálódott edta ligandumon helyezkedik el, így a taszító hatás csökkenhet. Feltételeztük a fém-fém kötés jelentős mértékű megnyúlását is, ugyanakkor a **(b)** intermedier stabilitását is nagyobbak véltük, mint egy csak külső-szféra típusú részecskéét. Az említett közlemény megjelenését követően elkészült DFT-számolások részben alátámasztották a fenti okoskodást az edta-ra vonatkozóan, de ellentmondanak a fém-fém kötés gyengülését feltételezőnek. Az **(a)** intermedier

(4.3.10. ábra) esetében egy CN^- koordinációja miatt ugyanis az edta^{4-} már csak négy donoratómmal koordinálódik a Tl centrumhoz, de a fém-fém kötés még mindig viszonylag rövid, $d_{\text{Pt-Tl}} = 2,86 \text{ \AA}$. A 4.3.11. ábrán látható (b) intermedier esetében egy újabb CN^- -ion koordinálódik, viszont az edta^{4-} ligandumnak már csak az egyik iminodiacetát egysége koordinálódik a tallium centrumhoz. Ez a szerkezet energetikailag kedvezőbb (117 kJ/mol), mint egy olyan, ahol mindkét imda csoport egy-egy nitrogénnel és karboxilátcsoporttal kapcsolódna. Meglepő, hogy a fém-fém kötéstávolság viszont alig változik, $d_{\text{Pt-Tl}} = 2,87 \text{ \AA}$, ami gyakorlatilag megegyezik az (a) intermedierével. Valójában ez a számolt szerkezeti adat teljes összhangban van az általunk javasolt mechanizmussal, ami a (b) intermedier a következő elemi lépésben $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{CN})_2^{2-}$ -komplexszé alakul, azaz az edta szakad le ebben a lépésben, nem a fém-fém kötés szűnik meg.⁵³ Ez értelmezi egyúttal a bomlás során tapasztalt edta-inhibíciót is.



4.3.10. ábra. A $\{(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{CN})(\text{edta})^{5-}\}$ (a) intermedier számolt szerkezete



4.3.11. ábra. A $\{[\text{Pt}(\text{CN})_5]-\text{Ti}(\text{CN})_2(\text{edta})\}^{6-}$ (b) intermedier számolt szerkezete

4.4. A $\text{Hg}(\text{CN})_2$ kölcsönhatása átmenetifémek síknégyzetes cianokomplexeivel

A Tl(III) és a Hg(II) izolektronos kationok, így nem meglepő, hogy kémiájuk némi hasonlóságot mutat. Abból kiindulva, hogy a $\text{K}_2\text{PtHg}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ összetételű, kettős sónak vélt⁵⁸ kristályos anyag formailag a $[(\text{CN})_5\text{PtTl}(\text{CN})_2]^{2-}$ klaszter Hg-analógja, részletes vizsgáltuk a d^8 átmenetifém-cianidok, azaz a $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ és Pd- ill. Ni-analógiájának kölcsönhatását $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -dal.

4.4.1. Spektroszkópiás vizsgálatok oldatfázisban

Az UV-látható és NMR spektroszkópiát széles koncentráció-tartományban ($c_M = 0,0001\text{--}1 \text{ mol/dm}^3$) alkalmaztuk a koordinatíve telített $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ ($M = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}$) és a $\text{Hg}(\text{CN})_2$ közötti kölcsönhatás vizsgálatára. A $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ oldat UV spektruma (egy jellegzetes jelcsoport 215, 240, 250 és 280 nm abszorpciós maximumokkal) nem változik a $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -oldat hozzáadásával hetek múlva sem. Viszonylag híg oldatokat ($0,0001\text{--}0,05 \text{ mol/dm}^3$) használtunk a nagy moláris abszorbancia ($\epsilon \approx 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) miatt. A töményebb, $c_{\text{Pt}} = c_{\text{Hg}} = 1 \text{ mol/dm}^3$ oldatok vizsgálatára a multinukleáris NMR-spektroszkópia a legalkalmasabb. A ^{13}C NMR spektrumokon a $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ - és $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -vegyületek jól ismert jelei láthatók változatlan spin-spin csatolási állandókkal (147,5 ppm, $^1J_{\text{Hg-C}} = 3222 \text{ Hz}$ és 128 ppm, $^1J_{\text{Pt-C}} = 1032 \text{ Hz}$). A ^{13}C NMR spektrumokban nem jelent meg új kétkötéses Hg–Pt–C, vagy Pt–Hg–C spin–spin csatolásra utaló jel. A mintához adott 0,5 mólos NaCN-oldat hatására sem változott a spektrum, a $\text{Hg}(\text{CN})_2$ és CN^- között gyors csere folyamat játszódik le, az időben kiátlagolt jel 154 ppm-nél látható, elveszítve a ^{201}Hg és ^{13}C csatolásból származó szatellit jeleket. A ^{195}Pt NMR spektrum a $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ jelét mutatja –214 ppm-nél. A $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 138,2 ppm-nél lévő ^{13}C -NMR jele nem változott $\text{Hg}(\text{CN})_2$ hatására, bár az utóbbi változatlan eltolódásérték mellett, vélhetően kémiai csere miatt széles, a ^{201}Hg – ^{13}C csatolást nem mutató jellé alakult. A vizsgálatok tehát a síknégyzetes $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$

komplexek és $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -vegyületek közötti kölcsönhatás hiányát igazolják vizes oldatokban.

Az összes UV-látható és NMR spektroszkópiás kísérlet oldatfázisban azt bizonyítja, hogy nem játszódik le reakció a $\text{Hg}(\text{CN})_2$ és a síknégyszetes d^8 átmeneti fémkomplexek, $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ és Ni), között. A spektrumok a kiindulási anyagok színeképek összegződését mutatják és hosszabb idő, akár egy hét elteltével sem változnak. A kísérleti eredményekből arra következtethetünk, hogy a feltételezett adduktumok nem jönnek létre, vagy termodinamikai stabilitásuk nagyságrendekkel kisebb, mint a Pt–Tl klasztereké, melyek képződése már híg ($0,1 \text{ mmol/dm}^3$) oldatokban is kimutatható volt.⁴⁵ Ez azt jelzi, hogy a Tl(III) és a Hg(II) izoelektronos volta önmagában még nem elegendő a Pt–Tl kötés Pt–Hg analógjának létrejöttéhez még akkor sem, ha a ligandumok mindkét esetben egyaránt cianidionok.

A $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{CN})]^-$ -komplex esetében a DFT számítások a lineáris (N)C–Pt–Tl háromcentrumú egység jelentőségét helyezik előtérbe.⁵⁵ A fémcentrumok relatív oxidációs állapotai elektrontranszfer folyamatot indikálnak a Pt-től a Tl felé, azaz a Tl(III) képes részlegesen oxidálni a Pt(II)-t.^{12, 96} Az adduktum képződésének elmaradása azzal magyarázható, hogy a Tl(III) ionnal izoelektronos Hg(II) nem képes a $2\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ félcella reakcióban a Pt(II) részleges oxidációjára cianidionok jelenlétében, így nem jöhet létre a fém–fém kötés.^{12, 47} A továbbiakban, szilárd fázisban vizsgáltuk a $\text{Hg}(\text{CN})_2$ és a d^8 átmeneti fémkomplexek $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ és Ni) kölcsönhatását a fém–fém kötés kialakulása reményében.

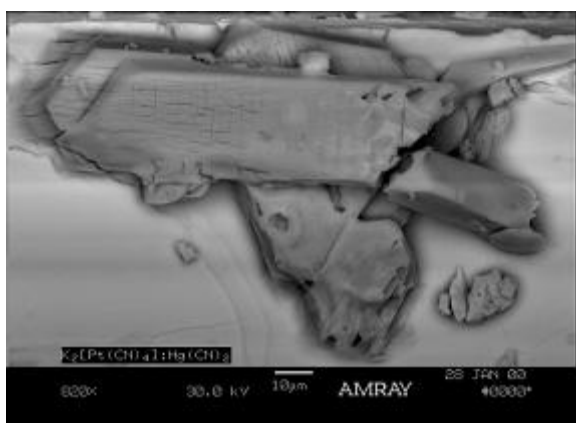
4.4.2. A szilárd vegyületek vizsgálatai

4.4.2.1. Elektronmikroszkópos mérések

A fentebb már említett, Pt–Hg adduktummal kapcsolatos irodalmi hivatkozás ismeretében megismételtük *Strömholm* kísérletét, és $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ és $\text{Hg}(\text{CN})_2$ kb. 1:1 molarányú oldatából kristályokat választottunk ki. A svéd kutató

közleményében nem írta le részletesen, hogy a klasszikus analízishez szükséges jelentős tömegű adduktumot (több mint 6 g, 13,9 mmol Pt-vegyszerből indult ki, ennek mai ára mintegy 180 eFt) pontosan hogyan is kristályosította ki. Az sem teljesen világos, hogy kristályvizet tartalmazó $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$, vagy $K_2[Pt(CN)_4]$ volt a kiindulási anyaga. Saját kísérleteinkben betartottuk ugyan az irodalmi koncentráció arányokat, de csak néhány tized cm^3 térfogatú oldatokkal dolgoztunk, és a kisméretű, kb. 0,1 mg tömegű kristályok egyedi analízise még ICP spektroszkópiás módszerrel sem tűnt kivitelezhetőnek. Az elektronmikroszkópos elemzés viszont alkalmas a termék minőségi és mennyiségi analízise mellett a minta homogenitásának ellenőrzésére is, ugyanakkor anyagigénye is minimális.

A minta homogenitásának ellenőrzése nagyon fontosnak bizonyult. Ha ugyanis a kristályokat a $Hg/Pt = 1,2$ molarányú, azaz némi Hg-felesleget tartalmazó $80\text{ }^\circ\text{C}$ -os oldat gyors, néhány perc alatt történő lehűtésével nyertük, a jellemzően hosszú, tűszerű kristályokból kiválasztott minta az elektronmikroszkópos mérés szerint fő tömegében $Hg(CN)_2$ összetételűnek bizonyult, de a felületén kis mennyiségben megtalálható volt a $K_2PtHg(CN)_6$ adduktum is. Az egész mintarészlet és az adduktum kinagyított képe látható a 4.4.1. ábrán.



4.4.1. ábra. A kristály felületének kinagyított elektronmikroszkópos képe

Megismételtük a kristályosítást úgy, hogy a kiindulási oldatban a Hg/Pt = 1 volt és az oldatot lezárt edényben egy éjszakán át 80 °C-on tartottuk, majd lassan engedték lehűlni szobahőmérsékletre. Ebben az esetben a kristályok a pásztázó elektronmikroszkópos mérés szerint teljes tömegükben az adduktum várt összetételét ($n_K : n_{Pt} : n_{Hg} = 2 : 1 : 1$) mutatták. Azt, hogy az eltérő összetételű termék kialakulása valamilyen lassú kémiai reakció eredménye lenne, az oldatfázisban végzett vizsgálatok alapján nem tartjuk valószínűnek. Lehetséges, hogy az adduktum és a Hg(CN)₂ oldékonyságának hasonló a hőmérsékletfüggése, ami megmagyarázhatja az eltérő arányok és a lehűtés sebességének általunk tapasztalt hatását. Mindenesetre hasonló módszerrel a K₂NiHg(CN)₆ kristályokat is elő tudtuk állítani, és ezek elektronmikroszkópos vizsgálata szintén a várt sztöchiometriát ($n_K : n_{Ni} : n_{Hg} = 2 : 1 : 1$) támasztotta alá.

4.4.2.2. Egykristály röntgenszerkezet meghatározás

Az elektronmikroszkóppal ellenőrzött preparátumban sikerült egykristály röntgen diffrakcióra alkalmas kristályt találni. A röntgendiffrakciós kiértékelés egyértelműen megerősítette, hogy az általunk vizsgált vegyület sztöchiometriája megegyezik a *Strömholm* által előállított anyagéval,⁵⁸ a kristályban Pt-ra számolva két mól H₂O is van, az összegképlet K₂PtHg(CN)₆·2H₂O **(1)**. A Pd és Ni analóg vegyületek Na₂PdHg(CN)₆·2H₂O **(2)** és K₂NiHg(CN)₆·2H₂O **(3)** előállítása és egykristály röntgendiffrakciós vizsgálata ugyanúgy történt, mint az **(1)** vegyület esetében. Az **(1)**, **(2)** és **(3)** vegyületek szerkezeti adatait és a szerkezet-meghatározás paramétereit a 4.4.1. táblázat tartalmazza.

