

**Alumínium(III)-, tallium(III)- és
lantanoida(III)komplexek szerkezeti és dinamikai
tulajdonságainak tanulmányozása DFT számítások és
NMR spektroszkópia alkalmazásával**

Egyetemi doktori (Ph.D.) értekezés

Purgel Mihály

Témavezető: Dr. Tóth Imre egyetemi tanár

DEBRECENI EGYETEM
Természettudományi Doktori Tanács
Kémia Doktori Iskola
Debrecen, 2011

Alumínium(III)-, tallium(III)- és lantanoida(III)komplexek szerkezeti és dinamikai tulajdonságainak tanulmányozása DFT számítások és NMR spektroszkópia alkalmazásával

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében
a Kémia tudományágban

Írta: **Purgel Mihály** okleveles vegyész

Készült a Debreceni Egyetem Kémia doktori iskolája
(koordinációs kémia alprogramja) keretében

Témavezető: **Dr. Tóth Imre** egyetemi tanár

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr.
tagok: Dr.
Dr.

A doktori szigorlat időpontja: 2010. február 26.

Az értekezés bírálói:

Dr.
Dr.
Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.
tagok: Dr.
Dr.
Dr.
Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 2011.

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi Doktori Tanács Kémia Doktori Iskola Koordinációs Kémia programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (Ph.D.) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2011. január 4.

Purgel Mihály

Tanúsítom, hogy Purgel Mihály doktorjelölt 2006.- 2009 között a fent megnevezett Doktori Iskola Koordinációs Kémia programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 2011. január 4.

*Dr. Tóth Imre
egyetemi tanár*

KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS

Mérhetetlen köszönettel tartozom témavezetőmnek, **Dr. Tóth Imre** egyetemi tanárnak, aki idejét és energiáját sem sajnálva egyengette utamat, mindvégig ügyelve a részletekre. Irányításával egy kémiai szemléletmódot sajátíthattam el, sok esetben a vele folytatott szakmai beszélgetések tudatosították bennem az addig lappangó kémiai ismereteket. Emellett neki köszönhetően talákoztam két másik, szakmai szempontból rendkívül meghatározó emberrel.

Közülük elsőként **Dr. Pápai Imre** tudományos osztályvezetőnek jár a köszönet, aki megismertetett az elméleti kémia alapjaival, bevezetett a „számításos” kémia világába. Megtanította helyén kezelni az eredményeket, s mind a mai napig bátran számíthatok segítségére.

Mellette **Prof. Carlos Platas Iglesiasnak**, a La Corunai Egyetem kutatójának fejezem ki hálás köszönetemet, amiért fogadott a COST pályázat keretein belül, és a rövid, de annál intenzívebb idő alatt számos újdonságot mutatott meg a kvantumkémia területén.

A legmeghatározóbb döntés/lépés volt, amikor **Bokorné Tóth Gabriella** gimnáziumi kémia(-fizika) tanárnóm ráterelt a kémia tudomány útjára. Köszönet érte!

Nagy-nagy köszönet illeti **Dr. Bányai Istvánt**, aki számtalanszor segített bennünket az NMR mérések során.

Kutatómunkám első időszakában sok segítséget kaptam **Dr. Józai Róberttől**, amiért köszönettel tartozom neki.

Számítástechnikai problémáimmal bátran fordulhattam **Zékány Lászlóhoz**, amit nagyon köszönök neki.

Megköszönöm **Rózsa Bélának** a kísérletes munkák során nyújtott segítségét.

Megköszönöm **Dr. Nagy Lajosnak** az ESI-MS méréseket.

Köszönöm **Prof. Ingmar Perssonnak** az EXAFS méréseket.

Számos szakmai észrevételt, tanácsot és segítséget kaptam a *Dr. Brücher Ernő* irányította kutatócsoport tagjaitól: *Dr. Király Róberttől*, *Dr. Baranyai Zsolttól*, *Dr. Tircsó Gyulától* és *Dr. Kálmán Ferencről*. Zsoltnak külön köszönet az NMR mérésekért.

A jó hangulathoz szintén hozzájárult *Takács Anett*, *Pálinkás Zoltán* és *Takács Zoltán* is.

Végezetül, köszönetem fejezem ki Szeretteimnek: a Szüleimnek, a Húgomnak, Teri néniemnek és a Páromnak, amiért érdeklődéssel és figyelemmel követték eddigi pályámat!

TARTALOMJEGYZÉK

1. ELŐSZÓ	1
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	3
2.1. Alumínium(III)komplexek	3
2.1.1. Alumínium(III)-EDTA.....	4
2.1.2. Alumínium(III)-glifozát	5
2.2. Lantanoida(III)-makrociklusos vegyületek	7
2.2.1. SAP↔TSAP izomerizáció.....	8
2.2.2. A DOTA és metilénfoszfónát származékai.....	9
2.3. Platina-tallium fém-fém kötést tartalmazó vegyületek	11
3. KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK, ALKALMAZOTT MÓDSZEREK	14
3.1. Felhasznált vegyszerek, előállított anyagok	14
3.2. Alkalmazott módszerek.....	16
3.2.1. Kvantumkémiái számítások	16
3.2.2. Multinukleáris NMR spektroszkópia.....	18
3.2.3. UV-látható spektrofotometria	20
3.2.4. Electrospray ionizációs tömegspektroszkópia (ESI-MS)	20
3.2.5. Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)	21
4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	22
4.1. Alumínium(III)komplexek szerkezeti és dinamikai vizsgálata.....	22
4.1.1. Az alumínium(III)-EDTA szerkezeti és dinamikai vizsgálata .	22
4.1.1.1. A protonált [AlH(EDTA)] komplex belső átalakulásának mechanizmusa.....	24
4.1.1.2. Az [Al(EDTA)] ⁻ törzskomplex belső átalakulásának mechanizmusa.....	31
4.1.1.3. Az [Al(EDTA)(OH)] ²⁻ vegyeskomplex belső átalakulásának mechanizmusa.....	33
4.1.2. Az alumínium(III)-glifozát komplex szerkezeti és dinamikai vizsgálata.....	37

4.1.2.1. ^{31}P lecsatolt ^1H NMR mérések	38
4.1.2.2. ESI-MS mérések.....	39
4.1.2.3. DFT számítások az ML_2 komplex szerkezetének felderítésére.....	40
4.1.2.4. DFT számítások az M_2L_2 komplex szerkezetének felderítésére.....	47
4.2. Lantanoida(III)komplexek szerkezeti és dinamikai vizsgálata	49
4.2.1. Eu^{3+} és Lu^{3+} komplexek izomerarányának vizsgálata	51
4.2.1.1. Eu^{3+} komplexek izomerarányának vizsgálata	52
4.2.1.2. Lu^{3+} komplexek izomerarányának vizsgálata	54
4.2.2. A $[\text{Lu}(\text{DOTA})]^-$ komplex belső átalakulásának mechanizmusa	56
4.2.2.1. $\delta\delta\delta\delta\leftrightarrow\lambda\lambda\lambda\lambda$ izomeráció, a gyűrű inverzió.....	57
4.2.2.2. $\Delta\leftrightarrow\Lambda$ izomeráció, a karok átrendeződése.....	61
4.2.3. A $[\text{Lu}(\text{DO}2\text{A}2\text{P})]^{3-}$ komplex belső átalakulásának mechanizmusa	62
4.2.3.1. $\delta\delta\delta\delta\leftrightarrow\lambda\lambda\lambda\lambda$ izomeráció, a gyűrű inverzió.....	63
4.2.3.2. $\Delta\leftrightarrow\Lambda$ izomeráció, a karok átrendeződése.....	65
4.2.4. A $[\text{La}(\text{DO}2\text{A}2\text{P})]^{3-}$ komplex belső átalakulásának mechanizmusa	68
4.2.4.1. ^1H NMR mérések.....	69
4.2.4.2. ^{13}C NMR mérések	70
4.2.4.3. ^{31}P NMR mérések.....	72
4.2.4.4. Aktiválási paraméterek meghatározása	72
4.2.4.5. $\delta\delta\delta\delta\leftrightarrow\lambda\lambda\lambda\lambda$ izomeráció, a gyűrű inverzió.....	74
4.2.4.6. $\Delta\leftrightarrow\Lambda$ izomeráció, a karok átrendeződése.....	74
4.2.5. GIAO-DFT számítások.....	75
4.2.6. A $[\text{Gd}(\text{DOTA})]^-$ komplex vízcsere reakciójának mechanizmusa	77
4.3. A $[(\text{CN})_4\text{Pt}-\text{Ti}(\text{DMSO})_x]$ komplex szerkezeti és dinamikai vizsgálata	79

4.3.1. Multinukleáris NMR spektroszkópia.....	79
4.3.1.1. ¹³ C NMR mérések	79
4.3.1.2. ²⁰⁵ Tl NMR mérések	82
4.3.1.3. ¹⁹⁵ Pt NMR mérések	84
4.3.2. UV-látható spektrofotometria	85
4.3.3. EXAFS vizsgálatok	87
4.3.4. DFT számítások	89
4.3.4.1. Geometriaoptimalás	90
4.3.4.2. TD-DFT számítások	93
4.3.4.3. A Pt-Tl kötésrendszer	95
5. ÖSSZEFOGLALÁS	98
6. SUMMARY	103
7. IRODALOMJEGYZÉK	108
8. FÜGGELÉK	117

1. ELŐSZÓ

A Debreceni Egyetem Kémiai Intézetében annak ellenére sem honosodott meg az elméleti kémia, hogy azt a világban már régóta a kémia egyik fontos tudományágaként kezelik. Ennek megfelelően jómagam is csak külső segítséggel tudtam megismerkedni ezen kutatási területtel.

Kezdetben Dr. Tóth Imre vezetésével végeztem diákköri munkámat, ám témavezetőm hamarosan sort kerített arra, hogy bemutasson Dr. Pápai Imrének, az MTA KK Elméleti Kémiai Osztály osztályvezetőjének, aki vendégoktatóként kvantumkémiai kurzust tartott Debrecenben. Ezután kettejük együttes irányításával folytattam diákköri munkámat, majd készítettem el a diplomamunkámat, melynek témája elsősorban alumínium(III)komplexek dinamikai sajátosságainak vizsgálata volt DFT módszerrel. Ehhez a megfelelő szakmai háttér adott volt számomra mindkét oldalról, kölcsönösen kiegészítve egymást a problémafelvetés és a többféle kísérleti módszeren alapuló vizsgálati eredmények a debreceni, illetve az elméleti kémiai tudás a budapesti részről.

Ph.D. hallgatóként eleinte a diplomamunkám témáit folytattam, majd a későbbiekben egy COST pályázat keretében La Corunában tölthettem el három hónapot, melynek során Prof. Carlos Platas-Iglesias irányításával újabb elméleti kémiai módszerekkel ismerkedtem meg. Az ösztöndíj célja az volt, hogy az egyre szélesebb körben alkalmazott orvosi mágneses rezonanciás képalkotásban (MRI) használható kontrasztanyagok kutatási területén végezzünk elméleti számításokat. A választás ésszerű volt annak fényében, hogy a Debreceni Egyetemen Dr. Brücher Ernő vezetésével immáron évtizedek óta foglalkoznak a ritkaföldfémek koordinációs kémiájával, s azon belül is az MRI kontrasztanyagokkal, míg spanyol kollégánk szintén a lantanoida kémia egyik ismert kutatója mind kísérleti, mind elméleti munkái révén.

Mindezen témák mellett munkám során mindvégig újra és újra előkerült a platina-tallium fém-fém kötést tartalmazó vegyületcsalád, amelynek részben általam mért kísérleti eredményeit végül szintén a La Coruna-i együttműködés segítségével, elméleti számításokkal tudtuk értelmezni, teljessé tenni.

Kutatómunkám során (egymástól kémiailag igencsak különböző) fém-komplexek oldatokban lejátszódó intramolekuláris átrendeződésének és izomerjeik egymásba alakulásának mechanizmus-tanulmányozását, illetve szerkezetvizsgálatát tűztem ki célul.

Ezen területek vizsgálataihoz kiváló kísérleti módszer a multinukleáris magmágneses rezonancia spektroszkópia (NMR) technika, amellyel a molekulák fluxionalitását, a molekulák közti cserefolyamatokat (pl. ligandum-csere, központi fémion-csere reakciók) tudjuk azonosítani, illetve komplexek összetételét, szerkezetét tudjuk meghatározni. Mérésekkel a rövid élettartamú átmeneti komplexek és az intermedierek csak igen ritka esetekben jellemezhetők közvetlenül és teljes körűen, így az átalakulások mechanizmusaira csupán javaslatokat tehetünk. Ezen hiányosságokat pótolhatjuk azonban elméleti kémiai módszerekkel.