A szerkezet legfontosabb adataként kiemelhető, hogy a Pt–Hg távolság 3,460 Å, számottevően meghaladja a Pt–Tl vegyületekben talált 2,6 Å értéket, azaz az oldatfázishoz hasonlóan a szilárd kristályban sincs kémiai kötés a két nehézfém atomjai között. Ugyanakkor fontos rámutatni arra, hogy az adduktumban mért legkisebb fém–fém távolság sokkal kisebb a Hg(CN)₂-ban mért 4,99 Å Hg–Hg-⁹⁷ sőt egyértelműen rövidebb a K₂[Pt(CN)₄]·3H₂O rácsában található 3,48 Å Pt–Pt-

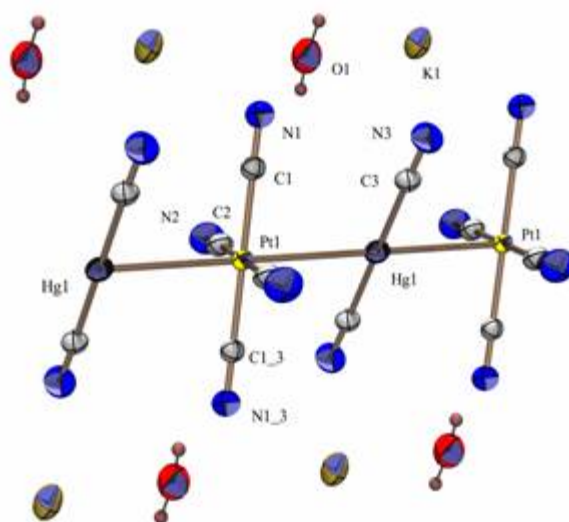
távolságnál is.⁹⁸ Az utóbbi kristály szerkezetének részletét mutatja a 4.4.2. ábra. A $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ rácsában az egymást követő $[Pt(CN)_4]^{2-}$ egységek 45° -kal elvannak fordulva, ami lehetővé teszi az ún. „stacking” kölcsönhatás optimális érvényesülését. A $K_2PtHg(CN)_6 \cdot 2H_2O$ adduktumban a legközelebbi, egymással fedésben lévő $[Pt(CN)_4]^{2-}$ egységek között (amelyekben a Pt–C–N kötőszögek majdnem 180° -osak) egy-egy a C(1)–Pt(1)–Hg(1) síkból 30° -kal kifordult $Hg(CN)_2$ egység található (némileg hajlítottnan koordinálódó cianidcsoportokat tartalmazva). Nagyon valószínű, hogy ez az elrendeződés kevésbé kedvez a „stacking” kölcsönhatás kialakulásának. A mért, viszonylag rövid 3,460 Å Pt–Hg távolságot így más kölcsönhatás lehet a felelős. A kristályban igen gyenge H-kötés van a kristályvíz és egy Pt-hoz kötött cianidcsoport N-atomja között: $d_{O-N} = 3,068(13)$ Å, ez részben talán értelmezheti a Hg–Pt távolság rövidülését. (Az O–H \cdots N távolság tipikus értéke 2,68–2,79 Å.)⁹⁹ Emellett azonban, legalábbis valószínűsíthető a Pt-ról a Hg-atomok irányába történő némi elektron eltolódás is. (Ezt a kérdést az XPS és a fotofizikai eredmények kapcsán még részletesen tárgyaljuk a későbbiekben). Az nyilvánvaló, hogy a röntgendiffrakciós mérések nem adnak közvetlen felvilágosítást a rácspontokon levő alkotórészek közötti kémiai kötés jellegéről, mint ahogy az oxidációs állapotokról sem.

A 4.4.2. ábrán látható kép és a vegyületünk sztöchiometriája nagyon emlékeztet a $Cs_2[Au(I)Cl_2][Au(III)Cl_4]$ szerkezetére. Valójában az Au(I)–Au(III) szerkezeti részlet izoelektronos a Pt(II)–Hg(II) atomegyüttessel, azonban a formálisan Au(II) vegyületben lineáris $Au(I)Cl_2^-$ egységek hídaként kötik össze a síknégyzetes $[Au(III)Cl_4]^-$ szerkezeti elemeket, így a fém–fém távolságok sokkal nagyobbak.⁹⁹

4.4.1. táblázat. Az (1), (2) és (3) vegyületek szerkezeti adatai és a szerkezet-meghatározás paraméterei

Összegképlet	C ₆ H ₄ HgK ₂ N ₆ O ₂ Pt (1)	C ₆ H ₄ HgNa ₂ N ₆ O ₂ Pd (2)	C ₆ H ₄ HgK ₂ N ₆ NiO ₂ (3)
Relatív molekulatömeg	666,03	541,076	529,65
Hőmérséklet (K)	293	299	293
Hullámhossz (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Kristályrendszer	monoklin	triklin	monoklin
Térceport	P21/c (No. 14)	P –1	C2/c (No. 15)
Elemi cella adatok			
a (Å)	9,9880(10)	3,770(2)	18,9710(30)
b (Å)	6,9208(10)	9,172(4)	4,0243(10)
c (Å)	11,2143(10)	9,838(4)	18,240(3)
α(°)	90	102,94(3)	90
β(°)	113,00(1)	100,88(2)	94,13(2)
γ(°)	90	94,85(4)	90
V (Å ³)	713,5(1)	322,7(2)	1388,9(5)
Z	2	2	4
D _{calc} (Mg m ⁻³)	3,1	2,784	2,533
Abszorpciós koefficiens (mm ⁻¹)	21,22	13,3	13
F (000)	588	242	
Kristály méret (mm ³)	0,5 x 0,1 x 0,06	0,12 x 0,06 x 0,06	0,54 x 0,2 x 0,15
Kristály szín	színtelen	színtelen	színtelen
Kristály alakja	tűszerű	tűszerű	hasáb
Az adatgyűjtés szögtartománya	2,46 – 29,9	5,52 – 27,49	2,2 – 25,29
Index tartomány	-1 ≤ h ≤ 7 -2 ≤ k ≤ 8 -13 ≤ l ≤ 13	-4 ≤ h ≤ 4 -11 ≤ k ≤ 11 -12 ≤ l ≤ 12	0 ≤ h ≤ 22 0 ≤ k ≤ 4 -21 ≤ l ≤ 21
Mért reflexiók száma	1594	4181	1743
Független reflexiók	1594 [R _{int} = 0,00]	1245 [R _{int} =0,053]	1263 [R _{int} = 0,06]
Az adatok teljessége (%)	67	84	99,9
Abszorpciós korrekció	empirikus (psi scan)	numerikus	empirikus (psi scan)
Max/min transzmisszió	0,0226 / 0,777	0,30/0,43	0,012 / 0,0524

Bomlás (%)	Nincs	Nincs	1
Finomítási módszer	teljes mátrix legkisebb négyzetek, F^2 -en		
Adat/megkötés/paraméter	1594 / 0 / 92	1245/0/	1743 / 0 / 85
Végző R tényező [összes adatra]	R1 = 0,0224, wR2 = 0,0935	R1 = 0,0265, wR2 = 0,0498	R1 = 0,0515, wR2 = 0,176
Az illesztés jósága F^2 -tel	0,695	1,124	1,186
Elektronsűrűségi min/max ($e \text{ \AA}^{-3}$)	0,575 / -0,927	0,72 / -0,90	3,771 / -3,893



4.4.2. ábra. A $\text{K}_2\text{PtHg}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) kristály szerkezetének részlete;

$$d_{\text{Hg-Pt}} = 3,46 \text{ \AA}$$

4.4.2. táblázat. $K_2PtHg(CN)_6 \cdot 2H_2O$ (**1**) kristály szerkezetének főbb kötőhossz és kötésszög adatai (Å, °).

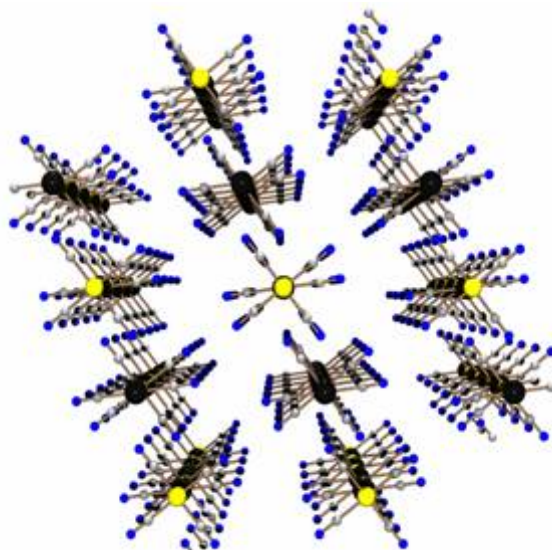
Pt1—Hg1	3,460(1)	C1—N1	1,149(11)
C1—Pt1 ⁱ	1,979(9)	C2—N2	1,159(11)
C2—Pt1 ⁱ	1,979(9)	C3—N3	1,129(13)
C3—Hg1	2,020(14)	N2—Hg1 ⁱⁱ	2,823(12)
K1—O1	2,747(8)	O1—H1O1	0,854(37)
N1—K1	2,863(7)	O1—H2O1	0,846(45)
C1—Pt1—C2 ⁱ	89,70(34)	N2—C2—Pt1 ⁱ	177,91(77)
C2 ⁱ —Pt1—C1 ⁱ	90,30(34)	Hg1 ⁱⁱ —N2—C2	139,43(62)
C3 ⁱⁱⁱ —Hg1—C3	180,00(56)	K1—N1—C1	112,12(56)
N2 ^{iv} —Hg1—C3	93,75(32)	O1 ^{vi} —K1—O1	77,89(23)
C3—Hg1—N2 ^v	86,25(32)	K1 ^{vi} —O1—K1	102,11(25)
N3—C3—Hg1	176,90(131)		
N1—C1—Pt1	179,40(79)		

Szimmetria kódok: (i) $-x, -y, -z$; (ii) $-x, 0,5+y, -0,5-z$; (iii) $-x, -1-y, -z$; (iv) $x, -0,5-y, 0,5+z$; (v) $-x, -0,5+y, -0,5-z$; (vi) $-1-x, -1-y, -1-z$.

A 4.4.3. ábrán a $K_2PtHg(CN)_6 \cdot 2H_2O$ kristály szerkezetének egy másik, nagyobb részletét a K^+ -kationokkal és a kristályvizekkel együtt mutató ábrázolása látható. Az ábrán világosan kivehető, hogy a rácsban olyan végtelen $(-Pt-Hg-)_n$ „egydimenziós drótok” vannak, melyekben nincsenek cianid ligandumok a fémcentrumok között. A legközelebbi párhuzamosan elhelyezkedő polimer láncok egymástól 5,607 Å távolságra találhatók. A polimer láncokra merőleges síkban egymás mellett, természetesen ugyanilyen távolságban, váltakozva foglalnak helyet a Pt- és Hg atomok. A fémcianid egységek alkotta polimer láncok közötti üregekben vannak a gyengén hidratált kálium-ellenionok, a vízmolekulák a már említett H-kötéseken át is stabilizálják a rácsot.

A Pt–Hg adduktum szerkezetét a $Tl(I)_2[Pt(CN)_4]$ kristály szerkezetével is összevethetjük. Ez utóbbiban az analóg $K_2[Pt(CN)_4]$ sóban mérhető K–Pt távolsághoz képest lényegesen rövidebb $Tl(I)$ –Pt távolság 2,88 Å, ami viszonylag erős kölcsönhatásra utal. A kristályban viszont polimer lánc jelenlétével nem kell

számolni. Összességében az általunk vizsgált vegyület szerkezete leginkább a platina egydimenziós vezető anyagaira emlékeztet, amelyek a $K_2[Pt(CN)_4]$ részleges oxidációjával állíthatók elő.

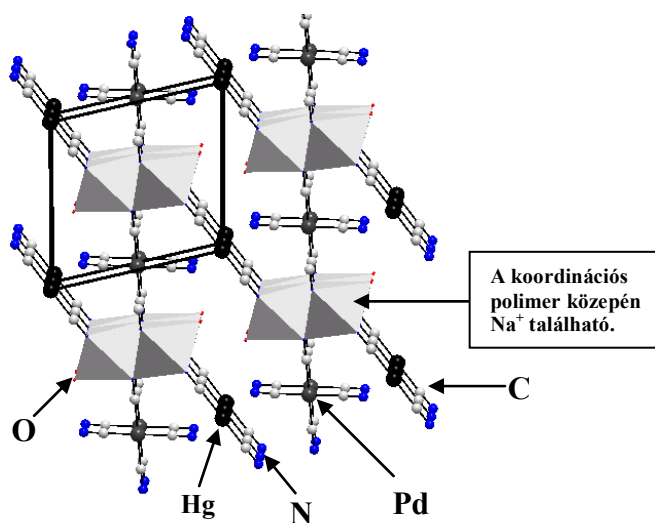


4.4.3. ábra. A $K_2PtHg(CN)_6 \cdot 2H_2O$ (1) kristály szerkezete a K^+ -kationokkal és a kristályvíz-molekulákkal együtt. A színkód: Pt-nagy piros, Hg-sötétkék, K-világoskék, C-fekete, N-zöld, O-közepes piros, H-legkisebb piros

Ilyen, pl. a „kationhiányos” $K_{1,75}[Pt(CN)_4] \cdot 1,5H_2O$ vagy a $K_2[Pt(CN)_4Cl_{0,3}] \cdot 3H_2O$. Természetesen további vizsgálatok kellene annak eldöntésére, hogy a $(-Pt-Hg-)_n$ polimer lánc mutat-e a megfelelő kristálytani tengely irányában fémes vezetést.

A $Na_2PdHg(CN)_6 \cdot 2H_2O$ (2) és $K_2NiHg(CN)_6 \cdot 2H_2O$ (3) adduktum szerkezete lényegesen más, mint a $K_2PtHg(CN)_6 \cdot 2H_2O$ (1) vegyületé. A (2) adduktum elemi celláját a 4.4.4. ábra szemlélteti. A cellában látható Na^+ -ionokhoz öt cianidcsoport N-atomja és egy vízmolekula koordinálódik, enyhén torzult oktaédert alkotva. A Na központú oktaéder párok egyik ekvatoriális helyzetű éle közös, az axiális atomok pedig egy C–Pd–C egység révén kötődnek egymáshoz,

dupla láncot alkotva. A cellában látható C–Hg–C egységek „összekötik” a dupla láncot és létrehozzák a háromdimenziós hálózatot. A Hg^{2+} -iont körülvevő négy cianidcsoport nitrogénatomjai közötti távolság $\sim 2,8 \text{ \AA}$, ami gyenge koordinációra utal. A Pd^{2+} -ionok geometriája enyhén torzult síknégyszetes. A Hg(II)-ionokhoz két CN^- -csoport lineárisan koordinálódik, ha figyelembe vesszük további négy cianidcsoportok koordinációját is, ez a szerkezeti részlet egy Hg központú, erősen torzult oktaéder. A lineáris $\text{Hg}(\text{CN})_2$ és az enyhén torzult síknégyszetes $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2+}$ egységek egyaránt fedésben vannak. Így polimer láncok kialakulásáról nem beszélhetünk, a (2) adduktum szerkezete kettős sóként értelmezhető, a Pd(II)- és Hg(II)-ionok közötti $4,92 \text{ \AA}$ atom-atom távolság túlságosan nagy, ami a heterometallikus kölcsönhatás nyilvánvaló hiányát jelzi. A szilárd fázisú mérések tehát összhangban vannak az oldat fázisú mérésekkel.

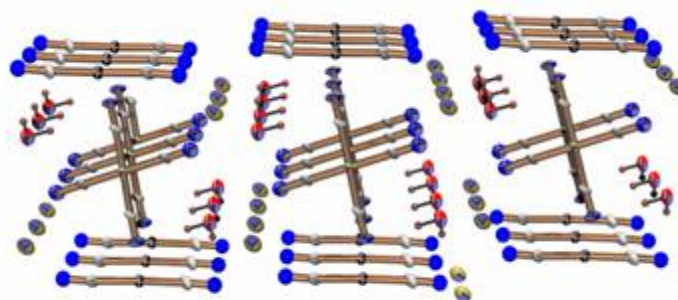


4.4.4. ábra. A $\text{Na}_2\text{PdHg}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) adduktum egykristály röntgendiffrakciós szerkezete; $d_{\text{Hg-Pd}} = 4,92 \text{ \AA}$

4.4.3. táblázat. A $\text{Na}_2\text{PdHg}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) adduktum szerkezetének főbb kötéshossz és kötésszög adatai (Å, °)

Pd1—Hg1	4,924(37)	Na1—N3 ^v	2,612(46)
Hg1—C1 ⁱ	2,038(37)	Na1—Na1 ^{iv}	3,629(43)
Pd1—C2	1,982(16)	Na1—Na1 ⁱⁱⁱ	3,770(4)
Pd1—C2 ⁱⁱ	1,982(16)	Na1—Na1 ^{vi}	3,770(4)
Pd1—C3	1,992(23)	Na1—Na1 ^v	3,780(25)
Pd1—C3 ⁱⁱ	1,992(23)	C1—N1	1,130(22)
C1—Hg1—C1 ⁱ	179,99(27)	N3 ^{iv} —Na1—Na1 ⁱⁱⁱ	43,72(12)
C2—Pd1—C2 ⁱⁱ	179,99(26)	N1—Na1—Na1 ⁱⁱⁱ	138,33(16)
C2—Pd1—C3	90,64(25)	N3—Na1—Na1 ⁱⁱⁱ	92,32(13)
C2 ⁱⁱ —Pd1—C3	89,36(25)	N3 ^v —Na1—Na1 ⁱⁱⁱ	137,64(14)
C2—Pd1—C3 ⁱⁱ	89,36(25)	Na1 ^{iv} —Na1—Na1 ⁱⁱⁱ	61,41(7)
C2 ⁱⁱ —Pd1—C3 ⁱⁱ	90,64(25)	O1—Na1—Na1 ^{vi}	99,72(29)
C3—Pd1—C3 ⁱⁱ	180,00(24)	O2—Na1—Na1 ^{vi}	78,34(29)

Szimmetria kódok: (i) $-x, -y, -z$; (ii) $1-x, -y, 1-z$; (iii) $1+x, y, z$; (iv) $2-x, 1-y, 1-z$; (v) $1-x, 1-y, 1-z$; (vi) $-1+x, y, z$.



4.4.5. ábra. A $\text{K}_2\text{NiHg}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3) adduktum egykristály röntgendiffrakciós szerkezete; $d_{\text{Hg-Ni}} = 4,92 \text{ \AA}$

A 4.4.5. ábrán a $\text{K}_2\text{NiHg}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3) vegyület röntgendiffrakciós szerkezete látható. A kristályban a $\text{Hg}(\text{CN})_2$ és a $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ rétegek váltakozva

helyezkednek el. A $d_{\text{Hg-Ni}} = 4,61 \text{ \AA}$ túlságosan nagy, ami kizárja az intermetallikus kölcsönhatás lehetőségét.

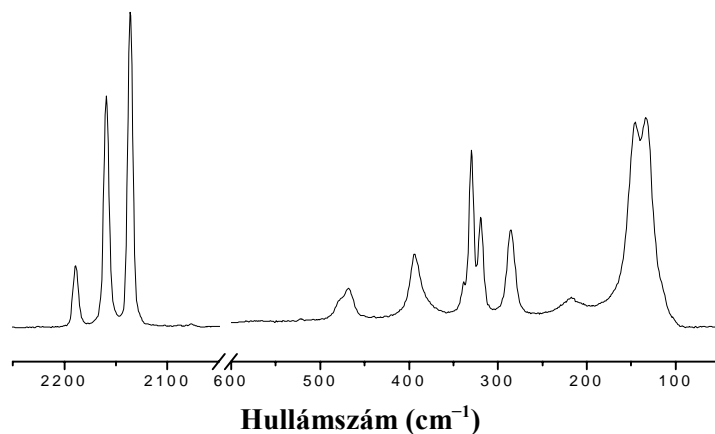
4.4.4. táblázat. A $\text{K}_2\text{NiHg}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**) kristály szerkezetének főbb kötэшossz és kötэшszög adatai (\AA , $^\circ$)

Ni1—Hg1	4,613(1)	C4—N4 ^{iv}	1,140(19)
Hg1—N3 ⁱ	2,710(13)	O1W—K1 ⁱ	2,733(13)
Ni1—C4	1,868(13)	H1O—O1W	0,953(47)
Ni1—C3 ⁱⁱ	1,861(14)	H2O—O1W	0,944(125)
Hg1—C1	2,001(16)	K1—O1W	2,782(15)
Hg1—K1 ⁱⁱⁱ	5,390(33)	Ni1—Ni1 ⁱⁱⁱ	4,024(1)
C1—N1	1,220(20)	Hg1—Hg1 ⁱⁱⁱ	4,024(1)
N3—C3	1,150(20)		
C3—Ni1—C4	90,06(58)	K1 ⁱ —O1W—K1	93,74(50)
C4 ⁱⁱ —Ni1—C3	89,94(58)	H1O—O1W—H2O	89,31(1219)
C1—Hg1—C1 ^v	169,41(62)	N3 ⁱ —Hg1—N3 ^{vi}	95,20(37)
Hg1 ⁱⁱⁱ —N3—C3	160,44(116)	N3—C3—Ni1	177,33(136)
N3 ⁱ —Hg1—C1	92,85(56)	N4 ^{iv} —C4—Ni1 ⁱⁱ	179,43(132)

Szimmetria kódok: (i) $x, 1+y, z$; (ii) $2-x, -y, 1-z$; (iii) $x, -1+y, z$; (iv) $x, -y, 0,5+z$; (v) $2-x, y, 0,5-z$; (vi) $2-x, 1+y, 0,5-z$.

4.4.2.3. Raman spektroszkópia

A szilárd (**1**) és (**3**) vegyület szilárd Raman spektrumait összehasonlítottuk a kiindulási vegyületek $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ és a $\text{Hg}(\text{CN})_2$ spektrumaival. Az (**1**) vegyület Raman spektruma az 4.4.6. ábrán látható, a csoportok frekvenciáit az 4.4.5. és 4.4.6. táblázat foglalja össze.



4.4.6. ábra. A $\text{K}_2\text{PtHg}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) vegyület Raman spektruma

4.4.5. táblázat. Az (**1**) adduktum, a $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ és a $\text{Hg}(\text{CN})_2$ kiindulási vegyületek Raman frekvenciái (cm^{-1})

$\text{K}_2\text{PtHg}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$	$\text{Hg}(\text{CN})_2^{\text{b}}$
2189		2196 / $\nu_s(\text{CN})$
2159	2165 / $\nu_s(\text{CN})$	
2136	2144 / $\nu_a(\text{CN})$	
477	473 / $\nu_a(\text{PtC})$	
468	466 / $\nu_s(\text{PtC})$	431 / $\nu_s(\text{HgC})$
394		396 / $\delta(\text{HgCN})$
330		341
319	322 / $\delta(\text{PtCN})$	
285		283 / $\delta(\text{CHgC})$
218		
	172 / $\delta(\text{CPtC})$	
146	148	
134	131	131
		121

4.4.6. táblázat. A **(3)** adduktum, a $K_2[Ni(CN)_4] \cdot 3H_2O$ és a $Hg(CN)_2$ kiindulási vegyületek Raman frekvenciái (cm^{-1})

$K_2NiHg(CN)_6 \cdot 2H_2O$	$K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O^a$	$Hg(CN)_2^b$
2188		2196/ $\nu_s(CN)$
2136	2141 / $\nu_s(CN)$	
2124	2133 / $\nu_a(CN)$	
424	415 / $\nu_a(NiC)$	
411	405 / $\nu_s(NiC)$	431 / $\nu_s(HgC)$
392		396/ $\delta(HgCN)$
334		341
301	302 / $\delta(NiCN)$	
285		283 / $\delta(CHgC)$
	180 / $\delta(CNiC)$	
150	148	
		131
	123	121

A Raman spektroszkópia általában nagyon hasznos módszer a szimmetrikus fém-fém vegyértékrezgések egyértelmű azonosításában.^{100, 101} Például a csupasz, nem támogatott Pt–Tl kötést egy intenzív sáv jelzi a $[(NC)_5Pt-Tl(CN)_n]^{n-}$ illetve a $[(NC)_5Pt-Pt(CN)_5]^{4-}$ esetében kb. 160 illetve 145 cm^{-1} hullámszám értéknél oldatban és szilárd fázisban egyaránt, a sávoknak megfelelő kötéstávolság 2,60–2,64 illetve 2,73 Å.^{47, 102}

Mivel jelen munkánk során a fentebb említettek szerint oldatfázisban nem tapasztaltunk fém-fém kölcsönhatást, az **(1-3)** adduktumok Raman spektroszkópiás vizsgálatát szilárd fázisban kíséreltük meg, noha a nagy fém-fém távolságok miatt ez esetben sem várható igazán M–Hg vegyértékrezgés megjelenése a spektrumban. Ugyanakkor nyilvánvalóan érdekes a heterometallikus és a kiindulási cianovegyületek rezgési színeképének az összehasonlítása, mivel a molekula rezgési frekvenciái nagyon érzékenyen változnak a legkisebb szerkezeti és oxidációs állapot változás hatására is, így a vibrációs spektroszkópia értékes információkkal

szolgálhat az általunk vizsgált heterometallikus vegyületek szerkezetének felderítésében, illetve a kötésviszonyok tisztázásában.

A $[M(CN)_4]^{2-}$ - (M = Pt, Pd és Ni) és $Hg(CN)_2$ -vegyületek rezgési szinképeit *Jones és munkatársai* részletesen vizsgálták.^{103, 104} A vibrációs sávok Raman frekvenciái (4.4.5. és 4.4.6. táblázat) jó egyezést mutatnak az említett közlemény adataival. A 4.4.6. ábra és a 4.4.5. 4.4.6. táblázat adatai világosan mutatják, hogy a talált rezgések többsége, az (1) és (3) vegyületek esetében egyaránt, felismerhető a kiindulási anyagok spektrumaiban is. Ez azt jelzi, hogy az adduktumban az $[M(CN)_4]^{2-}$ és a $Hg(CN)_2$ is jól azonosítható egységként viselkedik, megőrzi szimmetriáját és szerkezetét. Ugyanakkor a kiindulási anyagok és az adduktumok rezgési sávjainak a frekvenciája, különösen a leginkább jellemző C–N és M–C nyújtó rezgéseké, kismértékű, de számottevő eltolódást szenved. Az adduktumok $[M(CN)_4]^{2-}$ egységeiben megnövekszik az M–C nyújtó rezgések frekvenciája a kiindulási anyagokhoz képest, ez a fém-szén kötés erősödésére utal, ami együtt jár a megfelelő cianid csoportokban a C–N kötés várt gyengülésével (azaz a hullámszám csökkenésével). Hasonló tendencia, azaz a $\nu_s(CN)$ eltolódása a kisebb hullámszámok irányába, érvényesül a $Hg(CN)_2$ esetében is.

A vegyületek Raman spektrumának az alacsony frekvenciatartományában ($> 150 \text{ cm}^{-1}$) is megjelennek sávok, de ezeket nem lehet fém–fém nyújtó rezgésnek tulajdonítani, mert ezekből az M–M' kötés erőállandójára irreálisan nagy értékek adódnának.⁴⁷ (Ha a példaképpen a $[(CN)_5Pt-Pt(CN)_5]^{4-}$ Raman spektrumában 145 cm^{-1} -nél látható rezgési sávot vesszük alapul, ott a Pt–Pt kötéshossz $2,73 \text{ \AA}$ oldat fázisban és arra a fém–fém kötésre $123,8 \text{ N m}^{-1}$ erőállandó volt számolható.) Ugyanakkor, ebben a tartományban a jelen adduktumok kiindulási anyagainak jelei is megtalálhatók. Ezek a sávok tehát valószínűleg inkább összetett hatások eredményei, magukba foglalhatják a C–M–C hajlító- és (vagy) rácsrezgéseket is.

4.4.2.4. A szilárd anyagok XPS vizsgálatai

Az **(1)**, **(2)** és **(3)** adduktumok és a kiindulási $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$, $Na_2[Pd(CN)_4] \cdot 3H_2O$, $K_2[Ni(CN)_4] \cdot 3H_2O$ és $Hg(CN)_2 \cdot 2H_2O$ cianokomplexek XPS (röntgen fotoelektron spektroszkópia) mérési adatait a 7–9. táblázat foglalja össze. XPS méréseket végeztünk a $K_2[Pt(CN)_6] \cdot 3H_2O$ -komplexe is, összehasonlítva a Pt(II) és Pt(IV) kötési energia értékeket.