E rövid bevezetővel a dolgozatban fellelhető meglehetősen eltérő témák közti kapcsolatokat kívántam megmagyarázni. A célkitűzésem összefoglalva nem más, mint a különböző elméleti kémiai módszerek lépésről lépésre történő elsajátítása külső együttműködő partnerek segítségével olyan kutatási területeken, amelyek évtizedes hagyományokra tekintenek vissza a Debreceni Egyetemen.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. Alumínium(III)komplexek

Az alumínium vizes oldatban kizárólag +3 oxidációs állapotban van jelen, mely nagy töltése és kis mérete miatt a Lewis sav-bázis elmélet szerint hard karakterű ion és ennek megfelelően a nagy elektronegativitású nemfém elemekkel (O, F) alakít ki nagy stabilitású kötéseket. Az Al³⁺ oxigén donoratomokat tartalmazó szerves ligandumokkal, karboxilát, katecholát, fenolát, foszfát és foszfonát funkciós csoportokkal képezi legstabilabb komplexeit. Nagyon stabilisak fluoro- illetve hidroxokomplexei is [1-4]. Ezzel szemben a nitrogén donoratomokkal jóval gyengébb kötéseket létesít, de a kelátképződés elősegíti ezen atomok koordinációját is. Az alumínium(III)komplexek vizsgálata meglehetősen nehéz nagymértékű hidrolízise miatt, melyet komplexképződése is csak kis mértékben csökkent.

Az EDTA (etiléndiamintetraacetát) egy többfogú ligandum, mely acetát karjainak oxigénatomjain és a nitrogénatomokon keresztül is tud koordinálódni a fémionokhoz. A komplexek leginkább torzult oktaédes geometriát vesznek fel, ezekben általában mind a hat donoratom koordinálódik a fémionhoz. Sok esetben azonban kérdéses, hogy vizes oldatban van-e jelen további oldószer molekula a belső koordinációs szférában, vagy nincs, illetve megmarad-e az összes donoratom a fémion belső szférájában. Gyakorlati szempontból az EDTA a hasadási termékek hulladék-tárolóit érintő fémion-transzport folyamatokban játszott szerepe miatt került ismét előtérbe [5,6]. A fém-aminopolikarboxilát komplexek vizsgálata analitikai kémiai és ipari alkalmazásuk szempontjából is lényeges feladat és kutatásuk több évtizedes múltra tekint vissza [7].

A PMG (N-foszfonometilglicin), vagy triviális nevén glifozát, háromfogú ligandumként képes igen stabilis komplexeket kialakítani számos fémionnal. A mezőgazdaságban használják, mint nem szelektív

herbicidek, mivel a PMG a gyomnövények növekedését gátolja [8]. A glifozátot a környezetben mikroorganizmusok bontják le [9-12]. A talajban való akkumulálódásáról, adszorbeálódásáról [10, 13-18], fémionokkal való kölcsönhatásáról [19,20], különös tekintettel a vas- és alumínium-oxidokra [14,15], számos közlemény jelent meg. Az Al^{3+} és PMG oldatbeli kölcsönhatásáról azonban korábban csak két publikáció született [21,22].

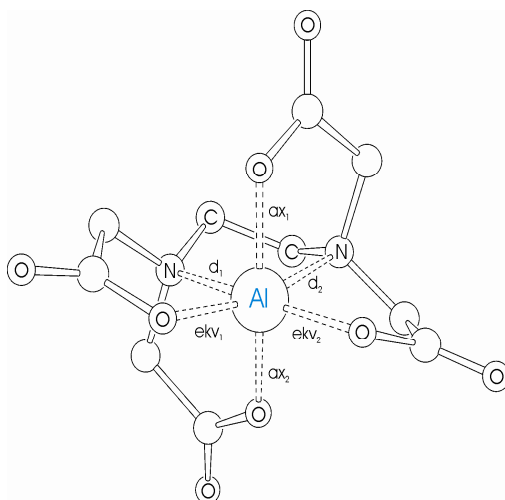
Mindkét ligandum stabilis komplexet létesít a hard sajátságú alumínium(III)ionnal, melyet elősegít a kelátgyűrűk kialakulása a nitrogénatomok koordinációjának következményeként.

2.1.1. Alumínium(III)-EDTA

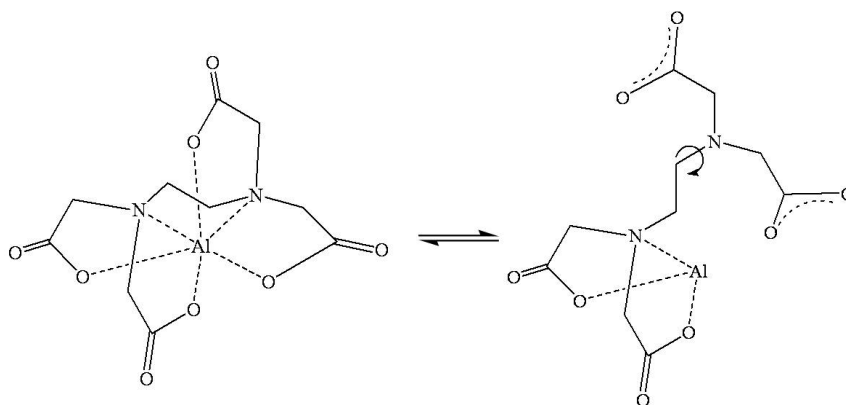
Az $[\text{Al}(\text{EDTA})]^-$ egy oktaédes geometriájú komplex [23,24], melyben az EDTA a központi fémionhoz négy acetát karjának egy-egy oxigénjével, és a két nitrogénon keresztül koordinálódik (1. ábra). Az $[\text{M}(\text{III})(\text{EDTA})]^-$ komplexek belső átrendeződéséről több közlemény jelent meg az elmúlt évtizedekben, melyekben az $\text{M}-\text{O}_{\text{ac}}$ és az $\text{M}-\text{N}$ kötések egymáshoz viszonyított labilitásával magyarázták a folyamatot [25-27]. Ennek értelmében az acetát karok ekvatoriális-axiális cseréje megvalósulhat egy teljes iminodiacetát (IMDA) csoport disszociációját követő átrendeződéssel, ami magába foglalja a nitrogénatom inverzióját (2. ábra), vagy oly módon, hogy az acetát karok hélicitása változik meg.

Meier és munkatársai ezzel szemben az oldószer (víz) molekulának tulajdonítottak jelentős szerepet. Fe^{3+} és Cr^{3+} ionok EDTA és annak származékaival (PDTA, CDTA) kialakult komplexek tanulmányozása során savas közegben egy $[\text{M}(\text{HY})(\text{H}_2\text{O})]$ összetételű formát feltételeztek, amelyben az ekvatoriális acetát kar protonálódását követően disszociálódik, míg helyét egy vízmolekula foglalja el. Magasabb pH tartományban egy $[\text{M}(\text{Y})(\text{OH})]^{2-}$ formáról írnak, ahol szintén az ekvatoriális kar disszociációját feltételezik, miközben koordinációs helyét a hidroxoligandum foglalja el [28].

Al^{3+} -, Tl^{3+} - és Ln^{3+} -komplexek szerkezetének és dinamikájának tanulmányozása DFT és NMR módszerek alkalmazásával



1. ábra Az $[Al(EDTA)]^-$ röntgenszerkezete.



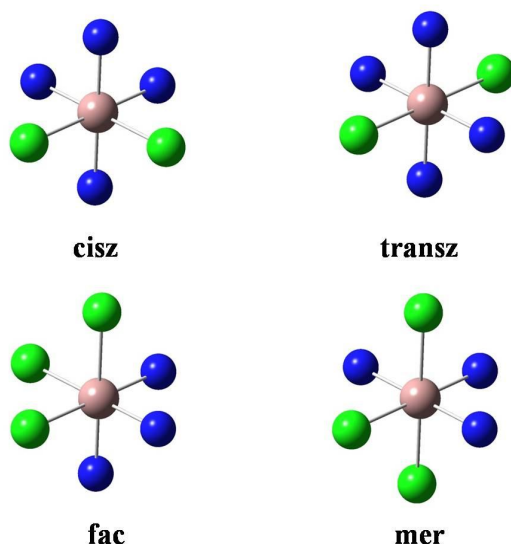
2. ábra Az EDTA egyik IMDA csoportjának teljes disszociációjával járó cserefolyamat sémája.

2.1.2. Alumínium(III)-glifozát

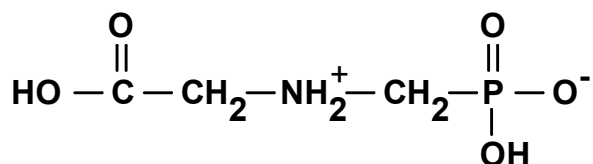
Az Al^{3+} számos karboxilát és/vagy foszfonát csoportokat tartalmazó ligandummal képzett komplexének röntgenszerkezete ismert az irodalomból [29,30]. Az alumínium(III)komplexek geometriája rendszerint oktaéderes, ahol a ligandumok oxigén és nitrogén donoratomjaikon keresztül is koordinálódnak. Ez nem meglepő, ha figyelembe vesszük az alumínium(III) hard sajátságát, illetve a nitrogénatomok koordinációjával kialakuló öttagú

kelátgyűrűk kedvező hatását. Ezen kelátgyűrűk kialakulása, illetve a nitrogénatomok és a karok komplexen belüli eltérő relatív helyzete számos izomer megjelenését idézi elő. Az izomerek számát tovább növeli a glifozát kétféle (acetát és metilénfoszfonát) funkciós csoportjának jelenléte, azok egymáshoz viszonyított helyzete. Az alapvető (*cisz-transz* és *fac-mer*) izomériák a 3. ábrán láthatók.

A foszfonátcsoport emellett kétfogú és/vagy híd ligandumként is viselkedhet. A PMG ligandum „zwitter-ion”-os formája az 4. ábrán látható.



3. ábra Az alumínium(III)-glifozát ML_2 komplexeiben fellelhető izomériái. Azonos színnel jelezzük az azonos donoratomokat, amennyiben egyfogú ligandumról van szó, illetve az azonos ligandumhoz tartozó donoratomokat többfogú ligandumok esetén.



4. ábra A PMG/glifozát H_3L „zwitter-ion” szerkezete.

2.2. Lantanoida(III)-makrociklusos vegyületek

A lantanoida kifejezést a 4f mezőben található elemekre használják a lantánhoz hasonló kémiai tulajdonságaik miatt. Vizes oldatban csaknem kizárólagosan +3 oxidációs állapotú formában vannak jelen, ahol a +3 ionok az 5d¹6s² vegyértékelektronok eltávolításával jönnek létre. Az f elektronok számának, s ezzel egyidejűleg a magtöltés növekedésével La³⁺-tól (116 pm) Lu³⁺-ig (98 pm) az ionméret csökken [31]. A Ln³⁺ ionok hard természetűek, mely a lantanoida soron belül erősödik. Ennél fogva az oxigén donortomokat, illetve a töltéssel rendelkező funkciós csoportokat előnyben részesítik [32]. Komplexeikben ionos jellegű kötések alakítanak ki a ligandum koordináló atomjaival, mivel a zárt 5s²5p⁶ elektronok leárnyékolják a 4f elektronokat, melyek így kovalens kötés kialakítására nem képesek.

A Ln³⁺ ionok koordinációs száma (N) vizes oldatban a soron belül változik. A nagyobb méretű ionok esetén N=9, míg a kisebbeknél N=8 [33,34]. Különböző ligandumokkal képzett komplexeikben is e két érték valamelyike valósul meg.

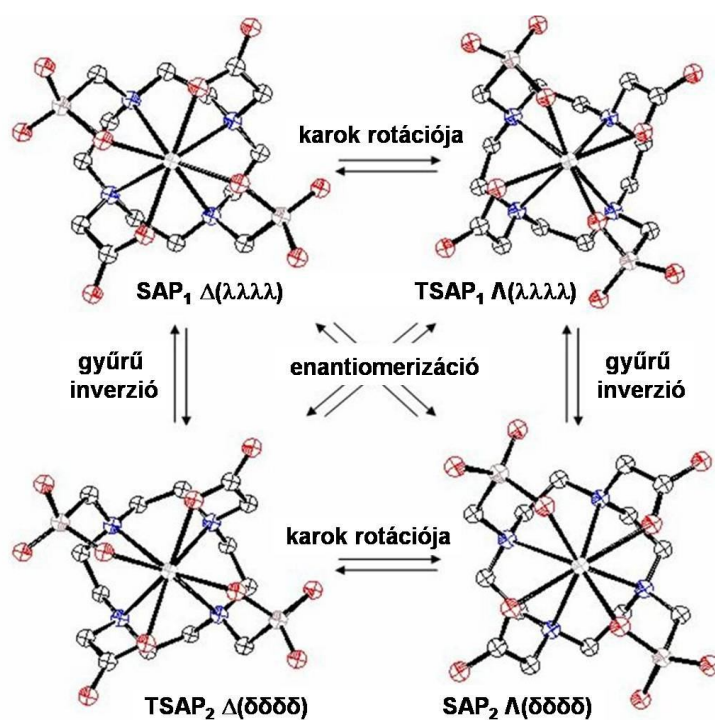
A makrociklusos vegyületcsalád egyik legismertebb képviselője a DOTA (H₄DOTA: 1,4,7,10-tetraazaciklododekán-1,4,7,10-tetraecetsav), amely nyolcfogú ligandumként a Ln³⁺ ionokat mintegy kalitkába zárja, hasonlóan a kriptándokhoz. Emellett egy víz molekula is képes a fémionhoz koordinálódni.