Az egykristály röntgendiffrakciós mérések a háromdimenziós szerkezetéről nagyon értékes adatokat nyújtanak, de a fémcentrumok oxidációs állapotairól kevésbé informatívak. Az **(1)**, **(2)** és **(3)** adduktumok fémcentrumok közötti távolságaira vonatkozó mérési eredmények kizárják a fém-fém kötés jelenlétét. Az XPS mérésekkel elsősorban arra irányultak, hogy van-e valamiféle összefüggés a szerkezet és a fémcentrumok elektronkötési energiái között. A módszerrel a kis mennyiségben előállított adduktumok sztöchiometriája is ellenőrizhető volt.

A kötési energia értékeket a 4.4.7.-4.4.9. táblázat foglalja össze. Az **(1)** adduktum Pt $4f_{7/2}$ elektronokkötési energia értéke 74,0 eV, a $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ komplexnél ez az érték 73,9 eV, viszont a Hg $4f_{7/2}$ elektronok kötési energia értéke változatlanul 102,4 eV az **(1)** adduktumban és a $Hg(CN)_2$ -komplexben egyaránt. A kötési energia értékek gyakorlatilag megegyeznek, illetve csak jelentéktelen változást mutatnak. Mindez arra utal, hogy a fémcentrumok „relatív oxidációs állapota” változatlan marad. Ez a kísérleti eredmény eltér attól, amit a $(CN)_5PtI_{(s)}$ esetében tapasztaltunk, ahol egy erős Pt–I fém-fém kötés a meghatározó.¹² A **(3)** adduktum és a $K_2[Ni(CN)_4] \cdot 3H_2O$ Ni $2p_{3/2}$ elektron kötési energiái között sem számottevő a különbség, 856,2 eV és 856,1 eV. Hasonló helyzet áll fenn a Pd $3d_{5/2}$ esetében is, 339,3 eV a kötési energia érték a **(3)** adduktumnál és 339,4 eV a $Na_2[Pd(CN)_4] \cdot 3H_2O$ -komplexe. A **(2)** adduktum esetében a Hg $4f_{7/2}$ elektronok kötési energiája szintén 102,4 eV, ami megegyezik a $Hg(CN)_2$ komplex értékével. A Ni-vegyület esetében nemcsak a C $1s$ és N $1s$ elektronok kötési energia értéke nő, de valamelyest a Hg $4f_{7/2}$ elektronoké is a $Hg(CN)_2$ -komplekshöz képest. Bár a

változás nagyobb, mint Pt- és Pd-vegyületeknél, de még a mérési eredmények szórásának tudható be.

4.4.7. táblázat. Elektronkötési-energia értékek (eV) a $K_2PtHg(CN)_6 \cdot 2H_2O$ (1) adduktumban, a $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ és $Hg(CN)_2$ kiindulási vegyületekben

Line	$K_2PtHg(CN)_6 \cdot 2H_2O$ BE, eV	$K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ BE, eV	$K_2[Pt(CN)_6]$ BE, eV	$Hg(CN)_2$ BE, eV	
C 1s	285,0	285,0	285,0	285,0	<u>C</u> -(C,H)
	285,8	285,8	286,3		Pt- <u>CN</u>
	286,6			286,1	Hg- <u>CN</u>
N 1s	398,8	398,7	398,3		Pt(II)- <u>CN</u>
	399,7		399,4	399,4	Hg- <u>CN</u>
	400,9	399,7	400,7		Pt(IV)- <u>CN</u> Pt- <u>NC</u> ?
K 2p _{3/2}	293,7	293,5	293,3		
Pt 4f _{7/2}	74,0	73,9 75,2	74,0		Pt(II)- <u>CN</u> Pt- <u>NC</u> ?
			77,2		Pt(IV)- <u>CN</u>
Hg 4f _{7/2}	102,4			102,4	Hg- <u>CN</u>

4.4.8. táblázat. Elektronkötési-energia értékek (eV) a $Na_2PdHg(CN)_6 \cdot 2H_2O$ (2) adduktumban, a $Na_2[Pd(CN)_4] \cdot 3H_2O$ és $Hg(CN)_2$ kiindulási vegyületekben

Line	$Na_2PdHg(CN)_6 \cdot 2H_2O$ O	$Na_2[Pd(CN)_4] \cdot 3H_2O$	$Hg(CN)_2$	
	BE, eV	BE, eV	BE, eV	
C 1s	285,0	285,0	285,0	<u>C</u> -(C,H)
	285,8	285,8		Pd- <u>CN</u>
	286,5		286,1	Hg- <u>CN</u>
N 1s	398,8	398,9		Pd- <u>CN</u>
	399,7		399,4	Hg- <u>CN</u>
	400,6	399,8		Pd- <u>NC</u> ? Hg- <u>NC</u> ?

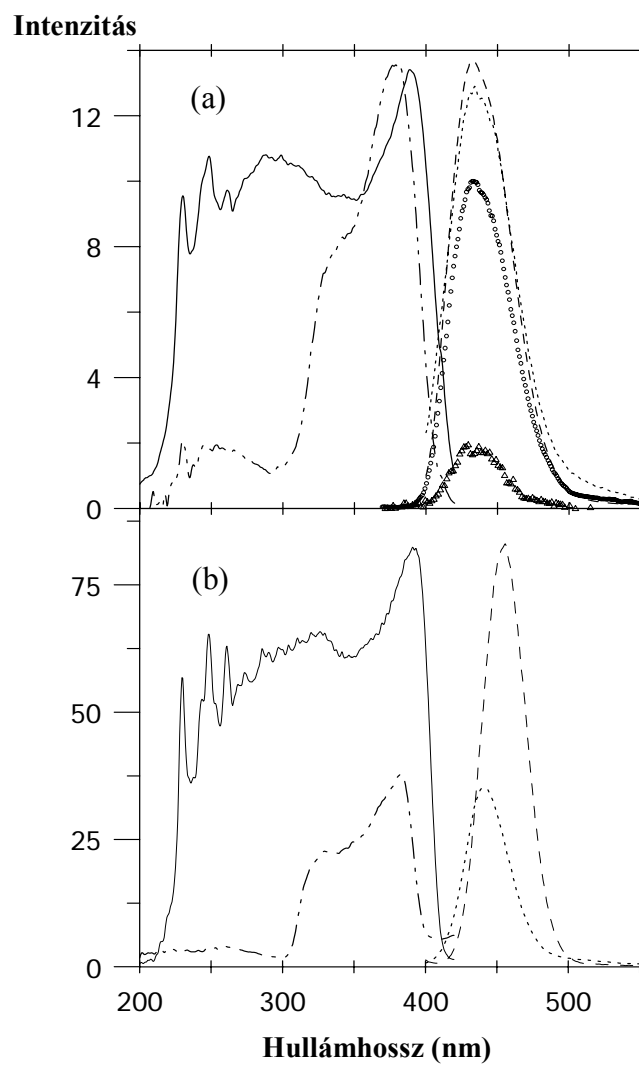
Na 1s	1071,6	1071,3 1073,0	?
Pd 3d _{5/2}	339,3	339,4	Pd–CN
Hg 4f _{7/2}	102,4		Hg–CN

4.4.9. táblázat. Elektronkötési-energia értékek (eV) a K₂NiHg(CN)₆·2H₂O (**3**) adduktumban, a K₂[Ni(CN)₄]·3H₂O és Hg(CN)₂ kiindulási vegyületekben

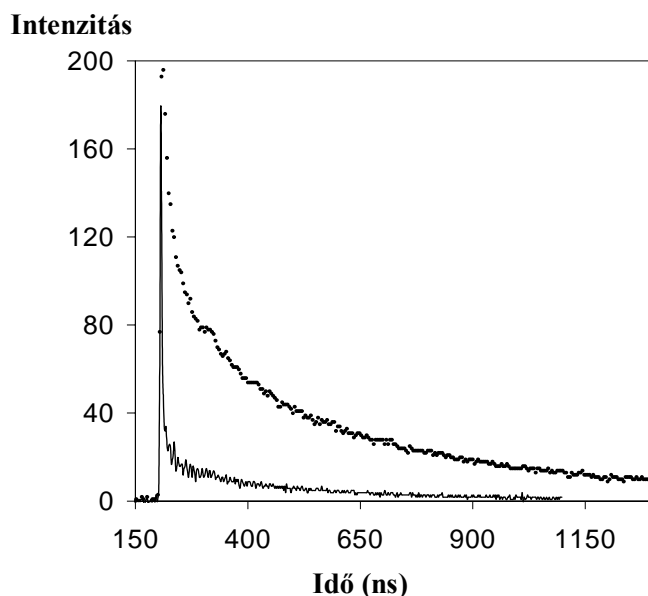
Line	K ₂ NiHg(CN) ₆ ·2H ₂ O BE, eV	K ₂ [Ni(CN) ₄]·3H ₂ O BE, eV	Hg(CN) ₂ BE, eV	
C 1s	285,0	285,0	285,0	<u>C</u> –(C,H)
	285,8	285,9		Ni– <u>CN</u>
	286,8		286,1	Hg– <u>CN</u>
N 1s	399,0	399,0		Ni– <u>CN</u>
	400,1	399,9	399,4	Hg– <u>CN</u>
K 2p _{3/2}	294,0	293,5		
Ni 2p _{3/2}	856,2	856,1		Ni–CN
Hg 4f _{7/2}	102,8		102,4	Hg–CN

4.4.2.5. Lumineszcencia spektroszkópia

A K₂[Pt(CN)₄]·3H₂O- és K₂PtHg(CN)₆·2H₂O-komplexek gerjesztési és emissziós színeképét különböző hullámhosszúságú ($\lambda_{\text{exc}} = 244 \text{ nm}$ és $\lambda_{\text{exc}} = 384 \text{ nm}$) fényvel történő gerjesztés mellett a 4.4.7. ábra mutatja. A két anyag gerjesztési és emissziós színeképe a kisebb energiák tartományában nagyon hasonló, ami a két mintában található legalacsonyabb energiaszintű kromofor és lumenfor azonosságát jelzi. A Hg(CN)₂ gerjesztési és emissziós spektruma az (1) vegyülethez képest sokkal kisebb intenzitást mutatott, az emissziós spektrumban 390 nm-nél, a gerjesztési spektrumban 240 nm-nél mutatkozik maximum.



4.4.7. ábra. A $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ és a $K_2PtHg(CN)_6 \cdot 2H_2O$ (**1**) komplexek gerjesztési és emissziós spektrumai 298 K (a) és 77 K (b) hőmérsékleten



4.4.8. ábra. A $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - (····) és $\text{K}_2\text{PtHg}(\text{CN})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (----) komplexek lumineszcencia intenzitásának időbeli változása $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm-es lézertimpulzussal történő gerjesztés után; $\tau_{1\text{Pt}} = 80 \pm 20$ ns, $\tau_{2\text{Pt}} = 550 \pm 30$ ns, $\tau_{1\text{Pt-Hg}} < 10$ ns, $\tau_{2\text{Pt-Hg}} = 290 \pm 15$ ns

A 4.4.8. ábrán látható a $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - és (**1**)-komplexek lumineszcenciájának időbeli változása 355 nm-es lézertimpulzussal történt gerjesztést követően. Mindkét görbe kettős exponenciális lecsengést mutat, a rövid élettartamú gerjesztett állapot $\tau_{1\text{Pt}} = 80 \pm 20$ ns és $\tau_{1\text{Pt-Hg}} < 10$ ns, a hosszabb élettartamú pedig $\tau_{2\text{Pt}} = 550 \pm 30$ ns és $\tau_{2\text{Pt-Hg}} = 290 \pm 15$ ns a $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ és (**1**) esetében. A hosszabb élettartam ($\tau_{2\text{Pt}} = 550 \pm 30$ ns), ami a $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ esetében mérhető, hasonló a *Schindler* és munkatársai által a $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ oligomerek esetében talált 525–560 ns foszforeszcencia élettartamhoz, aminek alapján a sugárzás spin-tiltott átmenethez rendelhető. Ugyanakkor a $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ rövid élettartamú lumineszcenciája (80 ± 20 ns) egy szingulett gerjesztett állapotot valószínűsít.

A *Kovács Margit* által Veszprémben folytatott kísérletsorozat és annak értelmezése nem tartozik szorosan a jelen dolgozat témakörébe, de a főbb megállapításokat mindenképpen ismertetnünk kell, mivel ezek nélkül a már megjelent közös publikáció¹⁴ legérdekesebb megállapításai nem lennének érthetőek. A $\text{K}_2\text{PtHg}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) vegyülettel végzett fotofizikai mérések természetesen időben később történtek, mint a preparatív munka, de megelőzték azokat az oldatfázisú NMR, UV-látható, valamint a szilárd anyagokon végzett röntgendiffrakciós, a Raman és az XPS vizsgálatok is. A lumineszcencia méréseken kívül minden kísérleti tapasztalat alapvetően arra a következtetésre vezetett, hogy nincs számottevő kölcsönhatás a Hg(II) és a d^8 átmenetifém(II)-ionok között. Ennek fényében különösen érdekes és izgalmas volt az, hogy a 298 K és a 77 K hőmérsékleten felvett gerjesztési és emissziós spektrumoknak egymással és az irodalmi adatokkal való összevetése, valamint a lumineszcencia élettartamok elemzése alapján (lásd a kísérleti eredmények részt) kollégáinkkal arra a megállapításra jutottunk, hogy a $\text{Hg}(\text{CN})_2$ elektronbefogóként hat és így ez a szerkezeti elem a felelős az (**1**) vegyület lumineszcenciájának kioltásáért. Más szavakkal fogalmazva ez azt jelenti, hogy gerjesztett állapotban elektron átadás észlelhető a fémcentrumok között lumineszcencia-élettartam méréssel, amit alapállapotban az általunk alkalmazott többi spektroszkópia (UV-látható, NMR, XPS) nem, vagy alig (Raman) érzékel.

5. AZ ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK ÖSSZEFOGLALÁSA

5.1. Az edbhp ligandum stabilis komplexet képez Al(III)-al vizes oldatban a 4–8 pH-tartományban ($c_{\text{Al}} = c_{\text{EDBHP}} \geq 0,1 \text{ mmol/dm}^3$). A pH-potenciometria, ^1H és ^{27}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 hidroxidhidas $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{L}_2$ dimer ($\log \beta_{22-2} = 14,16 \pm 0,03$) a meghatározó részecske vizes oldatban. A ligandum jó alumínium megkötő a 4–8 pH-tartományban. A szilárd fázisú $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{edbhp})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dimer komplex torzult oktaédes szerkezetű és két hídhelyzetű hidroxidsoporttal kötődik egymáshoz a két fémcentrum. Mindkét ligandum terminálisan koordinálódik a fémcentrumokhoz két karboxilátcsoport és két N donoratom révén, három öttagú kelátgyűrűt alkotva. A ligandumok alkoholos hidroxilcsoportjai nem deprotonálódnak és nem is koordinálódnak. A komplex összetétele és szerkezete minden bizonnyal hasonló oldatban is.

5.2. Az Al- és Ga(edta)⁻-komplexek oldatban is megtartják a szilárd fázisban ismert oktaédes szerkezetüket, ennek megfelelően az axiális és ekvatoriális karboxilát csoportok nem ekvivalensek, kémiai csere van közöttük, ami ^1H és ^{13}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: $\Delta H^\ddagger = 33,1 \pm 2,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -110 \pm 10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\lg k_{298} = 1,30 \pm 0,48$, illetve $\Delta H^\ddagger = 60 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -25 \pm 21 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\lg k_{298} = 0,9 \pm 0,3$. A DFT számolások leírják az intramolekuláris csere főbb lépéseit és intermedierjeit, rávilágítanak a protonok és a vízmolekulák fontos szerepére a cserefolyamatban. A kvantumkémiai számolások alátámasztják az ún. közvetett (indirekt) csere meghatározó szerepét.

Az **In(edta)⁻- és a Tl(edta)⁻-komplex szilárd szerkezete különbözik**, az előbbiben trigonális hasáb, a **Tl^ITl^{III}(edta)·2H₂O kristályban** az általunk

meghatározott módon, **erősen torzult oktaéderes térszerkezet** szerint helyezkednek el az edta donoratomjai. Oldatban azonban ez a különbség nem tapasztalható, a ^1H és ^{13}C NMR spektrumok hasonlóak, a karboxilátcsoportok mindkét esetben ekvivalensek, nem tapasztalható fluxionalitás az adott NMR időskálákon.

Az NMR spektrumok pH-val való változása egyértelműen tükrözi a $\text{M}(\text{edta})(\text{OH})^{2-}$ vegyes komplexek kialakulását ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$ és Tl), meghatároztuk a pK értékeket D_2O oldószerben, ezek rendre $6,08 \pm 0,06$, $9,17 \pm 0,07$ és $6,63 \pm 0,05$.

5.3. 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 mmda és nta ligandumok esetében**. A $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})^{4-}$ rendszerben viszont **az edta $^{4-}$ 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 cianidion a C-atomokon át és a Tl-atom kötődik, a talliumhoz a Pt-atom, az nta ligandum három karboxilátcsoportja 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 számolások szerint a $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})^{4-}$ komplexben az edta egyik imdacsportjának csak egy karboxilátcsoportja koordinálódik. A komplex oldatban fluxionális, így az NMR spektrumok szimmetrikus szerkezetet jeleznek.

5.4. Szilárd fázisú, $\mathbf{M(I)_2M(II)Hg(CN)_6 \cdot 2H_2O}$ (1-3) ($M(I) = Na$ vagy K , $M(II) = Ni, Pd, Pt$) **adduktumokat állítottunk elő** $Hg(CN)_2$ és a síknégyzetes $[M(CN)_4]^{2-} d^8$ átmeneti fémek cianokomplexei közötti reakcióban, meghatároztuk szerkezetüket egykristály röntgendiffrakciós mérésekkel. A $\mathbf{K_2PtHg(CN)_6 \cdot 2H_2O}$ (**1**) kristályban az „egydimenziós” elektromos vezetőkre jellemző módon egymástól 5,607 Å távolságra végtelen $(-Pt-Hg-)_n$ „**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 $Hg(CN)_2$ 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 $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ anyaghoz viszonyított csökkenéséért. A lumineszcencia kioltás (quenching) nagy valószínűséggel elektrontranszfer mechanizmus szerint valósulhat meg. A $\mathbf{Na_2PdHg(CN)_6 \cdot 2H_2O}$ (**2**) és $\mathbf{K_2NiHg(CN)_6 \cdot 2H_2O}$ (**3**) adduktumok szerkezete eltérő az (**1**) vegyületétől. A szilárd szerkezetek **kettős sók** képződését bizonyítják, a fémcentrumok közötti távolság nagy ($d_{Hg-Pd} = 4,92 \text{ \AA}$; $d_{Hg-Ni} = 4,61 \text{ \AA}$), és köztük nincs kölcsönhatás. Meghatároztuk a fémionok elektronkötési energiáit az adduktumokban XPS mérésekkel, az eredmények kizárják a fémcentrumok közötti elektrontranszfer folyamatok jelenlétét. A $Hg(CN)_2$ -komplex és a síknégyzetes $[M(CN)_4]^{2-} d^8$ átmenetifémek cianokomplexei közötti kölcsönhatások következtében vizes oldatban nem alakul ki fém-fém kötés, ellentétben az izolektronos $[Pt(CN)_4]^{2-} - Tl^{III}(CN)_n^{+3-n}$ rendszerben tapasztaltakkal, ahol jellemző az erős, „csupasz” Pt–Tl fém-fém kötés kialakulása.

6. SUMMARY OF NEW RESULTS.

MULTINUCLEAR NMR STUDIES OF THE STRUCTURE AND FLUXIONALITY FOR THE Al(III)- AND Ti(III)-AMINOPOLYKARBOXILATE COMPLEXES AND SOME METAL-METAL BONDED COMPOUNDS FORMED BY Ti(III) AND TRANSITION METAL CYANIDES

6.1. The equilibrium and the structure of the complex formed by **Al(III) and ethylenediamine-*N,N'*-bis 3-hydroxy-2-propionate** (edbhp²⁻) have been studied using pH-potentiometry, ¹H and ²⁷Al NMR, ESI MS and single crystal X-ray diffraction methods. The **edbhp ligand is a strong Al-binder** in aqueous solution for pH between 4 and 8 and for $c_{\text{Al}} = c_{\text{edbhp}} \geq 0.1 \text{ mmol/dm}^3$. The dominating complex identified by ESI MS and potentiometry is a neutral dimer, $\text{Al}_2\text{L}_2(\text{OH})_2$, with $\log \beta_{22-2} = 14.16 \pm 0.03$. In the solid $\text{Al}_2(\text{edbhp})_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ the Al(III) ions are connected through a double hydroxo bridge. Both four-dentate organic ligands are coordinated terminally through two carboxylate groups and two N-donors forming three five-membered chelate rings. The hydroxyl groups of the ligand edbhp remain protonated and are not coordinated to the aluminium ions. The structure and composition of the dimer are very likely the same in solution and the solid state.

6.2. Multinuclear NMR studies of **M(edta)⁻ complexes (M = Al, Ga and In)** by ¹H, ¹³C and ²⁷Al NMR in solution while varying the temperature, pH or using different solvents have been done. The features of the high field NMR spectra show that the complexes have **similar structure in solution and solid state, i.e. the Al(III) and Ga(III) are octahedrally coordinated** by the hexadentate edta ligand. In the case of the octahedral Al(III) and Ga(III) complexes the fluxional rearrangement of the chelate rings can be followed by ¹H and ¹³C NMR. The *indirect exchange* between the *axial* and *equatorial* acetate arms of Al(edta)⁻, located at different N-atoms of the ligand, and the *turning of ethylene group* could be a proton catalysed reaction assisted by water molecule(s). We have determined

the rate constants and the activation parameters for these two (coupled) intramolecular rearrangements. The turning of ethylene group is faster ($\Delta H^\ddagger = 33,1 \pm 2,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -110 \pm 10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\log k_{298} = 1,30 \pm 0,48$) compared to the *exchange* between the *axial* and *equatorial* acetate arms ($\Delta H^\ddagger = 60 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -25 \pm 21 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\log k_{298} = 0,9 \pm 0,3$). Density functional theory (DFT) calculations have been carried out to reveal the effect of protonation and the role of solvent.

The solid structures of In(edta)⁻ and Tl(edta)⁻ complexes are different.

In(III) is seven-coordinated in a trigonal prismatic fashion by a hexadentate edta and one water molecule in solid, while in the newly prepared **Tl^ITl^{III}(edta)·2H₂O** the Tl(edta)⁻ anion has **distorted octahedral structure**. However the structures and the ¹H and ¹³C NMR spectra of these complexes are very similar in solution, the acetate arms are equivalents, there is no fluxionality observed at these actual NMR time scales.

M(edta)(OH)²⁻ complexes (M= Ga, In, Tl) have also been detected, pK values in D₂O are -6.08 ± 0.06 and -9.17 ± 0.07 and $6,63 \pm 0,05$, respectively.

6.3. The structures of some **(CN)₅Pt–Tl(APC) complexes** in aqueous solutions have been studied and determined by multinuclear NMR spectroscopy. The [(CN)₅Pt–Tl_(s)]⁰ complex is soluble in 1 eq. APC ligand solution **without decomposition the Pt–Tl metal-metal bond in case of APC = nta and mimda**. The **(CN)₅Pt–Tl(edta)⁴⁻ partially decomposes** to [Pt(CN)₄]²⁻ and Tl(edta)CN²⁻. However, the complex having metal-metal bond can proceed from [Pt(CN)₄]²⁻ and Tl(edta)CN²⁻ also, therefore (CN)₅Pt–Tl(edta)⁴⁻ is an intermediate of a real equilibrium. We have presented here the constant of equilibria, formation and decomposition kinetics and mechanism of the (CN)₅Pt–Tl(edta)⁴⁻. Compound **(CN)₅Pt–Tl(nta)³⁻** has been prepared in solid and the structure determined by single-crystal X-Ray diffraction. Both metal centers have slightly distorted octahedral geometry, five C-bonded cyanide and the Tl-atom coordinated to the Pt-

atom, while the Tl is surrounded by the Pt, three carboxylate O-atoms and the N-donor of nta together with a water molecule. The structure is fluxional in solution. The structures of $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})^{4-}$ complex and some intermediates of decomposition with short lifetime have been optimised by DFT calculation.

6.4. Well defined adducts $\text{K}_2\text{PtHg}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $\text{Na}_2\text{PdHg}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) and $\text{K}_2\text{NiHg}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**) can be prepared and characterized in the solid phase by means of single-crystal X-ray diffraction. The structure of $\text{K}_2\text{PtHg}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) consists of one-dimensional $-\text{Pt}-\text{Hg}-\text{Pt}-\text{Hg}-$ wires. No CN^- bridges were observed between the heterometallic centers. The wire is strictly linear and the Pt(II) and Hg(II) centers alternate; $d_{\text{Hg-Pt}} = 3.460 \text{ \AA}$, is relatively short. Time resolved luminescence spectra indicate that $\text{Hg}(\text{CN})_2$ units incorporated into the structure act as electron traps and shorten the lifetimes of both the short-lived and the longer-lived excited states in (**1**) compared to $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. The quenching mechanism might be an electron transfer instead of an energy transfer process.

The other adducts, $\text{Na}_2\text{PdHg}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) and $\text{K}_2\text{NiHg}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**) do not show similarity to the structure of (**1**). The structures can be considered as **double salts**, the lack of hetero-metallophilic interaction between both remote Hg(II) and Pd(II) atoms, $d_{\text{Hg-Pd}} = 4.92 \text{ \AA}$, and Hg(II) and Ni(II) atoms, $d_{\text{Hg-Ni}} = 4.61 \text{ \AA}$, seems to be obvious. Electron binding energy values of the metallic centers measured by XPS show that no electron transfer between the metal ions occurs in the three adducts. An interaction between $\text{Hg}(\text{CN})_2$ and square planar $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ transition metal cyanides (M = Pt, Pd or Ni, with d^8 electron shell) does not result in a metal-metal bond formation in solution in contrast of the isoelectronic $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-} - \text{Tl}^{\text{III}}(\text{CN})_n^{+3-n}$ system, revealing a strong and not supported Pt-Tl bond.

7. ИЗЛОЖЕНИЕ НАУЧНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ДИНАМИКИ АМИНО-ПОЛИКАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ АЛЮМИНИЯ(III) И ТАЛЛИЯ(III), А ТАКЖЕ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ СО СВЯЗЬЮ МЕТАЛЛ-МЕТАЛЛ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВЗАМОДЕЙСТВИИ ТАЛЛИЯ(III) С ЦИАНО КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.

7.1. Лиганд *эдбгп* (этилен-диамин-бис-гидрокси-пропионовая кислота) образует стабильный комплекс с Al(III) при pH = 4-8, ($c_{Al} = c_{эдбгп} \geq 0,1 \text{ mmol/dm}^3$). рН-потенциометрия, ^1H и ^{27}Al ЯМР, ЭСИ МС и РСА позволяют охарактеризовать структуру соединения и равновесия в растворе. Результаты рН-потенциометрии и ЭСИ МС исследований доказывают присутствие в растворе нейтрального комплекса $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{L}_2$ ($\lg \beta_{22-2} = 14,16 \pm 0,03$) с гидроксидными мостиками. В интервале pH = 4–8 лиганд *эдбгп* обладает высокой координирующей способностью по отношению к алюминию. Координация лиганда происходит через концевые карбоксилатные группы и атомы азота аминных групп, при этом образуются три пятичленные хелатные цикла. Алкогольные гидроксидные группы не депротонируются и не координируются. Вероятно, что структуры комплексов в твёрдом состоянии и в растворе подобны.