A lantanoida(III)ionok DOTA ligandummal és annak származékaival képzett komplexei régóta az érdeklődés középpontjában állnak számos gyakorlati alkalmazásuk miatt. Nagy termodinamikai stabilitásuk és kinetikai inertségük miatt [35-37] már a kilencvenes évek elejétől MRI kontrasztanyagként is használják a gadolínium(III)-poliaminopolikarboxilát komplexeket [38]. Az MRI kontrasztanyagokat jellemző fontos tényező még a vízcseresebesség [39], mely nagyban függ a

lantanoida(III)komplexek izomerarányától, ezek sztérikus felépítésétől [40-46]. Kiemelten fontos a $[Gd(DOTA)]^-$ komplex [45-48], illetve az utóbbi időben előtérbe került a DOTA foszfonát származékainak vizsgálata is.

2.2.1. SAP↔TSAP izomerizáció

A lantanoida(III)ionok makrociklusos vegyületekkel képzett komplexei kétféle izomerként jelennek meg oldatban, úgymint négyzetes antiprizmás (SAP: square-antiprismatic) és mint csavart-négyzetes antiprizmás (TSAP: twisted square-antiprismatic) geometria [49-53]. Az izomerek vagy a tetraaza-gyűrű vagy a ligandum karjainak hélicitásában térnek el egymástól, így azok két különböző úton alakulhatnak át egymásba (5. ábra).



5. ábra A $[Lu(DO2A2P)]^{3-}$ komplex SAP és TSAP izomerjei és azok lehetséges átalakulásai. A Δ és Λ a karok, míg a δ és λ az etilén csoportok hélicitására utal.

Az izomerek közti átalakulás egyik lehetősége az, ha a tetraaza-gyűrűt alkotó etilén csoportok invertálódnak, csavarodnak. A másik lehetséges mód pedig az, ha a tetraaza-gyűrű nitrogén atomjain elhelyezkedő acetát vagy metilénfoszfonát karok csavarodnak. Összességében két-két enantiomer párról beszélhetünk [54,55]. A kétféle izomer közül a TSAP konformáció két nagyságrenddel nagyobb vízcseres sebességgel rendelkezik [56-59].

Számos közlemény jelent már meg Ln³⁺ ionoknak a DOTA ligandummal és annak származékaival alkotott komplexeivel kapcsolatban olyan elméleti módszerek felhasználásával, mint a molekula mechanikai [60-64], a Hartree-Fock (HF) [65,66], a sűrűségfukcionál (DFT: Density Functional Theory) [67-69], vagy épp a molekula dinamikai számítások [70-72].

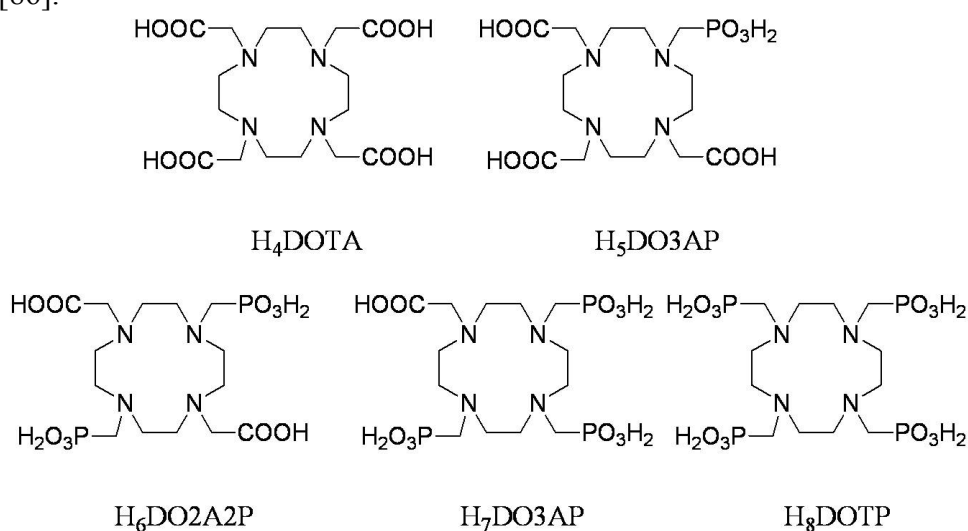
A [Lu(DOTA)]⁻ izomerei közti átalakulásokra szintén történtek már elméleti számítások [73]. Hartree-Fock szinten végezték a teljes geometriaoptimalást, majd magasabb szinten ún. „single point” számításokkal rendeltek a szerkezetekhez energia értékeket. Az aktiválási energiákat illetően meglehetősen kedvező eredményeket értek el, többlépéses folyamatot feltételezve a gyűrűinverzió, míg egylépéses átalakulást a karok rotációja esetében.

2.2.2. A DOTA és metilénfoszfonát származékai

Az MRI kontrasztanyagok fejlesztésének egyik fő irányát jelenti a lantanoida(III)-makrociklusos vegyületcsalád. A DOTA kiváló kiindulási alapvegyületnek bizonyult ahhoz, hogy karboxilát csoportjait foszfonát csoportokkal helyettesítve még kedvezőbb kontrasztanyagokat előállítását kíséreljék meg. A H₄DOTA ligandumot és annak származékait a 6. ábrán tüntettem fel.

Az egyik legszélesebb körben vizsgált ligandum ezek közül a DOTP, mely a DOTA tetrakisz(metilénfoszfónát) származéka [74-79]. Az alapvegyülethez képest jóval stabilisabb komplexeket lehet előállítani ezen ligandummal [80,81], azonban a $[\text{Ln}(\text{DOTP})]^{3-}$ komplexek alapvető hiányossága, hogy nem tartalmaznak víz molekulát belső koordinációs szférájukban [81-84]. Ennek oka vélhetően a foszfónát csoportoknak az acetátokhoz képest meglévő nagyobb térkitöltése.

Kutatócsoportunkban a DO2A2P ($\text{H}_6\text{DO2A2P}$: 1,4,7,10-tetraazaciklododekán-1,7-diecetsav-4,10-bisz(metilénfoszfonsav)) ligandum lantanoida(III)-ionokkal képzett komplexeit tanulmányozták részletesen [86].



6. ábra A H_4DOTA és annak metilénfoszfónát származékai.

Az irodalomban fellelhető izomerarányok a Boltzmann eloszlás függvényével számíthatók át relatív-energia különbség értékekre (ΔE), ahol k_b a Boltzman állandó, T a hőmérséklet (K) :

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\Delta E/(k_b T)} \quad (1)$$

2.3. Platina-tallium fém-fém kötést tartalmazó vegyületek

A tallium ugyan az alumíniummal azonos módon a 13. főcsoportban helyezkedik el, ennek ellenére számos tulajdonságuk eltérő. Az inert pár hatás miatt a talliumnak nem csak a +3, hanem a +1 oxidációs állapota is stabil vizes oldatban. A +1 oxidációs állapot koordinációs kémiája meglehetősen szegényes, ezzel szemben a Tl³⁺ igen sokféle, stabilis komplexet képez. A Tl³⁺, eltérően az Al³⁺ iontól, *soft* karakterű. Fontos tudni azt is, hogy a Tl³⁺ erős oxidálószer, és hasonlóan az alumíniumhoz erős Brønsted sav, azaz erősen hidrolizál. Ezen utóbbi két tulajdonság megnehezítheti a kísérleti munkát, hiszen vizes oldatban már pH > 1-2 esetén megkezdődhet a Tl₂O₃ csapadékképződés, és redukálószer jelenlétében számolni kell Tl⁺ képződésével is [87,88].

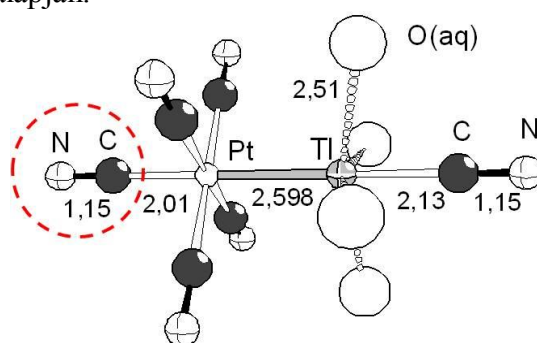
A nehézfém atomok közti kölcsönhatások közkedvelt kutatási témát jelentenek az utóbbi évtizedekben [89, 90]. A fém-fém kötésű vegyületeket katalitikus aktivitásuk, szokatlan mágneses és optikai sajátságuk helyezi az érdeklődés középpontjába. Emellett számos újdonságot mutatnak nehezen magyarázható spektrális jelenségeik is.

Az elmúlt évtizedben debreceni kutatók közreműködésével egy olyan platina-tallium fém-fém kötésű vegyületcsaládot állítottak elő, melynek tagjai a [Pt(CN)₄]²⁻ és a [Tl(CN)_x]^{(3-x)-} komplexek reakciójával vizes oldatban, valódi reverzibilis egyensúlyi reakciókban képződnek [91-93]:



A cianidionok számától, vagyis az eltérő összetételű [Tl(CN)_x]^{(3-x)-} komplexektől függően, [Pt(CN)₄]²⁻ hatására négyféle kétmagvú komplex (m=1; n=1-4; **I-IV**) és egy hárommagvú komplex (m=2, n=2; **V**) alakulhat ki. Elméleti számítások szerint a (N)C–Pt–Tl lineáris egység mentén lévő több-

centrumos, delokalizált kötrendszer magyarázza a komplexek nagy stabilitását ($\log K > 10$) [94,95]. Az 7. ábrán a **II** komplex szerkezete látható EXAFS adatok alapján.



7. **ábra** A $[(CN)_5Pt-Tl(CN)(H_2O)_4]$ összetételű **II** komplex EXAFS szerkezete. Szaggatott vonallal kiemelttem a vizes közegben a fém-fém kötés kialakulásához nélkülözhetetlen „ötödik” cianidot.

Ezen vegyületek a tallium(III) és a platina(II) között lejátszódó kételektronos redoxireakció egyelektronos részreakciójában keletkező köztitermékeinek tekinthetők [96]. Sötétben és szobahőmérsékleten rendkívül stabilisak, azonban fény vagy melegítés hatására a redoxireakció teljesen lejátszódik, és tallium(I) valamint platina(IV) keletkezik [97]. A komplexek oldatban és szilárd fázisban is tartalmaznak egy (ill. két) – $Pt(CN)_5$ egységet, valamint lényeges, hogy nincs hídligandum a két fémcentrum (a platina- és a talliumatom) között [98,99]. A komplexek kialakulásának kinetikáját is részletesen tanulmányozták [100]. A tallium oldali cianidionok szerves ligandumokkal való szubsztitúciójával további komplexeket lehet előállítani [101-105].

A Pt–Tl fém-fém kötés kialakulását három spektroszkópai paraméterrel tudjuk alátámasztani: a nagy $^1J_{Pt-Tl}$ spin-spin csatolási állandóval, egy nagy intenzitású ($\sim 10^4$ nagyságrendű) töltésátviteli sávval (MMCT: Metal to Metal Charge Transfer) és egy Raman-aktív vegyértékrezgési sáv megjelenésével.

Al³⁺-, Tl³⁺- és Ln³⁺-komplexek szerkezetének és dinamikájának tanulmányozása DFT és NMR módszerek alkalmazásával

A vizes közegben kialakuló komplexek (**I-IV**) analógjait kimutatták DMSO oldószerben is [106,107]. Meglepő módon abban az esetben is észlelhető fém-fém kötés kialakulása ilyen közegben, ha a rendszer nem tartalmaz “ötödik” cianidiont a platinaatom oldalán, amikor is a fent említett háromatomos lineáris kötésrendszer nem alakulhat ki. Ezen vegyület, a [(CN)₄Pt–Tl(DMSO)_x] spektrális paraméterei is jelentősen eltérnek a korábban tapasztaltaktól.

3. KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK, ALKALMAZOTT MÓDSZEREK

3.1. Felhasznált vegyszerek, előállított anyagok

A $K[Al(EDTA)] \cdot 2H_2O$ komplexet $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, H_4EDTA és KOH oldataiból kevertetés mellett készítettük. 5,84 g (20 mmol) szilárd H_4EDTA 25 cm³ vizes oldatát reagáltattuk 4,49 g (80 mmol) KOH 20 cm³-es oldatával (4 M) kevertetés mellett. Az így elkészült elegyhez hozzáadtuk a 4,71 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ -ot (20 mmol), ami azonnal feloldódott. Az oldat pH-ját 1,8-ról 3,5-re állítottuk 4M KOH oldattal, mely ekkor kissé opálos lett. Az oldatot ~1 órás intenzív kevertetést követően kb. ~150 cm³-re hígítottuk (~0,2 M). Ezt követően 80-90 °C-on melegítettük, majd a kevés visszamaradt csapadéktól redős szűrőn megszűrtük. Ezután a szűrlethez 4,60 cm³ 96%-os etanolt adtunk részletekben, melynek hatására fehér kristályos anyag képződött. A kiszűrt kristályokat 96%-os etanolos mosás után levegőn szárítottuk. A kitermelés 31%-os volt.