7.2. Согласно данным ЯМР спектроскопии этилендиаминтетраацетатные комплексы Al(III) и Ga(III) имеют подобные структуры с октаэдрической геометрией координационного окружения ионов металлов. Динамические перегруппировки хелатных циклов в комплексах Al(III) и Ga(III) были изучены с помощью ЯМР спектров ^1H и ^{13}C . Обмен между экваториальными и аксиальными ацетатными группами, а также перегруппировка этиленовых групп лиганда может быть катализирована протоном. Константы скорости обмена этиленовых групп значительно выше чем ацетатных. Были также рассчитаны следующие энергии активации внутримолекулярных процессов, тоже с помощью этих данных: $\Delta H^\ddagger = 33,1 \pm$

$2,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -110 \pm 10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\lg k_{298} = 1,30 \pm 0,48$, illetve $\Delta H^\ddagger = 60 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -25 \pm 21 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\lg k_{298} = 0,9 \pm 0,3$. ПФТ расчёты характеризуют основные стадии внутримолекулярных процессов и промежуточные комплексы. Полученные результаты указывают на важную роль молекул воды в процессах обмена.

В твёрдом состоянии структура комплекса $\text{In}(\text{эдта})^-$ - тригональная призма, а комплекса $\text{Tl}^{\text{III}}(\text{эдта})^-$ (в соединении $\text{Tl}^{\text{I}}\text{Tl}^{\text{III}}(\text{эдта}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) - сильно искажённый октаэдр. В растворе различия в геометрии эдта-комплексов индия и таллия отсутствуют. ЯМР спектры ^1H и ^{13}C этих комплексов практически идентичны, что свидетельствует об эквивалентности ацетатных и карбоксилатных групп в комплексах.

Исследование pH зависимости спектров ЯМР указывает на образование комплексов $\text{M}(\text{эдта})(\text{OH})^{2-}$. Были определены следующие константы образования комплексов в D_2O (pK): $6,08 \pm 0,06$, $9,17 \pm 0,07$ и $6,63 \pm 0,05$ для $\text{M} = \text{Ga}$, In и Tl , соответственно.

7.3. Структура некоторых соединений $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{АПК})$, где АПК-аминополикарбоксилатный лиганд, в водных растворах была установлена методом ЯМР. Слаборастворимый комплекс $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}]^0$ хорошо растворяется в 1 экв водного раствора лиганда АПК (нта и мида) **без разрыва связи Pt-Tl**. В случае этилендиаминтетраацетатного комплекса **равновесие в системе достигается медленно и происходит частичный разрыв связи Pt-Tl**. При взаимодействии $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ и $\text{Tl}(\text{эдта})\text{CN}^{2-}$ также образуется биядерный комплекс $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{эдта})^{4-}$, который можно считать промежуточным продуктом реального равновесного процесса. Были определены константы равновесия этого процесса, а также изучена кинетика образования и разложения биядерного комплекса и их механизм. Комплекс $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{нта})^{3-}$ (нта – нитрило-триацетат) был выделен в твёрдом состоянии и охарактеризован РСА.

7.4. Соединения $\text{K}_2\text{PtHg}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Na}_2\text{PdHg}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) и $\text{K}_2\text{NiHg}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3) были выделены в твёрдом состоянии и охарактеризованы рентгеноструктурным анализом. Структура $\text{K}_2\text{PtHg}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) состоит из одномерных цепей $-\text{Pt}-\text{Hg}-\text{Pt}-\text{Hg}-$. Цепи состоят из последовательно чередующихся ионов платины и ртути и являются абсолютно линейными. Интератомное расстояние, $d_{\text{Hg}-\text{Pt}}$, в структуре довольно короткое, 3,460 Å. Цианидные мостики между гетерометаллическими атомами в структуре (1) отсутствуют. Время-развешенные люминесцентные спектры соединения отчетливо указывают на присутствие в структуре фрагментов $\text{Hg}(\text{CN})_2$, которые выступают в качестве электронных ловушек и значительно укорачивают времена жизни как коротко- так и долгоживущих возбуждённых состояний в (1) по сравнению с $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Механизм затухания люминесценции является по-видимому переносом электрона, а не переносом энергии. Структура других аддуктов, $\text{Na}_2\text{PdHg}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) и $\text{K}_2\text{NiHg}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3), значительно отличается от структуры (1). Соединения могут быть представлены как типичные двойные соли, отсутствие заметных контактов между гетерометаллическими атомами ($d_{\text{Hg}-\text{Pd}} = 4,92$ Å и $d_{\text{Hg}-\text{Ni}} = 4,61$ Å) представляется очевидным.

Энергии связи электронов в атомах металлов соединений (1-3), измеренные методом РФС, указывают на отсутствие процесса переноса электронов между ионами металлов в аддуктах. Взаимодействие между $\text{Hg}(\text{CN})_2$ и плоскоквадратными комплексами переходных металлов $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ (с электронной конфигурацией d^8) не приводит к образованию связи металл-металл в растворах комплексов, в отличие от изоэлектронной системы $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-} - \text{Tl}^{\text{III}}(\text{CN})_n^{+3-n}$, где атомы таллия и платины связаны прочной связью Pt-Tl в гетерометаллических комплексах.

8. IRODALOMJEGYZÉK

1. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A., *Az elemek kémiája*. Budapest, 1999; p 293.
2. Akitt, J. W., Multinuclear studies of aluminium compounds. *Progress in NMR Spectrosc.* **1989**, 21, 1-149.
3. Lee, A. G., *The Chemistry of Thallium*. Elsevier: Amsterdam, 1971.
4. Agatha Christie; *The Pale Hourse*. Collins: 1961.
5. Tóth, I.; Györi, B., **Thallium: Inorganic Chemistry** in "Encyclopedia of Inorganic Chemistry". 2 ed.; Wiley: 2005.
6. Downs, A. J., *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium*. Blackie Academic & Professional: London, 1993.
7. Glaser, J., *Advances in Thallium Aqueous Solution Chemistry, in Advances in Inorganic Chemistry*. A. G. Sykes, Ed.; Academic Press: San Diego, 1995; Vol. 43, p 1-69.
8. Pyykkö, P., Strong Closed-Shell Interactions in Inorganic Chemistry. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 597-636.
9. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A., *Az elemek kémiája*. Nemzetközi Tankönyvkiadó: Budapest, 1999; p 1579.
10. Józai, R.; Kerekes, I.; Satoshi, I.; Kiyoshi, S.; Zékány, L.; Tóth, I., 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*; DOI: 10.1039/ <<http://www.rsc.org/Publishing/Journals/DT/article.asp?doi=b517192j>> **2006**.
11. Józai, R.; Purgel, M.; Pápai, I.; Wakita, H.; Tóth, I., Multinuclear NMR and DFT Studies of the Structure and Fluxionality for M^{III}-ethylenediamine-tetraacetate Complexes (M(edta)⁻, M = Al, Ga and In) in Solution. *J. of Molec. Liquids* **2006**, megjelenés alatt.
12. Jalilehvand, F.; Eriksson, L.; Glaser, J.; Maliarik, M.; Mink, J.; Sandström, M.; Tóth, I.; Tóth, J., New Class of Oligonuclear Platinum-Thallium Compounds with Direct Metal-Metal Bond. 4. Tl - Pt(CN)₅ in the Solid State - A Multimethod Study of an Unusual Compound Containing Inorganic Wires. *J. Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2167-2177.
13. Józai, R.; Fischer, A.; M. Maliarik, M.; Glaser, J.; Tóth, I., Modification of the metal-metal bonded cluster, (CN)₅Pt-Tl(CN)_n: the reaction of the Tl-center with aminopolycarboxylate ligands. *Kézirat előkészületben*.
14. Józai, R.; Beszedá, I.; Bényei, A. C.; Fisher, A.; Kovács, M.; Maliarik, M.; Nagy, P.; Shchukarev, A.; Tóth, I., Metal-metal bond or isolated metal centers? Reaction of Hg(CN)₂ with square planar transition metal cyanides. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9643-9651.
15. Williams, D., Starting up trouble? *Chemistry in Britain* **1998**, 34(1), 48-50.
16. Takahashi, R.; Fujimoto, N.; Suzuki, M.; Endo T., Biodegradabilities of ethylenediamine-N,N'-disuccinic acid (EDDS) and other chelating agents. *Biosci., Biotech., Biochem.* **1997**, 61, 1957-1959.
17. Schowanek, D.; Fejtel, T. C. J.; Perkins, C. M.; Hartman, F. A.; Federle, T. W.; Larson, R. J., Biodegradation of [S,S], [R,R] and mixed stereoisomers of ethylene diamine disuccinic acid (EDDS), a transition metal chelator. *Chemosphere* **1997**, 34(11), 2375-2391.
18. Vandevivere, P. C.; Saveyn, H.; Verstraete, W.; Fejtel, T. C. J.; Schowanek, D. R., Biodegradation of metal-[S,S]-EDDS complexes. *Environmental science & technology* **2001**, 35(9), 1765-1770.

19. Dvorakova, E.; Kopecka, B.; Majer, J.; Struhar, M.; Springer, V., New complexanes. XXVI. Complex-forming properties of ethylenediamine-N,N'-2,2'-bis(3-hydroxypropionic)acid and ethylenediamine-N,N'-2,2'-bis(3-hydroxybutyric)acid. *Chem. Zvesti.* **1972**, 26, 316-326.
20. Rubini, P.; Lakatos, A.; Champmartin, D.; Kiss, T., Speciation and structural aspects of interactions of Al(III) with small biomolecules. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 228, 137-152.
21. Öhman, L. Ö., Equilibrium and structural studies of silicon(IV) and aluminum(III) in aqueous solution. 17. Stable and metastable complexes in the system hydrogen (+)-aluminum(3+)-citric acid. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2565-2570.
22. Öhman, L. Ö.; Sjöberg, S., Complex formation in the Al(III)-citrate system. *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 79, 215-216.
23. Öhman, L. Ö.; Sjöberg, S., Potentiometric study of mono-nuclear and poly nuclear aluminium(III) citrates. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2513-2517.
24. Farbenindustrie, I. G., *A-G Germ. Pat.*, 638071; *Chem. Abstr.* **1937**, 31, 1044.
25. Anderegg, G., *Critical Stability Constants of EDTA Complexes*. IUPAC Chemical Data Series No. 14. Pergamon: Oxford, 1977.
26. Martell, A. E.; Smith, R. M., *Critical Stability Constants*. Plenum: New York, 1974; Vol. 1.
27. Hakem, N. L.; Allen, P. G.; Sylwester, E. R., Effect of EDTA on plutonium migration. *J. of Radioanal. and Nucl. Chem.* **2001**, 250(1), 47-53.
28. Jardine, P. M.; Taylor, D. L., Fate and transport of ethylenediaminetetraacetate chelated contaminants in subsurface environments. *Geoderma* **1995**, 67 (1-2), 125-140.
29. Howarth, O. W.; Moore, P.; Winterton, N., Carbon-13 nuclear magnetic resonance study of metal complexes of ethylenedinitrilo-N,N,N',N'-tetraacetic acid (H4edta). *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* **1974**, ((20)), 2271-76.
30. Hovey, J. K.; Tremaine, P. R., Thermodynamics of the complexes of aqueous iron(III), aluminum and several divalent cations with EDTA: heat capacities, volumes, and variations in stability with temperature. *J. of Phys. Chem.* **1985**, 89(25), 5541-49.
31. Tóth, I.; Brücher, E.; Zékány, L.; Veksin, V., Equilibrium studies on the aluminum(III)-, gallium(III)-, indium(III)- and thallium(III)-ethylenediaminetetraacetate-halide and -sulfide systems. *Polyhedron* **1989**, 8, 2057-64.
32. Nemes, J.; Tóth, I.; Zékány, L., Formation kinetics of an aluminum(III)-ethylenedinitrilotetraacetate-fluoride mixed ligand complex. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* **1998**, 2707-2713.
33. Jung, W.; Chung, Y. K.; Shin, D. M.; Kim, S., Crystal- and solution-structure characteristics of ethylenediaminetetraacetatoaluminate(III) and gallate(III). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, 75, 1263-1267.
34. Matsuo, S.; Wakita, H., Structural Characterization of Chemical Species in Solution by a Theoretical Analysis of XANES Spectra. *Structural Chem.* **2003**, 14, 69-76.
35. Matsuo, S.; Shirozu, K.; Tateishi, Y.; Wakita, H.; Yokoyama, T., Theoretical analysis of XANES for aqueous aluminum salt solutions. *Advances in Quantum Chem.* **2003**, 42, 407-417.
36. Polynova, T. N.; Bel'skaya, N. P.; Tyurk de Garciya Banus, D.; Porai-Koshits, M. A.; Martynenko, L. I., Crystal structure of potassium aluminum ethylenediaminetetraacetate dihydrate. *Zh. Struct. Khim.* **1970**, 11, 164-165.