Az alumínium(III)-glifozát NMR és ESI-MS mintáit $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (100 mmol/dm³) és H_3PMG (30 mmol/dm³) törzsoldataiból készítettük el, $Al^{3+}:PMG = 1:1$ és $1:4$ arányok mellett, a pH-t tömény $NaOH$ -dal állítottuk be úgy, hogy a ligandum oldatához adtuk a lúgot, majd intenzív kevertetés mellett cseppenként adagoltuk az Al^{3+} oldatot. Az ionerősségként szolgáló $NaCl$ -ot szintén a glifozát oldatban oldottuk fel.

A $[La(DO2A2P)]^{3-}$ komplex vizes oldatát ekvivalens mennyiségű La^{3+} és $DO2A2P$ törzsoldatokból állítottuk elő ($c = 50-50$ mmol/dm³, $V = 1-1$ cm³) úgy, hogy a pH≈9-10-re állított $DO2A2P$ oldatot csepegtetve adagoltuk a La^{3+} oldathoz, miközben ügyeltünk arra, hogy a kémhatás pH ≈ 7 legyen. Ezután hosszasan (~1 nap) kevertettük az oldatot, majd a pH-t újra ~9-10-re állítottuk be.

A $[(CN)_4Pt-Tl(DMSO)_x]$ fém-fém kötésű vegyületet $Tl(DMSO)_6(ClO_4)_3$ és $Na_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ komplexek $DMSO$ -ban készült oldatainak (40-40 mM) elegyítésével készítettük el. A $Tl(DMSO)_6(ClO_4)_3$

vegyület előállítása Tl(ClO₄)₃ erősen savas (2,884 M HClO₄) vizes törzsoldatának (c_{Tl} = 1,43 M, V = 0,7 cm³) DMSO oldószerbe (V = 8 cm³) részletekben való adagolásával történt, hasonlóan az irodalomban leírtakhoz [99]. A cseppenkénti adagoláskor kezdetben fehér opálos kolloid oldat képződött, amely enyhe melegítésre és további kevés DMSO hatására feltisztult, ~84 mmol/dm³ koncentrációjú oldat képződött. Ebből egy napos állás után apró fehér kristályok váltak ki, amit üvegszűrőn szűrtünk és levegő átszivtatásával szárítottunk. Ezen módszerrel 47 %-os kitermelést értünk el. Fontos tapasztalat azonban, hogy csak frissen beszerzett, vagy desztillált DMSO használható az oldatkészítéshez. *A nehézfém-perklorátok különösen szerves oldószerekben komoly robbanásveszélyt jelentenek.* Bár nem tapasztaltunk hasonló jelenséget a Tl(DMSO)₆(ClO₄)₃ esetében, biztonsági okokból sosem készítettünk 200-300 mg-nál több anyagot.

A Na₂[Pt(CN)₄]·3H₂O-ot K₂[Pt(CN)₄]·3H₂O oldatából kétszeres feleslegben hozzáadott NaClO₄ oldataiból készítettük úgy, hogy néhány órás várakozás után a rosszul oldódó KClO₄ kristályokat üvegszűrőn kiszűrtük. A K₂[Pt(CN)₄]·3H₂O (Aldrich) kereskedelmi vegyszer volt, de előállítottuk ¹³C-ra dúsított Na₂[Pt(¹³CN)₄]·3H₂O anyagot K₂[PtCl₄] és 6 ekvivalens Na¹³CN (Cambridge Isotopes) oldatának elegyítésével is. 1 cm³ vízben kevertetés közben feloldottunk 0,21 g K₂[PtCl₄]-ot, majd hozzáadtuk a Na¹³CN-ot (0,15 g). Újból kevertettük, majd 0 °C-ra lehűtöttük, a szűrést követően kevés jeges vízzel mostuk, majd levegőn szárítottuk. A kitermelés elfogadható (25%) volt.

3.2. Alkalmazott módszerek

3.2.1. Kvantumkémiai számítások

Munkám során a sűrűségfunkcionál-elmélet (DFT: Density Functional Theory) módszerét, azon belül is a B3LYP kicserélődési-korrelációs funkcionált alkalmaztam [108-110]. Ezen elméleti módszerben az elektronsűrűséget tekintjük alapmennyiségnek, melynek ismeretében a rendszer elektronikus energiája elvileg pontosan meghatározható. A számítások a variációs elv alapján, iteratív úton valósulnak meg, az ún. SCF (Self Consistent Field) eljárással.

Számításaimban az atomi pályák báziskifejtésére különböző báziskészleteket használtam. Az alumínium(III)komplexek esetén mind a fémionra, mind a ligandum nemfémes atomjaira a Pople-féle polarizációs függvényekkel kiegészített dupla-zéta típusú 6-31G* bázist használtam. A lantanoida(III)ionokra a Dolg és munkatársai által kifejlesztett ECP (Effective Core Potencial) és a hozzá tartozó [5s4p3d]-GTO báziskészlet együttesét alkalmaztam a geometriaoptimalás és a frekvencia analízis során [111]. Az ECP módszer szerint a $[\text{Kr}]4d^{10}4f^n$ elektronokat az atommagba „olvasztjuk”, s csak a külső $5s^25p^66s^25d^1$ elektronokra alkalmazzuk a báziskészletet. A platina- és talliumatomokra az Ermler-Christiansen által kifejlesztett CRENBL ECP-t alkalmaztuk [112], kiegészítve az [5s5p4d]-GTO báziskészlettel a platinaatom és a [3s3p4d]-GTO báziskészlettel a talliumatom esetében.

Számításaim során a tárgyalt elemi lépésekhez tartozó energiaminimumokat, a feltételezett szerkezeteket teljes geometriaoptimalással azonosítottam. Az elemi lépések átmeneti állapotait, az energiaminimumokat összekötő elsőrendű nyeregpontokat az úgynevezett „synchronous transit-guided quasi-Newton” módszerével kerestük meg [113,114]. Ehhez az elemi lépések optimált kezdeti és végállapotait valamint egy feltételezett átmeneti állapotot szükséges megadnunk. Bizonyos esetekben ez a módszer nem vezetett átmeneti

állapothoz, ezért ilyenkor a ModRedundant módszert alkalmaztuk, amely egy alkalmasan megválasztott reakciókoordináta szerinti ún. megkötött optimalást jelenti, azaz egy paraméter értékének lépésről lépésre való változtatása mellett végezzük az optimalást. Ezen eljárás eredményeképp egy potenciális energiagörbét kapunk, melynek maximuma általában jól közelíti az átmeneti állapotot. Ezt követően pontos átmeneti állapot kereséssel igazoltuk a közelítő eljárás érvényességét.

A stacionárius pontok jellegéről normálkoordináta analízis segítségével győződünk meg: az energiaminimumoknak az összes rezgési frekvenciája pozitív, míg az átmeneti állapotok rendelkeznek egy imaginárius frekvenciával. Az imaginárius frekvenciához tartozó normálrezgés alakjából következtetni lehet arra, hogy az adott átmeneti állapot milyen minimumokat köt össze.

Számításainkban első közelítésben gázfázisú modellt alkalmaztunk, vagyis teljesen elhanyagoltuk az oldószer-molekulák hatását az egyes szerkezetek stabilitására. Az oldószer-molekulák, mint koordinálódó ligandumok szerepének tanulmányozásához a modellt helyenként egy-két vízmolekulával egészítettük ki. Az oldószerhatás figyelembevételét a legegyszerűbb módon, a PCM (Polarizable Continuum Model) segítségével oldottuk meg [115,116]. A módszer lényege, hogy a gázfázisban optimált szerkezetet egy az adott oldószernek megfelelő dielektromos állandóval ellátott polarizálható közeggel vesszük körül. A szerkezetet ekkor nem optimaljuk, csupán ún. „single point” számításokat végzünk, ahol az oldószer hatását egy külső potenciállal érvényesítjük, amely egy solvatációs energia tagot eredményez. A PCM módszerrel vizes oldatokra óvatos becsléseket lehet tenni az energiaértékeket illetően, illetve csupán az oldószer stabilizáló szerepéről lehet érdemi információt nyerni. Ennek oka a hidrogén-kötések elhanyagolása, amely jelentősen befolyásolhatja egyes esetekben a relatív energiákat. A PCM módszerrel végzett geometriaoptimalások konvergencia problémához vezettek, de helyenként

mégis alkalmaztuk, megvizsgálva a szerkezetekre gyakorolt módosító hatását.

GIAO-DFT (Gauge-Including Atomic Orbitals - DFT) módszerrel [117] számítottuk ki az komplexek szénatomjainak ^{13}C NMR kémiai eltolódás értékeit. Az így kapott értékekből építettük fel a teljes spektrumot. A számításokhoz a Stevens és munkatársai által megalkotott ECP-t alkalmaztuk [118,119], amely csupán a $[\text{Kr}]4d^{10}$ héjakon elhelyezkedő 46 elektront foglalja magába, és a hozzátartozó $[4s^4p^2d^2f]$ -GTO bázist használtuk a lantanoidákra, míg a ligandum atomokra a Pople-féle 6-311g** báziskészletet.

TD-DFT (Time Dependent - DFT) módszerét [120-122] alkalmaztuk az UV-látható spektrumok szimulációjára. Ezen módszerrel a molekulapályák közti gerjesztéseket tudjuk megvizsgálni. A gerjesztések energiájának és intenzitásának kiszámításával tudjuk felépíteni a teljes spektrumot.

A kvantumkémiai számításokat a Gaussian 03 programcsomaggal végeztem [123] a Debreceni Egyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén installált COMPAQ Evo W6000 típusú gépén, az MTA Kémiai Kutatóközpont SGI Origin 2000 és a Centro de Supercomputacion de Galicia (CESGA) szerver gépein.

3.2.2. Multinukleáris NMR spektroszkópia

Fő kísérleti módszerként a különböző multinukleáris NMR technikák szolgálták munkám során.

A ^1H NMR spektrumokat minden esetben 400 MHz-en vettük fel Bruker DRX 400 készüléken 5 mm BBO mérőfejjel. A jellemző paraméterek az alumínium-glifozát rendszer esetén: $\text{PW} = 5 \mu\text{s}$ (45°), $\text{AQ} + \text{RD} = 3 \text{ sec}$. A kémiai eltolódást terc-butanol ($\delta=1,24 \text{ ppm}$) belső standardra kalibráltuk, míg a ^{31}P lecsatolást a Bruker WALTZ-16 programjával végeztük. Fontos tapasztalat volt méréseink során, hogy a hőmérsékletet

precízen állandó értéken kellett tartanunk, melyet hűtéssel (Bruker VT-1000 hőmérséklet-szabályzó alkalmazásával), illetve a lecsatolási paraméterek optimalizálásával valósítottunk meg.

A jellemző paraméterek a [La(DO2A2P)]³⁻ komplex esetén: PW = 5 μ s (45°), AQ + RD = 3 sec. A kémiai eltolódást a TMS ($\delta=0,00$ ppm) külső standardra kalibráltuk.

A [La(DO2A2P)]³⁻ komplex esetén a ¹³C spektrumokat Bruker DRX 400 készüléken 5 mm BB inverz z-gradiens mérőfejjel vettük fel. A jellemző paraméterek: SF = 100 MHz, PW = 10 μ s (30°), AQ + RD = 3 sec. A fém-fém kötésű vegyületcsalád esetében a ¹³C spektrumokat Bruker Avance 500 és DMX 500 készülékeken 5 mm BBO mérőfejjel vettük fel. A jellemző paraméterek: SF = 125 MHz, PW = 10 μ s (30°), AQ + RD = 3 sec. A kémiai eltolódást minden esetben a TMS ($\delta=0,00$ ppm) külső standardra kalibráltuk.

A [La(DO2A2P)]³⁻ komplex esetén a ³¹P spektrumot 162 MHz-en mértük DRX 400 készülékeken 5 mm BB inverz z-gradiens mérőfejjel. A kémiai eltolódást 85% (m/m) foszforsav külső standardra kalibráltuk.

A ²⁰⁵Tl NMR mérések részben a Bruker DMX 500 spektrométeren történtek 25 \pm 0.5 °C hőmérsékleten egy speciális Tl-X kétsatornás mérőfejjel (SF = 288,6 MHz). A tipikus mérési paraméterek: 10 μ s impulzushossz (30°), a 2 sec-os impulzus-ismétlési idő elegendőnek bizonyult a teljes mágneses relaxációhoz. Külső standardként TlClO₄ 50 mM vizes oldatát használtuk ($\delta = -5$ ppm). Végeztünk méréseket a Bruker Avance 360 készülékkel is úgy, hogy az 500 MHz-es készülék 10 mm BBO mérőfejének X-BB csatornáját hangoltuk a ²⁰⁵Tl frekvenciájára, ami SF = 207,8 MHz.

A ¹⁹⁵Pt NMR méréseket a Bruker Avance 500-as készüléken végeztük BBO mérőfejjel: SF = 96,7 MHz, PW = 10 μ s (30°), AQ + RD = 2 s. A kémiai eltolódások megállapításához Na₂[PtCl₆], illetve Na₂[Pt(CN)₄]

oldatot használtunk külső standardként, $\delta = 4533$ ppm illetve $\delta = -213$ ppm a nagyobb terek irányában a Ξ (^{195}Pt) = 21,4 MHz értékre vonatkoztatva.

A $[\text{La}(\text{DO2A2P})]^{3-}$ komplex esetében az alábbi kétdimenziós NMR módszerekkel azonosítottuk a proton illetve a szén jeleket. A COSY (**C**orrelation **S**pectroscopy) egy ^1H - ^1H korrelációs spektroszkópia módszer, mellyel a keresztcsúcsok alapján azonosítani lehet az egymással skaláris csatolásban ($^1J_{\text{HH}}$) levő protonokat. Az EXSY (**E**xchange **S**pectroscopy) módszerrel a keresztcsúcsok alapján azonosítani lehet azon protonokat, amelyek egymás közti cseréje az NMR időskálába esik. A mérések impulzus szekvenciája megegyezik a NOESY módszerben használtakkal. A HETCOR (**H**eteronuclear **C**orrelation Spectroscopy) egy olyan ^1H - ^{13}C korrelációs spektroszkópia módszer, mellyel a keresztcsúcsok alapján az egymással kötésben lévő proton és szén magokat tudjuk azonosítani.

A spektrumokat a Bruker Biospin Co. által kifejlesztett 1D WINNMR és TOPSPIN szoftverekkel értékeltük ki. A jelalak-analízist a Bruker WINNMR szoftverbe beépített NMR-Sim programmal végeztük.

3.2.3. UV-látható spektrofotometria

A méréseket Varian Carry 1E két fényutas készüléken végeztük szobahőmérsékleten. 1 illetve 0,01 mm vastagságú küvettákkal egyaránt dolgoztunk, DMSO referencia mellett 150 nm/perc sebességgel vettük fel a spektrumokat.

3.2.4. Electrospray ionizációs tömegspektroszkópia (ESI-MS)

Az ESI-MS méréseket a DE TTK Alkalmazott Kémiai Tanszék Bruker micrOTOF-Q ESI-TOF spektrométerén végeztük pozitív ionizációs módban. A mintabevitel Hamilton fecskendő és Cole Palmers 74900 infúziós pumpa segítségével történt 3 $\mu\text{l}/\text{min}$ áramlási sebesség mellett. A N_2 szárítógáz hőmérséklete 160 $^\circ\text{C}$, az ionforrás feszültség értéke 4kV, míg

Al³⁺-, Tl³⁺- és Ln³⁺-komplexek szerkezetének és dinamikájának tanulmányozása DFT és NMR módszerek alkalmazásával

a mintavétel frekvenciája 2GHz volt. Az adatok kiértékelése a Bruker Data-Analysis 3.1 szoftverrel történt. A minták $[Al^{3+}]_{tot} = 0,003$ és $0,006$ M koncentrációk, illetve $[Al^{3+}]_{tot} : [PMG]_{tot} = 1:1$ és $1:4$ arányok mellett készültek.

3.2.5. Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)

Az EXAFS mérések Svédországban, a Lund University MAX-lab intézetében történtek. Az EXAFS készülék sugárforrásaként Si[111] dupla kristály monokromátor szolgált. A mérések 1,5 GeV és 250mA mellett történtek. A gerjesztés mind a platina-, mind a talliumatom esetében az L héjon történő besugárzással valósult meg, míg a paraméterek meghatározása az ún. „L_{III}-edge” abszorpciós spektrumok alapján történt. A méréseket kétszeres $[Pt(CN)_4]^{2-}$ illetve kétszeres Tl^{3+} felesleg mellett végeztük el.

A mintákat helyben készítették el, az általunk küldött pontosan bemért szilárd anyagokból, szigorúan újonnan felbontott DMSO oldószer felhasználásával. Az összetételeknek megfelelő szilárd komplexeket a mérés előtt „borították egybe”, majd rögtön feloldották a szükséges térfogatú DMSO-ban.

4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

4.1. Alumínium(III)komplexek szerkezeti és dinamikai vizsgálata

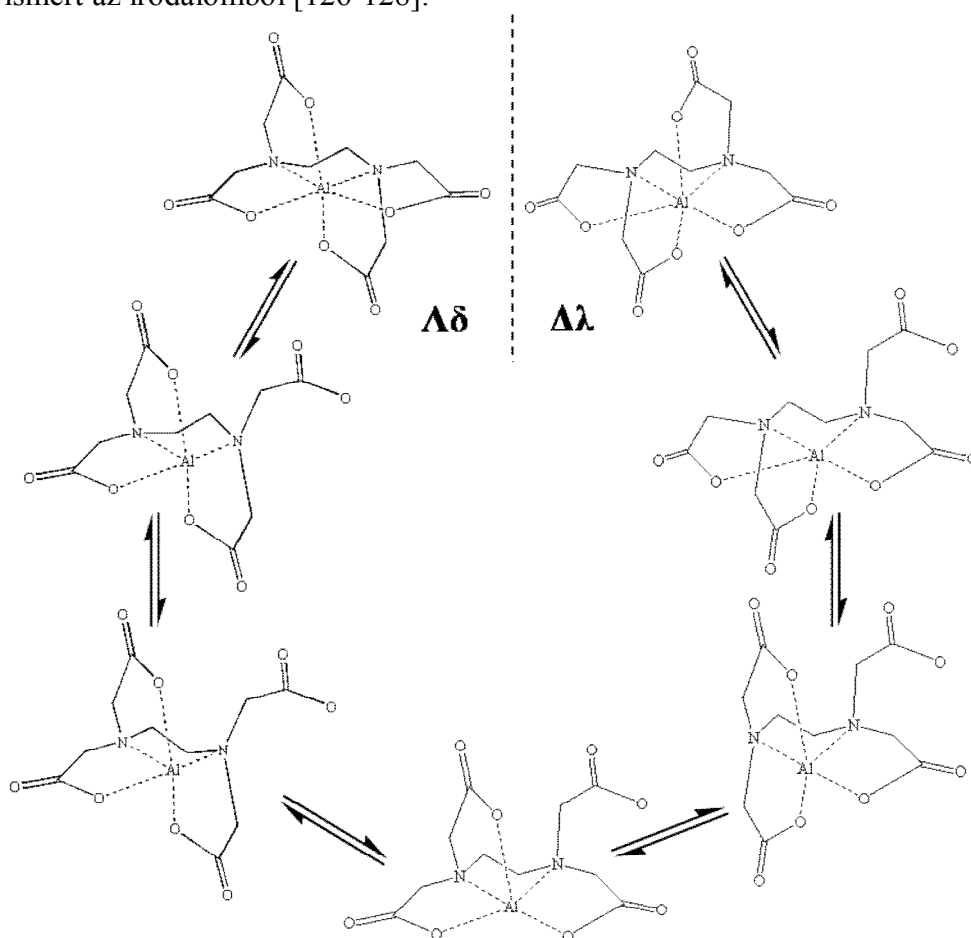
4.1.1. Az alumínium(III)-EDTA szerkezeti és dinamikai vizsgálata

Vizes oldatban pH = 3–5 tartományban az $[\text{Al}(\text{EDTA})]^-$ a meghatározó részecske, pH < 2,5 értéken a $[\text{Al}(\text{HEDTA})]$ forma dominál, azonban már pH > 4 értéknél a hidrolízis következményeként megkezdődik az $[\text{Al}(\text{EDTA})(\text{OH})]^{2-}$ képződése is [124].

A DMSO-víz (80% - 20%) elegyében felvett ^1H NMR spektrumok, különösen a 0 °C alatt mért minták esetében jól strukturáltak, mivel ilyen közegben és körülmények között a cserefolyamatok lelassulnak. Emiatt ezt az oldószerkeletet az irodalomban afféle „mágikus elegy”-ként tartják számon [2,125]. Az etilén csoportok így AB dublettet, míg az acetát karok metilén protonjai AB dupla dublettet adnak [124], ami bizonyítja a komplex oldatban is meglévő oktaéderez szerkezetét, az axiális és ekvatoriális acetát karok, illetve az etilén csoport eltérő helyzetű hidrogénjeinek nem ekvivalens voltát, ezzel egyidejűleg cáfolja az egy teljes IMDA csoport disszociációjával járó mechanizmusát, aminek értelmében a jelek kiátlagolódása miatt szinguletteket kellene kapnunk. Ezek alapján egy olyan mechanizmust javasolunk (8. ábra), melyben egyidejűleg csupán egyetlen acetát kar disszociációját és a karok körforgásszerű mozgását feltételezzük, s végeredményként a komplex tükörképi párját kapjuk meg.

Elvégezve az etilén-csoport ^1H NMR spektrumainak teljes jelalakanalízisét több hőmérsékleten, illetve követve az acetát csoportok karbonil C-atomjainak ^{13}C NMR jelszélesedését, megkaptuk a cserefolyamatok aktiválási papamétereit. Az aktiválási entalpia és entrópia értékeiből [124] kiszámítottuk a ΔG^\ddagger értékeket, melyek meglepő módon közel azonosak: 67 ± 10 kJ/mol az acetát karok, illetve $65,5 \pm 5,5$ kJ/mol az etilén csoport hidrogénjeinek cseréjére.

Az NMR jelalak pH függése alátámasztja az acetát karok cserefolyamatának proton- illetve hidroxidion-katalizált úton történő megvalósulását. A protonok katalitikus szerepe a disszociációban és a fém aminopolikarboxilát rendszerek fémion- és ligandumcsere folyamatainál jól ismert az irodalomból [126-128].



8. ábra Az axiális-ekvatoriális acetát karok cseréjének sémája az $[Al(EDTA)]^-$ komplexben.

Az alábbiakban az Al^{3+} EDTA ligandummal különböző pH tartományban képzett komplexeinek axiális és ekvatoriális acetát karjainak illetve az etilén csoport eltérő helyzetű hidrogén atomjai (hely)cseréinek

mechanizmusát tárgyaljuk. Az átalakulásokat DFT számításokkal vizsgáljuk, majd az eredményeket ^1H és a ^{13}C NMR méréseinkből származó kinetikai adatokkal vetjük össze.

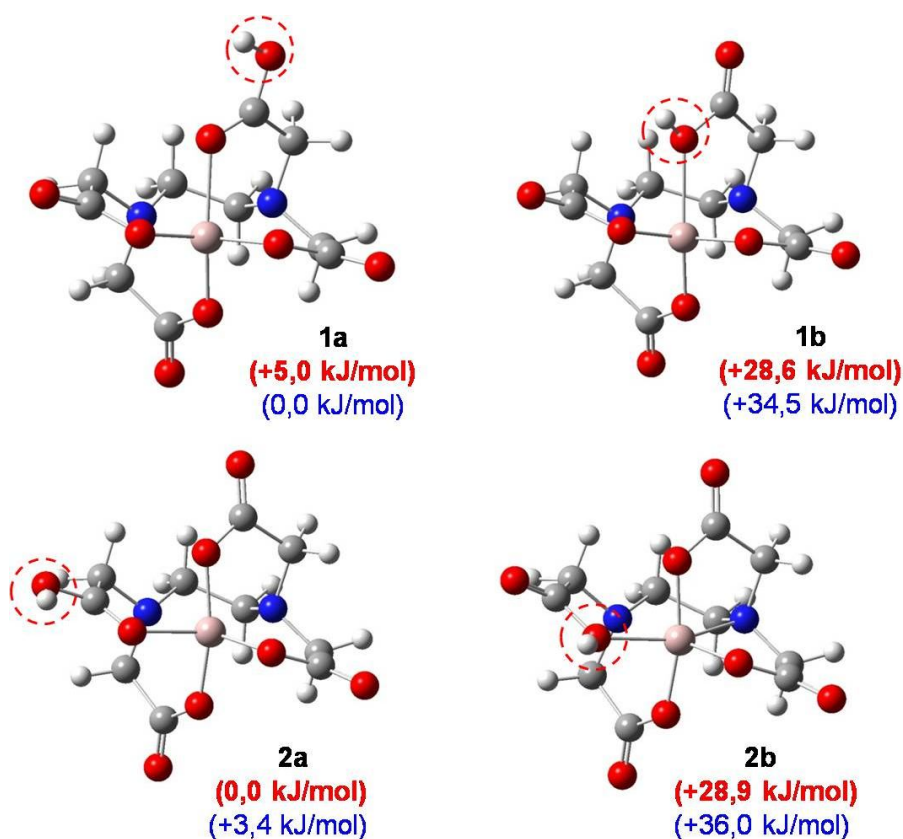
4.1.1.1. A protonált $[\text{AlH}(\text{EDTA})]$ komplex belső átalakulásának mechanizmusa

Elsőként a lehetséges protonálódási helyeket vizsgáltuk meg, ezek közül is csupán az acetát karok oxigénatomjain való protonálódást, mivel az irodalomban fellelhető adatok, illetve a feltételezett mechanizmus szerint is elvethető az EDTA nitrogénjeinek protonálódása [126-128]. Ezek alapján négy protonálódási helyet vizsgáltunk, az axiális és az ekvatoriális acetát karok esetén is kettőt, nevezetesen az Al^{3+} -hoz koordinálódó (belső) illetve a nem koordinált (külső) oxigénatomokat. A legkedvezőbb protonálódási helynek az ekvatoriális kar külső oxigénje bizonyult (0,0 kJ/mol), de nem sokkal kedvezőtlenebb állapot az axiális acetát kar külső oxigénjének protonálódása sem (+7,6 kJ/mol). A belső oxigének protonálódása már meglehetősen kedvezőtlen állapotokat eredményez, mind az ekvatoriális (+27,0 kJ/mol), mind az axiális (+26,5 kJ/mol) acetát kar esetén. Ez a protonaffinitási sorrend nem meglepő, hiszen a koordinált oxigének elektronban szegényebbek, az Al^{3+} ion irányába történő töltés eltolódás miatt. A protonálódás az $d_{\text{Al-O}}$ kötéstávolság megnövekedésével, azaz a kötés fellazulásával is jár. A belső oxigénatomok esetében $\sim 0,4 \text{ \AA}$, míg a külső oxigénekénél $\sim 0,2 \text{ \AA}$ a növekedés mértéke. A 9. ábrán az $[\text{AlH}(\text{EDTA})]$ lehetséges optimált szerkezetei és energiái láthatók.