37. Namakura, K.; Kurasaki, T.; Wakita, H.; Yamaguchi, T., Sodium (ethylenediaminetetraacetato)gallate(III) trihydrate. *Acta Crystallogr., Sect. C.* **1996**, C52(3), 573-5.
38. Ilyukhin, A. B.; Maliarik, M. A.; Porai-Koshits, M. A.; Davidovich, R. L.; Loginova, V. B., Seven-coordinate ethylenediaminetetraacetates: crystal structures of $\text{Na}[\text{InedtaH}_2\text{O}] \times 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{InHedta}]_n \times n\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}(\text{NH}_2)_3[\text{InedtaH}_2\text{O}]$, and $\text{Na}_2[\text{InedtaF}] \times 3\text{H}_2\text{O}$. *Kristallografiya* **1995**, 40(4), 656-63.
39. Anderegg, G.; Popov, K.; Pregosin, P. S., Carbon-13 NMR studies of polyaminocarboxylate complexes of thallium(III). *Magnetic Resonance in Chemistry* **1987**, 25(1), 84-86.
40. Blixt, J.; Glaser, J.; Solymosi, P.; Tóth, I., Equilibria and Dynamics of $\text{Tl}(\text{edta})\text{X}_2$ -Complexes (X = Halide, Pseudohalide) Studied by Multinuclear NMR. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 5288-5297.
41. Cotton, F. A.; Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*. 5 ed.; ed.; John Wiley & Sons: New York, 1988; p 233.
42. Uson, R.; Fornies, J.; Tomas, M.; Garde, R.; Alonso, P., Synthesis and Structure of $(\text{NBu}_4)_2[\text{Tl}\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}_2]$, the First Paramagnetic Compound Containing Thallium(II). *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1837-1838.
43. Bányai, I.; Glaser, J., Equilibrium dynamics in the thallium(III)-chloride system in acidic aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, (ibid. 1990, 112, 4703), 3186.
44. Berg, K.; Glaser, J.; Read, M. C.; Tóth, I., Nonbutressed Metal - Metal Bonded Complexes of Pt and Tl in Aqueous Solution: Characterization of $[(\text{CN})_5\text{Pt} - \text{Tl}(\text{CN})]$ by Multinuclear NMR. *J. Amer. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7550.
45. Maliarik, M.; Glaser, J.; Tóth, I.; W. da Silva, M.; Zékány, L., A New Class of Oligonuclear Platinum-Thallium Compounds with a Direct Metal-Metal Bond. 3. Unusual Equilibria in Aqueous Solution. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 565-570.
46. Maliarik, M.; Glaser, J.; Tóth, I., Novel Pentacyano Complexes of Tri- and Tetravalent Platinum. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5452-5459.
47. Jalilehvand, F.; Maliarik, M.; Sandström, M.; Mink, J.; Glaser, J.; Persson, I.; Persson, P.; Tóth, I., New Class of Oligonuclear Platinum-Thallium Compounds with a Direct Metal-Metal Bond. 5. Structure of Heterodimetallic Cyano Complexes in Aqueous Solution by EXAFS and Vibrational Spectroscopy. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3889-3899.
48. Maliarik Mikhail; *Compounds with Non-Butressed Metal-Metal Bond between Platinum and Thallium. Model Systems for Photoinduced Two-Electron-Transfer*. Ph.D. Thesis, The Royal Institute of Technology, KTH, Stockholm, 2001.
49. Autschbach, J.; Ziegler, T., A Theoretical Investigation of the Remarkable Nuclear Spin-Spin Coupling Pattern in $[(\text{NC})_5\text{Pt}-\text{Tl}(\text{CN})]^-$. *J. Amer. Chem. Soc.* **2001**, 123(22), 5320-5324.
50. Maliarik, M.; Glaser, J.; Tóth, I., Nem közölt eredmény.
51. Ma Guibin; *On Thallium(III) and Binuclear Platinum-Thallium Complexes with N-donor Ligands in Solution and in Solid*. Ph.D. Thesis, Royal Institute of Technology, KTH, Stockholm, 2001.
52. Ma, G.; Kritikos, M.; Glaser, J., Small Platinum-Thallium Clusters Stabilised by Ethylenediamine, $[(\text{NC})_5\text{Pt}-\text{Tl}(\text{en})_{n-1}]$ (n=1-3) - Characterization in Solution and in the Solid State. *Eur. J. of Inorg. Chem.* **2001**, 1311-1319.
53. Nagy, P.; Józai, R.; Fábrián, I.; Tóth, I.; Glaser, J., The Decomposition and Formation of the Platinum-Thallium Bond in the $[(\text{CN})_5\text{Pt}-\text{Tl}(\text{edta})]^{4-}$ Complex. Kinetics and Mechanism. *Juornal of Molecular Liquids* **2005**, 118, 195-207.

54. Autschbach, J.; Le Guennic, B., A Theoretical Study of the NMR Spin-Spin Coupling Constants of the Complexes $[(\text{NC})_5\text{Pt-Tl}(\text{CN})_n]^{n-}$ ($n = 0-3$) and $[(\text{NC})_5\text{Pt-Tl-Pt}(\text{CN})_5]^{3-}$: A Lesson on Environmental Effects. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125(44), 13585-13593.
55. Autschbach, J.; Ziegler, T., Computational investigation of the geometric structures of $[(\text{NC})_5\text{Pt-Tl}(\text{CN})_n(\text{aq})]^{n-}$ ($n = 0, 1, 2, 3$). *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 312, 221.
56. Russo, M. R.; Kaltsoyannis, N., Computational investigation of the geometric structures of $[(\text{CN})_5\text{PtTl}(\text{CN})_n]^{n-}$ ($n=0, 1, 2$ or 3). *Inorganica Chimica Acta* **2001**, 312(1-2), 221-225.
57. Beck, M. T.; Porzolt, É. C., Interaction of mercury(II) cyanide with coordinatively saturated inert cyano complexes. I. *J. Coord. Chem.* **1971**, 1, 57-66.
58. Strömholm, D., Verbindungen von Komplexen Cyaniden mit Quecksilbercyanid. *Z. Anorg. Chem.* **1919**, 108, 111-112.
59. Bodor, A.; Tóth, I.; Bányai, I.; Szabó, Z.; Hefter, G. T., ^{19}F NMR Study of the Equilibria and Dynamics of the $\text{Al}^{3+}/\text{F}^-$ System. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2530-2537.
60. Reiter István; A Tl(III)edta oxidatív dekarboxileződése. Szakdolgozat, KLTE, Debrecen, 1986.
61. Bloch, F., Dynamical theory of nuclear induction. *F. Phys. Rev.* **1956**, 102, 104-135.
62. Reves, L. W.; Shaw, K. N., *Can. J. Chem.* **1970**, 30, 899.
63. Irving, H. M. N. H.; Miles, M. G.; Pettit, L. D., A study of some problems in determining the stoichiometric proton dissociation constants of complexes by potentiometric titrations using a glass electrode. *Analytica Chimica Acta* **1967**, 38(4), 475-488.
64. Gans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A., Superquad - a new computer program for determination of stability constants of complexes by potentiometric titration. *Inorg. Chim. Acta -Bioinorg. Chem.*, **1983**, 79, 219-220.
65. Zékány, L.; Nagypál, I., *PSEQUAD, a Comprehensive Program for the Evaluation of Potentiometric and/or Spectrophotometric Data in Computation Methods for Determination of Formation Constants*. 1985.
66. Baes, C. F.; Mesmer, R. E., *The Hydrolysis of Cations*. Wiley: New York, 1976; p 112.
67. "XPS of Polymers Database" ed. by G. Beamson & D. Briggs, SurfaceSpectra Ltd., 2000. **2000**.
68. Fodor, L.; Horváth, A., Characterization of exciplexes generated by excited tris-diimine-ruthenium(II) complexes and silver(I) ion of ground state. *J. Photochem. Photobiol. A.* **1998**, 112, 213-223.
69. Sheldrick, G. M. SHELXL-97 and SHELXL-97, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
70. Farrugia, L. J. WINGX-97 system, University of Glasgow, U.K, 1996.
71. Duisenberg, A. J. M., Indexing in single-crystal diffractometry with an obstinate list of reflections. *J. Appl. Cryst.* **1992**, 25, 92-96.
72. Duisenberg, A. J. M.; Kroon-Batenburg, L. M. J.; Schreurs, A. M. M., An intensity evaluation method: EVAL-14. *J. Appl. Cryst.* **2003**, 36, 220-229.
73. PATTY: Beurskens, P. T.; Admiraal, G.; Beurskens, G.; Bosman, W. P.; de Gelder, R.; Israel, R.; Smits, J. M. M., In *The DIRDIF-94 program system*, Technical Report of the Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, The Netherlands, 1994.

74. DIRDIF94: Beurskens, P. T.; Admiraal, G.; Beurskens, G.; Bosman, W. P.; de Gelder, R.; Israel, R.; Smits, J. M. M. The DIRDIF-94 program system, Technical Report of the Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, The Netherlands., 1994.
75. teXtan. In teXsan:Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation, 1985 & 1999.
76. Puigdomenech, I. *MEDUSA (Windows Interface to the MS-DOS Version of INPUT, SED and PREDOM Fortran Program Drawing Chemical Equilibrium Diagrams). Program is available at <http://www.kemi.kth.se/medusa/> or <http://web.telia.com/~u15651596/>*, 1997.
77. Tóth Imre; Többmágvú és vegyesligandumú komplexek tulajdonságai oldatokban: egyensúly, szerkezet és ligandumcsere kinetika Doktori Értekezés; Debreceni Egyetem, Debrecen, 2002.
78. Petrosyants, P. S.; Malyarik, M. A.; Ilyukhin, A. B., Complexation of Aluminium and Gallium with Aminoacetic Acid in Aqueous Solution-Crystal-Structure of Diaqua-di- μ -hydroxo-bis (Iminodiacetato) Dialuminium(III) and Bis(Iminodiacetato) Gallate(II) of Potassium. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **May 1995**, 40 (5), 769-775.
79. Schmitt, W.; Jordan, P. A.; Henderson, R. K.; Moore, G. R.; Anson, C. E.; Powell, A. K., Synthesis, structures and properties of hydrolytic Al(III) aggregates and Fe(III) analogues formed with iminodiacetate-based chelating ligands. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 228, 115-126.
80. Giovanni, C. V.; G. Giorgio, B.; Benedetto, C.; Mosé, F.; P., Z., Crystal and molecular structures of diaqua(nitrilotriacetato)aluminium(III) and di- μ -hydroxo-bis(nitrilotriacetato)dialuminate(III) dianion. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 8, 1513-1517.
81. Casey, W. H.; Olmstead, M. M.; Phillips, B. L., A New Aluminum Hydroxide Octamer, $[Al_8(OH)_{14}(H_2O)_{18}](SO_4)_5 \cdot 16H_2O$. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, (14), 4888 - 4890.
82. Bodor, A.; Bányai, I.; Zékány, L.; Tóth, I., Slow dynamics of aluminium-citrate complexes studied by 1H - and ^{13}C -NMR spectroscopy. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 228, 163-173.
83. Di Marco, V. B.; Bombi, G. G.; Tubaro, M.; Traldi, P., Electrospray ionization mass spectrometry in studies of aluminium(III)-ligand solution equilibria. *Rapid Comm. Mass Spectrom* **2003**, 17, 2039-2046.
84. Day, R. J.; Reilley, C. N., Nuclear magnetic resonance (NMR) studies of metal aminopolycarboxylate complexes. Lability of individual ligand bonds in (ethylenedinitrilo)tetraacetate complexes. *Anal. Chem.* **1964**, 36, 1073-76.
85. Day, R. J.; Reilley, C. N., Nuclear magnetic resonance studies of metal aminopolycarboxylate complexes. *Anal. Chem.* **1965**, 37, 1326.
86. Reichardt, C., Pyridinium N-phenoxide betaine dyes and their application to the determination of solvent polarities. Part XXVIII. *Pure Appl. Chem.* **2004**, 76, 1903-19.
87. Aime, S.; Botta, M.; Fasano, M.; Marques, M. P.; Geraldes, C. F.; Pubanz, D.; Merbach, A. E., *Conformational and Coordination Equilibria on DOTA Complexes of Lanthanide Metal Ions in Aqueous Solution Studied by (1)H-NMR Spectroscopy. Inorg. Chem.* **1997**, 36(10), 2059-2068.
88. Csajbók Éva; Elucidation of structure and dynamics of compounds related to medical imaging techniques. Ph.D. Thesis., Debrecen University, Debrecen, 2004.
89. Csajbók, É.; Baranyai, Z.; Bányai, I.; Brücher, E.; Király, R.; Müller-Fahrnow, A.; Platzek, J.; Raduchel, B.; Schafer, M., Equilibrium, 1H and ^{13}C NMR spectroscopy, and