Az axiálisan protonált forma etilén csoportjainak csavarodását (inverzióját) megvizsgálva azt tapasztaltuk, hogy a protonált acetát kar disszociál. Ezek alapján megállapítható, hogy a protonált $[\text{AlH}(\text{EDTA})]$ komplex enantiomerizációjához szükséges az acetát karok disszociációja. Az **1a** protonált formából kiindulva is megnéztük a disszociáció energiáját, feltételezve, hogy így az aktiválási energia kisebb lesz. Az

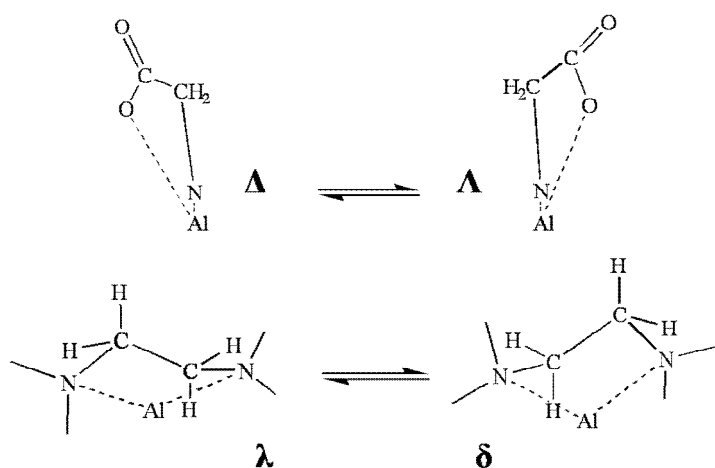
axiális kar disszociációjához rendelhető (+37,0 kJ/mol) aktiválási energia így jelentősen kisebb érték, mint az etilén csoport inverziójával egybekötött axiális disszociáció (+52,0 kJ/mol) aktiválási energiája. Az ekvatoriális kar disszociációjához szükséges aktiválási energia (+63 kJ/mol) ezektől nagyobb érték.

Emellett megállapítható, hogy a disszociáció nem indukálja az etilén csoport inverzióját. A kísérleti adatokra alapozva - ahol eltérő aktiválási entalpia és entrópia értékeket határoztunk meg az acetát karok illetve az etilén csoport hidrogénjeinek cseréjére - szintén indokolt e mozgásokat külön részlépésként kezelni.



9. ábra Az $[AlH(EDTA)]$ lehetséges optimált szerkezetei és energiái. Szaggatott vonallal jelöltem a protonált oxigénatomokat. A gázfázisú eredményeket pirossal, míg a PCM értékeit kézzel jelöljük a dolgozat egészét tekintve.

A teljes folyamat leírásához további két részlépés szükséges, amely egyike az etilén csoport inverziója, míg a másik az acetát karokat magába foglaló öttagú kelátgyűrűk csavarodása. A két részlépés sémája a 10. ábrán látható.

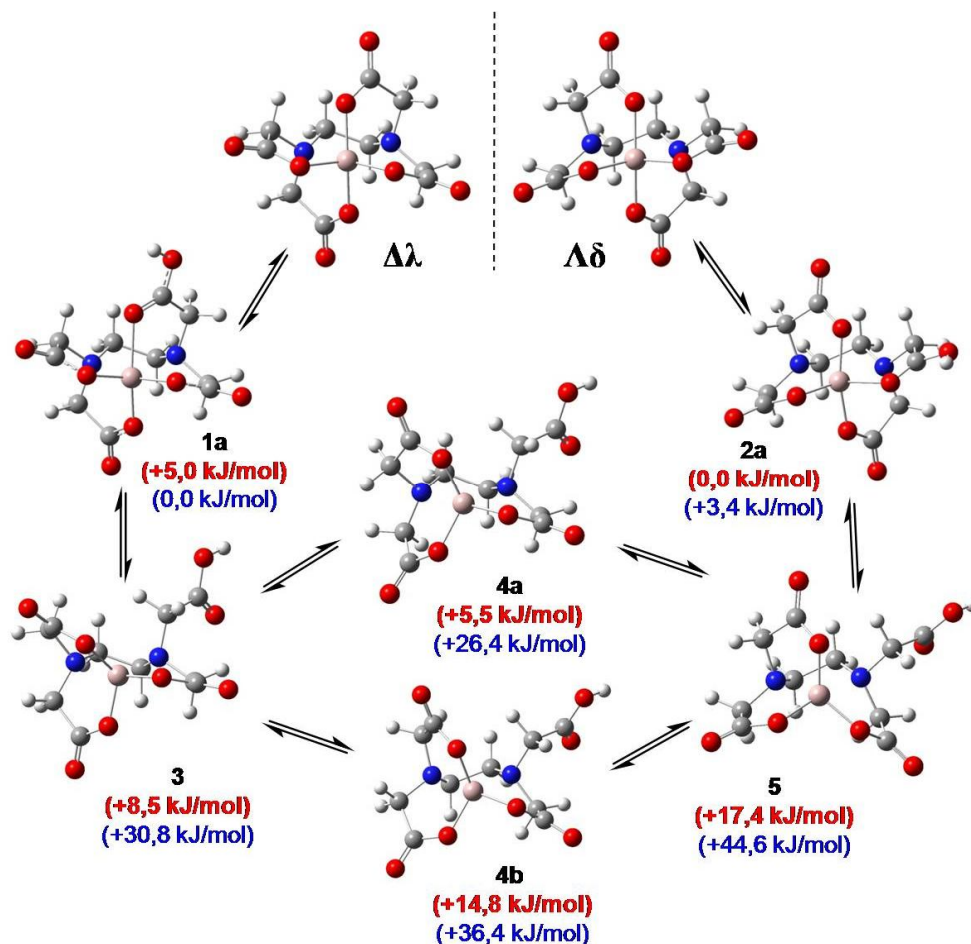


10. ábra Az acetát karokat magába foglaló öttagú kelátgyűrűk csavarodásának és az etilén csoport inverziójának sémája.

Az részfolyamatokból felépíthető a teljes folyamat (11. ábra), ahol a kezdeti és a végállapot deprotonálódásával kapjuk meg a tényleges enantiomer párt. A két disszociált forma (11. ábra 3 és 5 formái) közti kapcsolatot megvizsgálva azt találtuk, hogy a két részlépés (az etilén csoport inverziója, és az acetát karokat magába foglaló öttagú kelátgyűrűk csavarodása) ellentétes sorrendben is követheti egymást, vagyis két lehetséges úton valósulhat meg a 3↔5 átalakulás.

A disszociált komplexek térszerkezete torzult trigonális-bipiramis, amelyekben három (A, B és C), az acetát karokat magába foglaló kelátgyűrű található. A trigonális-bipiramis tengelye minden esetben egy N–Al–O(ac)_{eq} egység, míg a kelátgyűrűk koordinálódó donoratombjai egymáshoz képest közel 120°-os szöget zárnak be (12. ábra). Az acetát karok deformációjánál nemcsak az A, hanem a B gyűrű is átfordul, míg a C gyűrű csak kis

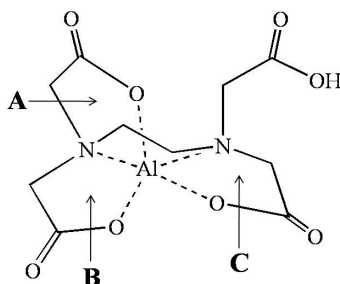
mértékben módosul. Ez érvényes abban az esetben is, ha az etilén inverzió megelőzi és akkor is, ha követi ezt a lépést.



11. ábra Az $[Al(EDTA)]^-$ protonkatalizált enantiomerizációjának folyamata. Az ábrán a stabilis állapotok és az intermedierek optimált szerkezetei és energiái láthatók.

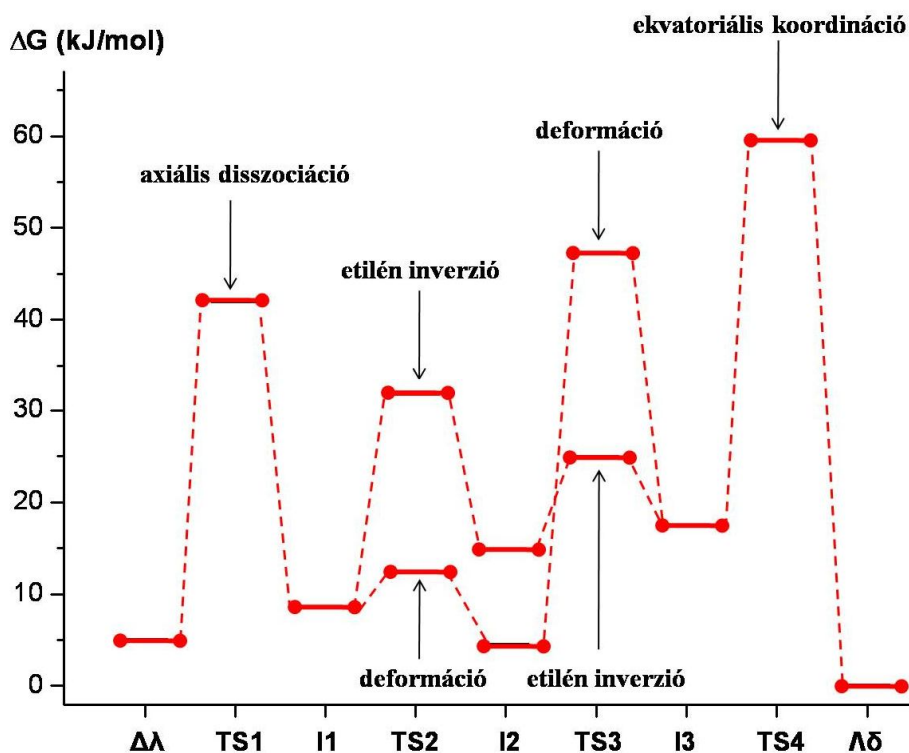
Az etilén csoport inverziójának átmeneti állapotában a $-N-C(CH_2)-C(CH_2)-N-$ diéderes szög értéke közel nulla, így értelemszerűen a metilén csoportok hidrogénjei szinte teljes átfedésben vannak. Ezzel szemben az acetát karok deformációjakor az átmeneti állapotokban az acetát karokat

magába foglaló kelátgyűrűk helyzete nem teljesen sík, az A és B gyűrűk – O(COO)–Al–N–C(CH₂)– diéderes szögei 1 és 10°-ot zárnak be a TS_{3-4a}, míg ~3-4°-ot a TS_{4b-5} formában.



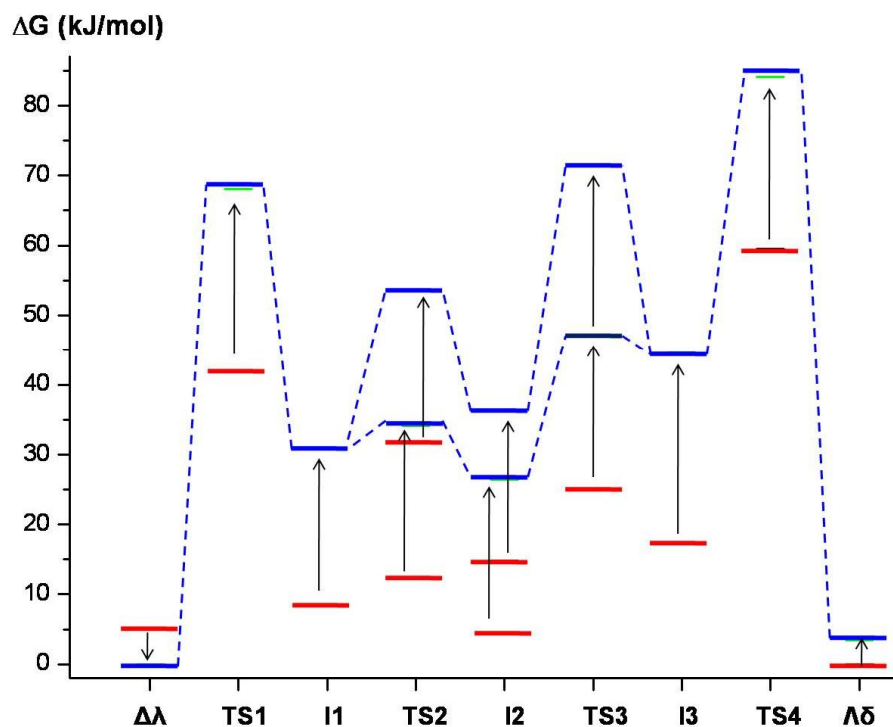
12. ábra Az [AlH(EDTA)] disszociált formájának sémája.

A folyamat energiaprofiljából látható, hogy a protonált ekvatoriális acetát kar disszociációja a sebesség meghatározó lépés (13. ábra).



13. ábra Az [Al(EDTA)]⁻ protonkatalizált enantiomerizációjának az energia profilja. Az ábrán csak az [AlH(EDTA)] formák relatív energiái láthatók.

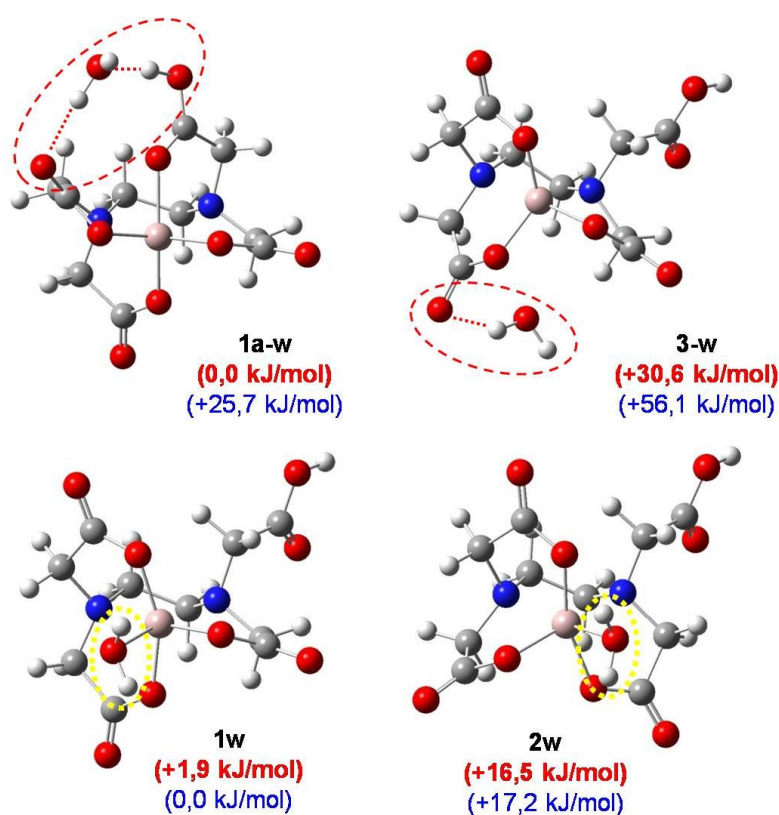
A PCM számítások azt mutatják, hogy jelentősen megnőnek a pentakoordinált formák relatív energiái a telített (azaz mind a négy acetát karjával koordinált) protonált formákéhoz képest (14. ábra).



14. ábra Az $[AlH(EDTA)]$ formák relatív energiáinak változása a PCM számításokat követően, pirossal jelölve a gázfázisú, míg kézzel a PCM energiákat.

Ez egyben előrejelzi a feltételezett oldószerhatást, vagyis a víz belső koordinációs szférában való stabilizáló hatását. Ennek megfelelően az $[AlH(EDTA)]$ pentakoordinált intermedierei stabilizálódni tudnak egy víz molekula koordinációjával egy torzult oktaédes komplexet eredményezve. Ez a hatás azonban csak az ekvatoriális helyre történő koordinációval valósul meg, mivel az axiális pozícióban koordinált víz meglehetősen kedvezőtlen állapotot eredményez az irodalomban találtakkal összhangban [28]. Ezt jól szemlélteti, ha ezen két szerkezetet összevetjük egy telített

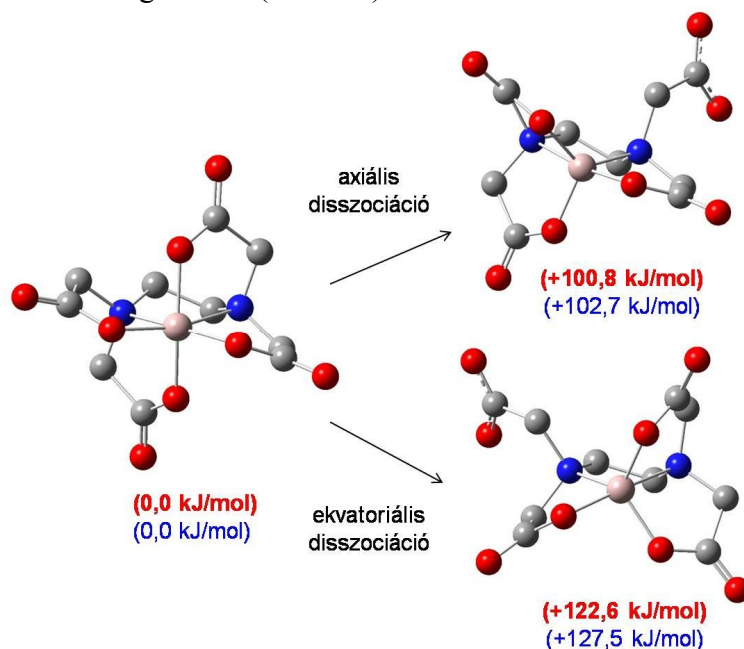
illetve egy disszociált protonált formával, amelyekhez egy-egy víz kapcsolódik H-kötésen keresztül (15. ábra). Emellett az ekvatoriális oldalon koordinált víz az acetát karok csavarodását is elősegíti. Amennyiben a 3 intermedierhez közelítünk egy víz molekulát, melynek eredményeképp 1w formához jutunk, akkor az oldószer távozásával a 5-ös formát kapjuk meg, amelyben az A gyűrű már átfordult állapotban található.



15. ábra A víz elhelyezkedésének módjai és azok energiái telített, illetve disszociált $[AlH(EDTA)]$ formák esetében egy vízmolekula (szaggatott vonallal jelölve) figyelembe vételével.

4.1.1.2. Az $[Al(EDTA)]^-$ törzskomplex belső átalakulásának mechanizmusa

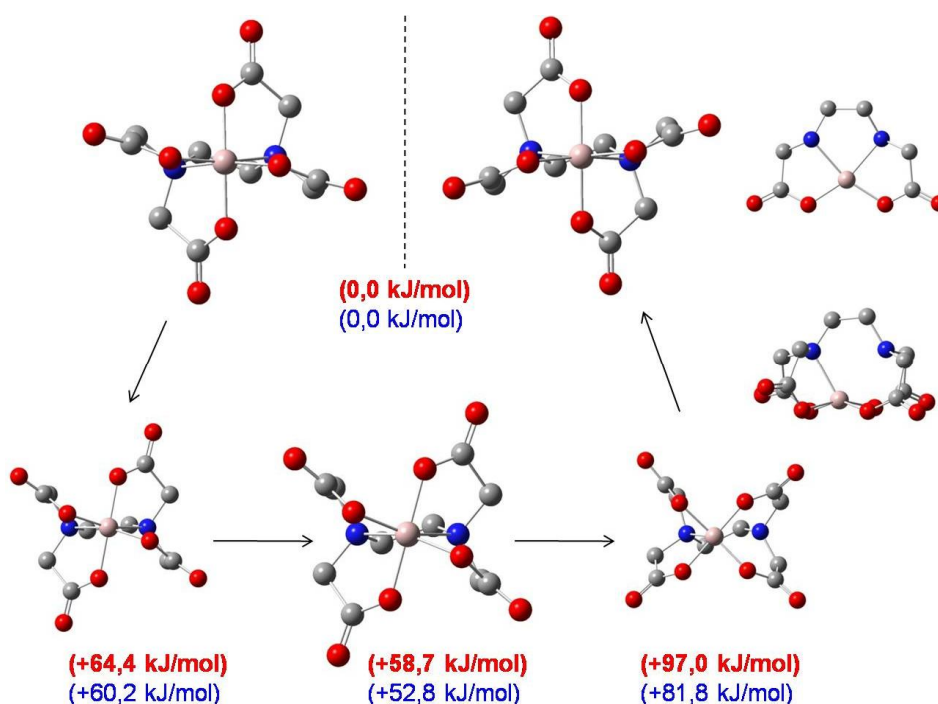
Az előbb ismertett proton-katalizált folyamat nem ad teljes magyarázatot, hiszen a cserefolyamat olyan pH tartományban is megvalósul, ahol már elhanyagolható a protonált komplex koncentrációja. Azt is tudjuk, hogy a cseresebesség csökken a pH növekedésével. Az acetát karok disszociációja ennek megfelelően igen kedvezőtlen, ha nem protonálódik az oxigénatom (16. ábra).



16. ábra Az $[Al(EDTA)]^-$ axiális és ekvatoriális karjainak disszociációja. A kezdeti telített forma mellett a disszociációt követő intermedierek optimált szerkezetei és energiái vannak feltüntetve.

Ez a nagy energiaszükséglet önmagában is egy lehetséges magyarázat a cserefolyamat sebességének csökkenésére nagyobb pH értékeknél a protonálódás megszűntével. Azonban találtunk a 16. ábrán bemutatottnál kedvezőbb mechanizmust is, ami azonban a proton-katalizált útnál továbbra is kedvezőtlenebb. Ebben a folyamatban az $[Al(EDTA)]^-$

komplex két lépésben alakul át az enantiomer párjába. A két lépés egymástól függetlenül valósul meg. Az egyik az etilén csoport csavarodása, inverziója, míg a másik a négy acetát kar együttes deformációja egy koncertikus folyamatban (17. ábra). A két lépés közül a karok rotációjának nagyobb az aktiválási gátja (+97,0 kJ/mol), mint az etilén inverziójának (+64,4 kJ/mol). Ha alaposabban megvizsgáljuk az aktivált komplexeket, látható hogy a karok rotációja során a komplex elveszti szimmetriáját, míg az etilén inverzió során nem sérül a C₂ szimmetria. Ezt a 17. ábra jobb oldalán levő „metszeti” szerkezetekből is lehet látni. Az acetát karok csavarodásának következményeként a komplex oktaéderez geometriája folyamatosan torzul, elvesztve így a C₂ szimmetriát. Ebből is származhat a két lépés aktiválási energiájánál jelentkező jelentős eltérés.



17. ábra Az $[Al(EDTA)]^-$ kétlépéses átrendeződésének optimált szerkezetei. Az alsó három szerkezet a két átmeneti állapotot és az intermediert mutatja, és látható a központi kelátgyűrűk torzulása az acetát kar-rotáció során.