- X-ray diffraction studies on the complexes Bi(DOTA)- and Bi(DO3A-Bu). *Inorg. Chem.* **2003**, 42(7), 2342-2349.
90. Brücher, E.; Bányai, I., Aminopolycarboxylates of rare earths. V. Kinetics of exchange between cerium(III) and terbium(III) ethylenediaminetetraacetate complexes and the diethylenetriaminepentaacetate ligand. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, 42, 749.
91. Hummel, W.; Anderegg, G.; Puigdomenech, I.; Rao, L.; Tochiyama, O., *Chemical Thermodynamics of Compounds and Complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with Selected Organic Ligand*. OECD/NEA Chemical Thermodynamics, Series Elsevier Science: 2005; Vol. 9.
92. Purgel Mihály; Az alumínium(III)-edta intramolekuláris átrendeződésének vizsgálata NMR és kvantumkémiai módszerekkel. Platina-tallium fém-fém kötést tartalmazó vegyületek tanulmányozása. Diplomamunka, Debreceni Egyetem, Debrecen, 2006.
93. Musso, S.; Anderegg, G.; Ruegger, H.; Schlaepfer, C. W.; Gramlich, V., Mixed-Ligand Chelate Complexes of Thallium(III), Characterized by Equilibrium Measurements, NMR and Raman Spectroscopy, and X-ray Crystallography. *Inorg. Chem.* **1995**, 34(12), 3329-3338.
94. Wentworth, R. A. D., Trigonal prismatic vs. octahedral stereochemistry in complexes derived from innocent ligands. *Coord. Chem. Rev.* **1972**, 9(1-2), 171-187.
95. Brücher, E.; Tóth, I., A lantán(III)-, ittrium(III)- és lutécium(III)-etiléndiamintetraacetát vegyesligandumú komplexei ¹H-NMR spektroszkópiás vizsgálata. *Magyar Kémiai Folyóirat* **1978**, 84, 362-369.
96. Maliarik, M.; Berg, K.; Glaser, J.; Sandström, M.; Tóth, I., New Class of Oligonuclear Platinum-Thallium Compounds with a direct Metal-Metal Bond. 2. Structural Characterisation of the Complexes. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2910-2919.
97. Seccombe, R. C.; Kennard, C. H. L., Stereochemistry of organomercury compounds II. A redetermination of the structure of mercury(II) cyanide by neutron diffraction. *J. Organomet. Chem.* **1969**, 18(2), 243-247.
98. Washecheck, D. M.; Peterson, S. W.; Reis, A. H.; Williams, J. M., Crystal and Molecular Structure by Neutron Diffraction of potassium tetracyanoplatinate(II) Trihydrate, the Starting Product for Partially Oxidized Conducting Cyanoplatinate Salts. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, (1), 74-78.
99. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A., *Chemistry of the Elements*. 2 ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford, 1997; p 1189.
100. Cotton, F. A.; Walton, R. A., *Multiple Bonds Between Metal Atoms*. 2 ed.; Clarendon Press: Oxford, 1993.
101. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 5 ed.; Wiley-Interscience: New York, 1997.
102. Jalilehvand, F.; Maliarik, M.; Mink, J.; Sandström, M.; Ilyukhin, A.; Glaser, J., Structure Studies of Dimeric [Pt₂(CN)₁₀]⁴⁻ Pentacyanoplatinum(III) and Monomeric Pentacyanoplatinum(IV) Complexes by EXAFS, Vibrational Spectroscopy, and x-ray Crystallography. *J. Phys. Chem.* **2002**, 104, 3501-3516.
103. Jones, L. H., Raman spectra of the linear dicyanides. *Spectrochim. Acta* **1963**, 19(10), 1675-81.
104. Kubas, G. J.; Jones, L. H., Potential Constants of the Tetracyanide Ions of Nickel; Palladium, and Platinum. *Inorg. Chem.* **1974**, 13, (12), 2816-2819.

9. KÖZLEMÉNYEK JEGYZÉKE

7. M. Purgel, **R. Józai**, I. Pápai, L. Zékány, I. Bányai and I. Tóth:
 ^1H , ^{13}C NMR and DFT Study of the Al(III)-ethylenediamine-tetraacetate Complex in Solution. Mechanism of the Proton and/or Water Assisted Fluxionality.
Manuscript in preparation
6. **R. Józai**, A. C. Bényei, L. Zékány I. Pápai and I. Tóth:
Multinuclear NMR and DFT Studies of the Structure for Tl(III)-ethylenediamine-tetraacetate Complex in Solution. X-ray Structure of $\text{Tl}^{\text{I}}[\text{Tl}^{\text{III}}(\text{edta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
Manuscript in preparation
5. **R. Józai**, A. Fischer, M. Maliarik, J. Glaser and I. Tóth:
Modification of the metal-metal bonded cluster, $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{CN})_n$: the reaction of the Tl-center with aminopolycarboxylate ligands.
Manuscript in preparation
4. **Róbert Józai**, Mihály Purgel, Imre Pápai, Hisanobu Wakita and Imre Tóth
Multinuclear NMR and DFT Studies of the Structure and Fluxionality for M^{III} -ethylenediamine-tetraacetate Complexes $(\text{M}(\text{edta})^-)$, $\text{M} = \text{Al, Ga and In}$ in Solution.
J. of Molecular Liquids, **2006**, in press
3. **Róbert Józai**, Imola Kerekes, Igarashi Satoshi, Kiyoshi Sawada, László Zékány and Imre 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 Trans. **2006**, DOI:10.1039/b517192
2. **Róbert Józai**, Imre Beszeda, Attila C. Bényei, Andreas Fisher, Margit Kovács, Mikhail Maliarik, Péter Nagy, Andrey Shchukarev and Imre Tóth
Metal-metal bond or isolated metal centers? Reaction of $\text{Hg}(\text{CN})_2$ with square planar transition metal cyanides.
Inorg. Chem., **2005**, *44*, 9643-9651.
1. Péter Nagy, **Róbert Józai**, István Fábián, Imre Tóth and Julius 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.

ELŐADÁSOK ÉS POSZTEREK

17. **R. Józai**, I. Bányai, A. Béneyei, M. Purgel, I. Pápai, H. Wakita and I. Tóth
Multinuclear NMR Study of the Structure and Fluxionality of M^{III} -ethylenediamine-tetraacetate ($M(edta)$, $M=Al, Ga, In$ and Tl) Complexes in solution.
29 ICSC, Szlovénia, Portoroz, **2005**, Book of Abstracts, AP18, p. 81.
16. **R. Józai**, I. Bányai, A. Béneyei, M. Purgel, I. Pápai, H. Wakita and I. Tóth
Multinuclear NMR Study of the Structure and Fluxionality of M^{III} -ethylenediamine-tetraacetate ($M(edta)$, $M=Al, Ga, In$ and Tl) Complexes in solution.
MPG/MOEL-Symposium Magnetic Resonance in Physics, Chemistry, Biology and Medicine, Berlin-Dresden, 22.-25. May **2005**, Book of Abstracts, P 4.
15. **I. Tóth**, **R. Józai**, P. Nagy, I. Fábán, M. Maliarik and J. Glaser
Naked $Tl-Pt$ Bonded Small Cyano Clusters: New Results.
Euresco Conference, Inorganic Chemistry, EuroConference on New Theoretical and Spectroscopical Approaches to Inorganic Chemistry, San Feliu de Guixols **2004**, Book of Abstracts, 75, p. 86.
14. **R. Józai**, I. Kerekes, I. Satoshi, K. Sawada and I. Tóth
Equilibrium and Structure of $Al(EDDHP)$ Complex.
Euresco Conference, Inorganic Chemistry, EuroConference on New Theoretical and Spectroscopical Approaches to Inorganic Chemistry, **2004**, Book of Abstracts, 37, p. 56.
13. **Józai Róbert**, Kerekes Imola, Igarashi Satoshi, Sawada Kiyoshi és Tóth Imre
Az $Al(EDDHP)$ komplex oldategyensúlyi és szerkezeti vizsgálata.
XXXIX. Komplexkémiái Kollokvium, Agárd-Gárdony, **2004**, Book of Abstracts p. 18.
12. **P. Nagy**, **R. Józai**, I. Fábán, I. Tóth and J. Glaser
Kinetics and mechanism of formation and decomposition of $(CN)_5PtTl(edta)^{4-}$.
Inorganic Reaction Mechanism Meeting, Athens, Greece, **2004**, Book of Abstracts, p. P37.
11. **P. Nagy**, **R. Józai**, I. Fábán, and I. Tóth
Formation kinetic studies on the $(CN)_5PtTl(edta)^{4-}$ complex.
Inorganic Mechanism Discussion Group, Newcastle, England, **2003**.
10. **R. Józai** and I. Tóth
Measuring pH in the NMR tube: combination pH-potentiometry with multinuclear NMR.
Ifjú analitikusok napja, Budapest, November 25, **2003**.
9. **P. Nagy**, **R. Józai**, I. Fábán and I. Tóth

Kinetics and mechanism of formation and decomposition of $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})^{4-}$.
28th International Conference on Solution Chemistry, Debrecen, August 23-28,
2003, Book of Abstracts, p. 52.

8. T. Yokoyama, I. Tóth, **R. Józai** and H. Wakita
 ^{13}C and ^{27}Al study on the aluminium complexes with fulvic acid and related ligands
in acid solution.
28th International Conference on Solution Chemistry, Debrecen, August 23-28,
2003.

7. **R. Józai**, I. Kerekes, I. Satoshi, K. Sawada and I. Tóth
Equilibrium and Structure of $\text{Al}(\text{EDDHP})$ Complex.
28th International Conference on Solution Chemistry, Debrecen, August 23-28,
2003, Book of Abstracts, p. 145.

6. **Józai R.**, P. Nagy, I. Tóth, M. Maliarik and J. Glaser
Structural characterisation of direct Pt-Tl bonded complexes.
*4th Central European NMR symposium and 4th Central European Bruker NMR
users meeting, Budapest*, September 2-3, **2002**, Book of Abstracts, p. 15.

5. I. Tóth, **R. Józai**, P. Nagy, I. Fábán, M. Maliarik, J. Glaser
Naked Pt-Tl bonded small cyano clusters: results and questions marks.
*Inorganic Chemistry EuroConference on the Inorganic Side of Molecular
Architecture, San Feliude Guixols, Spanyolország*, **2002**.

4. **R. Józai**, P. Nagy, I. Fábán, and I. Tóth
Kinetic studies of formation and decomposition of $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})^{4-}$.
XXXVII. Komplexkémiái Kollokvium, Mátraháza, May 29-31, **2002**, Book of
Abstracts, p. 15.

3. **R. Józai**, I. Tóth, M. Maliarik and J. Glaser
Modification of the metal-metal bonded clusters, $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{CN})_n$: the reaction of
the Tl -center with aminopolycarboxylate ligands.
Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság, *VII. Chemistry Conference*,
Félix-fürdő (Románia), November 16-18, **2001**, Book of Abstracts, p. 59-62.

2. **R. Józai**, I. Tóth, M. Maliarik and J. Glaser
Modification of the metal-metal bonded clusters, $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{CN})_n$: the reaction of
the Tl -center with aminopolycarboxylate ligands.
10th Science Meeting of MTA Szabolcs-Szatmár-Bereg County, Nyíregyháza,
September 29, **2001**, Book of Abstracts, p. 39.

1. **R. Józai**, I. Tóth, M. Maliarik and J. Glaser
Reaction of the metal-metal bonded clusters, $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{CN})_n$ with
aminopolycarboxylate ligands.
XXXVI. Komplexkémiái Kollokvium, Pécs, May 23-25, **2001**, Book of Abstracts, p.
9.

10. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Középiskolai kémia-fizika tanárom, Begya Kálmán szeretette meg velem a kémiát, sokat tanultam Tőle és úgy érzem, az Ő hatására lettem vegyész. Köszönöm Borisz Jershov és Vlagyimir Starosta, témavezetőimnek, akik szakmai fejlődésemet segítették az Ungvári Állami Egyetemen.

A 2000 – 2005-ös időszak, amit Debrecenben töltöttem, életem meghatározó része és mindig jó szívvel emlékszek vissza ezekre az évekre. Szerencsémre, a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéken egy olyan csapatba kerültem, ahol öröm volt dolgozni, tanulni és nagyon jó érzés volt köztük lenni, hozzájuk tartozni.

Őszintén köszönöm témavezetőmnek Tóth Imrének, a sokoldalú szakmai tanácsot és segítséget. Ő vezetett be a koordinációs kémia csodálatos világába, igyekezett mindig a helyes irányba terelni kutató munkámat. Hálas vagyok Imrének az atyai és baráti támogatásért, segítségért is.

Szeretném megköszönni Bányai Istvánnak az NMR vizsgálatok során nyújtott nélkülözhetetlen segítséget. Pista mindig segítőkész volt, ha szakmai gondjaim voltak, egyszerűen nem tudott nemet mondani.

Sokat tanulhattam Brücher Ernőtől is, aki meghatározó módon járult hozzá szakmai fejlődésemmhez. Tanár Úr, mindent nagyon szépen köszönök!

Király Róberttől rengeteget tanultam az együtt tartott laborgyakorlatok során is. Külön megköszönöm Neki a jelen dolgozat alapos áttanulmányozását, hasznos szakmai és nyelvtani tanácsait.

Tircsó Gyula, Nagy Péter és Kálmán Ferenc barátaimnak megköszönöm a sok baráti és szakmai segítséget, az együtt eltöltött régi szép idők emlékét.

Hálával tartozom Sóvágó Imrének, a segítségért és támogatásért.

Köszönöm Zékény Lászlónak a számítógépes és történelmi ismeretek elmélyítésében nyújtott segítséget.

Köszönöm Vanka Jutkának és Rózsa Bélának a laboratóriumi munkában nyújtott segítségüket.

Megköszönöm Mikhail Maliariknak az önzetlen baráti és sokoldalú segítségét.

Pápai Imrének és Purgell Mihálynak hálásan köszönöm az elméleti DFT számításokat.

Megköszönöm Kerekes Imolának és Benyovszki Pálnak jelen dolgozatomban szereplő néhány előzetes kutatásait.

Hálával tartozom Kiyoshi Sawada és Hisanobu Wakita professzor uraknak a szíves fogadtatásért, így négy csodálatos hónapot tölthettem a Niigatai és Fukuokai Egyetemeken Japánban.

Megköszönöm Béneyi Attilának, Igarashi Satoshinak és Andreas Fischernek a röntgendiffrakciós méréseket, Andrey Shchukarevnek pedig az XPS vizsgálatokat.

Nagy Lajos és Török János végezte az ESI MS méréseket egyetemünk Alkalmazott Kémiai Tanszékén, köszönöm szépen.

Az elektronmikroszkópiai vizsgálatokat a Szilárdtest Fizikai Tanszéken történtek és megköszönöm Beszeda Imrének a segítséget.

A lumineszcencia spektroszkópiás méréseket a Veszprémi Egyetemen Horváth Attila és Kovács Margit végezte, hálás köszönet a mérésekért és a hasznos szakmai konzultációkért.

Szeretném megköszönni családomnak, Anyunak, Apunak, Istvánéknak lelki támogatásukat és segítségüket.

Végül, de nem utolsó sorban megköszönöm menyasszonyomnak, Natikának a megértést, türelmet, ösztönzést és azt a harmonikus légkört, ami nélkülözhetetlen volt a munkámhoz.

Munkám anyagi támogatását megköszönöm a következő hazai szervezetnek: OTKA T038296, T043365.