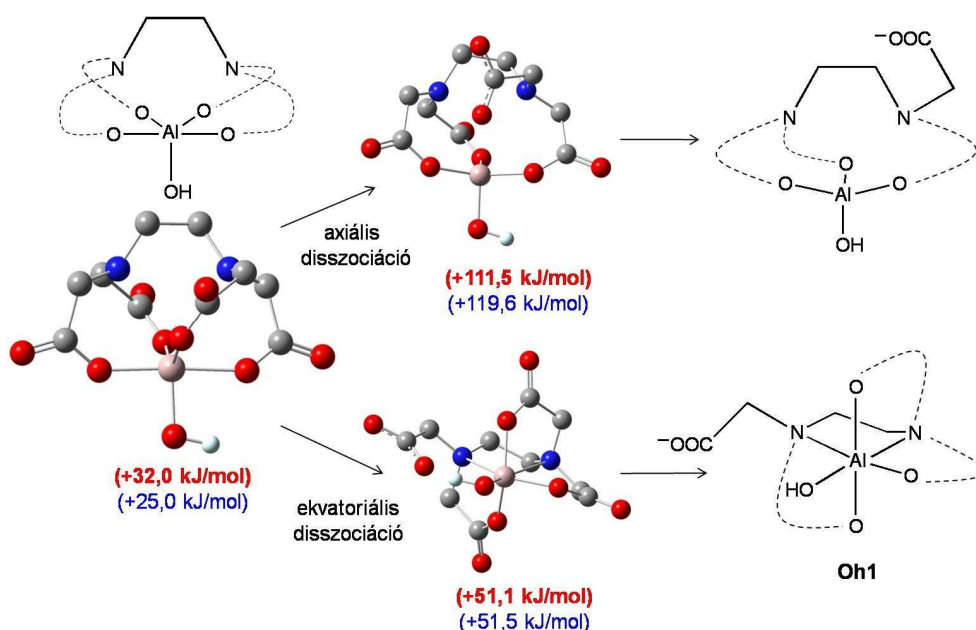
A PCM számítások főként a karok rotációjánál eredményeznek nagyobb stabilizációt, ott +97 kJ/mol-ról +81,8 kJ/mol-ra, míg az etilén inverzióánál 66,4 kJ/mol-ról csupán +60,2 kJ/mol-ra csökken az energiagát.

4.1.1.3. Az [Al(EDTA)(OH)]²⁻ vegyeskomplex belső átalakulásának mechanizmusa

Szükségesnek tartottuk megvizsgálni a cserefolyamatot az [Al(EDTA)(OH)]²⁻ komplex esetén is, mivel kísérleti tapasztalataink szerint pD = 7,1 (pH ≈ 6,7) esetén is észlelhető az axiális-ekvatoriális acetát karok cseréje. pH ≈ 6–10 tartományban ugyanis már a vegyes hidroxó-komplex a domináns forma oldatban. Hasonlóan az acetát karon protonált formához, ahol a disszociációt követően a víz ekvatoriális helyzetű koordinációját feltételezzük stabilizáló hatásként, a hidroxó-komplexeknél is egy ekvatoriális acetát kar disszociációját és annak helyére egy hidroxidion koordinációját tekinthetjük kulcsfontosságúnak. Számításaink szerint a telített [Al(EDTA)(OH)]²⁻ komplex energetikailag igen kedvezőtlen állapot (1. táblázat), a vegyeskomplex torzult trigonális bipiramisos térszerkezettel rendelkezik, melynek tengelye az O(ac)_{eq}–Al–O(ac)_{eq} egység. Ezen szerkezet ekvatoriális karjának disszociációja révén igen kis energiagáton keresztül (+19,1 kJ/mol) egy oktaéderes formába (**Oh1**) alakul, amely a számolt legstabilabb energiaállapot az [Al(EDTA)(OH)]²⁻ komplexek között (1. táblázat). Ezzel szemben az axiális kar disszociációja meglehetősen nagy energiagáton át (+79,5 kJ/mol) valósulhat meg, mely egy torzult tetraéderes formát eredményez (18. ábra).

Az **Oh1** formában a hidroxid ligandum a disszociált ekvatoriális acetát kar koordinációs helyét foglalja el. Emellett kialakulhat egy másik oktaéderes geometriájú [Al(EDTA)(OH)]²⁻ komplex is (**Oh3**), melyben a hidroxidion az ellentétes ekvatoriális pozíciót tölti be. E két forma átalakulása egy trigonális bipiramisos formán keresztül lehetséges (**Tbp2**).

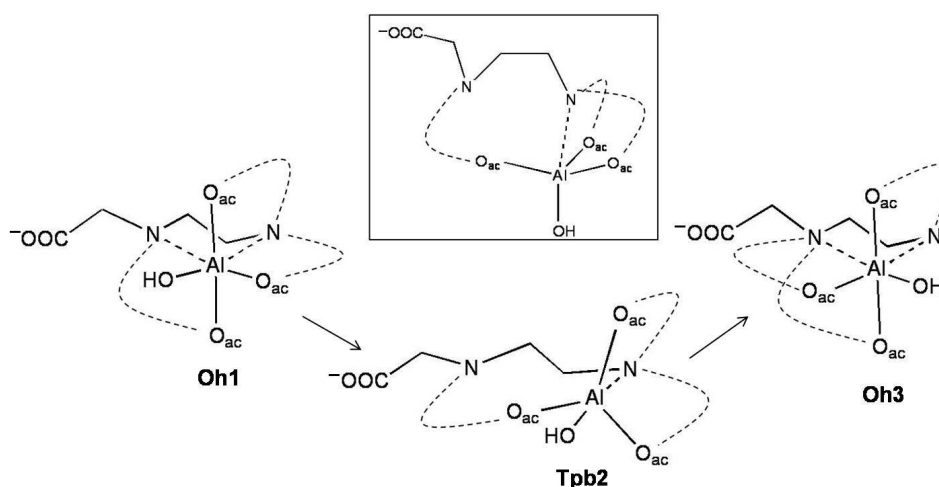
Ebben a pentakoordinált komplexben az egyik Al–N kötés felszakad, kialakítva a trigonális bipiramisos geometria (H)O–Al–N tengelyét és az acetát karok közel 120°-os szöget bezáró egységét. A nagyobb áttekinthetőség kedvéért csupán a szerkezetek sémáit tüntettem fel az 19. ábrán.



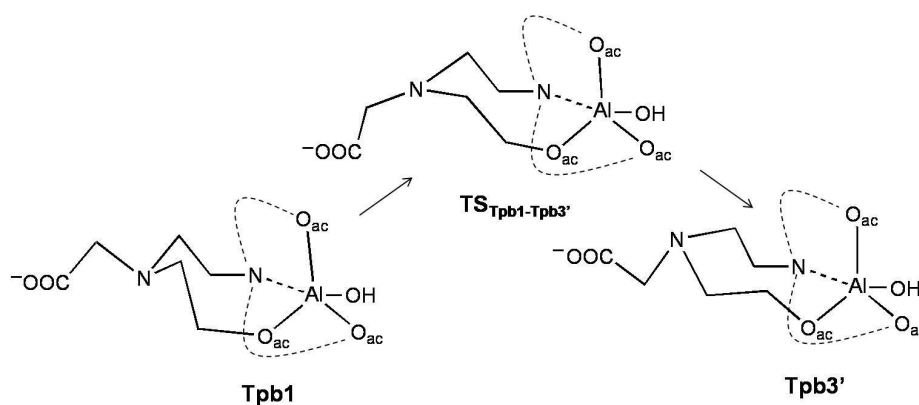
18. ábra Az $[Al(EDTA)(OH)]^{2-}$ axiális és ekvatoriális karjainak disszociációja. A kezdeti telített forma mellett a disszociációk átmeneti állapotainak optimált szerkezetei és energiái, illetve a disszociációt követő intermedierek sematikus szerkezetei láthatók.

A kétféle oktaéderez formából is megvalósulhat az etilénsoport inverziója. A két invertált forma (**Oh2** és **Oh4**) szintén egy trigonális-bipiramisos (**Tbp4**) szerkezeten át alakulhat egymásba. Ezen túlmenően további két trigonális-bipiramisos forma lehetséges. A **Tbp1-Tbp2** átalakulás az acetát kar deformációját (hasonlatosan az $[AlH(EDTA)]$ komplexhez), míg a **Tbp2-Tbp3** az etilénsoport inverzióját jelöli. A **Tbp1-Tbp4** és a **Tbp3-Tbp4** átalakulások szterikus okok miatt nem valósulnak

meg. Mind a nyolc előzőekben említett szerkezetnek van tükörképi párja. Ezekhez a **Tbp1** szerkezetből kiindulva lehet eljutni a fémiontól eltávolodott nitrogénatom inverzióján keresztül, melynek sémája a 20. ábrán látható. Ennek eredményeképp a **Tbp3'** formát kapjuk meg, amely a **Tbp3** enantiomer párja, s melyből a továbbiakban a tükörképi szerkezetek összes, az előzőekben tárgyalt átalakulása értelemszerűen adódik.



19. ábra Az $[Al(EDTA)(OH)]^{2-}$ komplex oktaéderez és trigonális bipiramisos disszociált formáinak sémája. Bekeretezve látható a **Tpb2** forma torzult szerkezete „felülnézetből”.



20. ábra A trigonális bipiramisos formájú $[Al(EDTA)(OH)]^{2-}$ komplex nitrogén-inverziójának sémája.

A 1. és 2. táblázatból jól látható, hogy sem az intermedierek, sem az átmeneti állapotok közt nincs kiemelkedően magas energiaállapot illetve energiagát, ami arra utal, hogy a számított szerkezetek egymással dinamikus egyensúlyban vannak, azaz egymás mellett létezhetnek és egymásba átalakulhatnak.

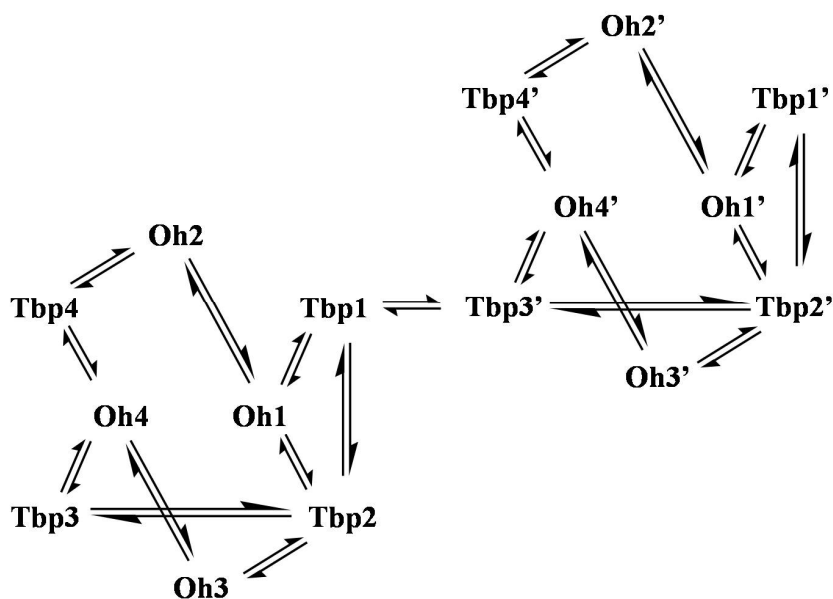
1. táblázat Az $[Al(EDTA)(OH)]^{2-}$ komplex oktaéderes és trigonális bipiramisos formáinak számolt energiaértékei.

forma	in vacuo (kJ/mol)	PCM (kJ/mol)
Oh1	0	0
Oh2	18,0	18,3
Oh3	19,0	18,6
Oh4	16,2	17,0
Tbp1	31,6	82,8
Tbp2	42,5	91,6
Tbp3	35,8	91,5
Tbp4	29,2	79,3

2. táblázat Az $[Al(EDTA)(OH)]^{2-}$ oktaéderes és trigonális bipiramisos formái között történő átalakulások aktiválási energiái.

TS forma	átrendeződés	in vacuo (kJ/mol)	PCM (kJ/mol)
Oh1-2	etilén inverzió	52,1	49,3
Oh3-4	etilén inverzió	65,5	59,6
Tbp2-3	etilén inverzió	55,5	105,4
Oh2-Tbp1	d(Al-N) disszociáció	43,4	82,6
Oh3-Tbp4	d(Al-N) disszociáció	62,3	83,3
Oh4-Tbp3	d(Al-N) disszociáció	63,3	75,0
Oh3-Tbp2	d(Al-N) disszociáció	64,4	93,6
Oh1-Tbp6	d(Al-N) disszociáció	71,1	114,9
Oh1-Tbp8	d(Al-N) disszociáció	48,5	81,1
Tbp1-2	acetát deformáció	48,2	96,6
Tbp1-3'	nitrogén inverzió	56,8	93,6

A folyamatok összegzése az 21. ábrán látható. Feltehetően a **Tbp2** és a **Tbp4** formák is átalakulhatnak egymásba nitrogén-inverzión keresztül.



21. ábra Az $[Al(EDTA)(OH)]^{2-}$ komplexek között lévő cserefolyamatok összegzése.

4.1.2. Az alumínium(III)-glifozát komplexek szerkezeti és dinamikai vizsgálata

Az Al^{3+} és a glifozát között már erősen savas tartományban ($pH \approx 1,5$) megindul a komplexképződés. A különböző fém-ligandum arány esetén végzett potenciometriás titrálások és a párhuzamosan felvett jelgazdag ^{31}P és az ^{27}Al NMR spektrumok (amiket a szabad ligandum és Al^{3+} koncentrációjának követésére lehetett egyértelműen használni) egyaránt bizonyítják a monomer ML és ML_2 és a dimer M_2L_2 komplexek jelenlétét [129]. További finomítást tett lehetővé (a tömegspektrumok értékelése után) egy M_3L_4 részecske feltételezése, az így származtatott modell a 3. táblázatban látható.

3. táblázat. A potenciometriás titrálásokról és NMR mérésekből származtatott modell az Al^{3+} - PMG rendszerben.

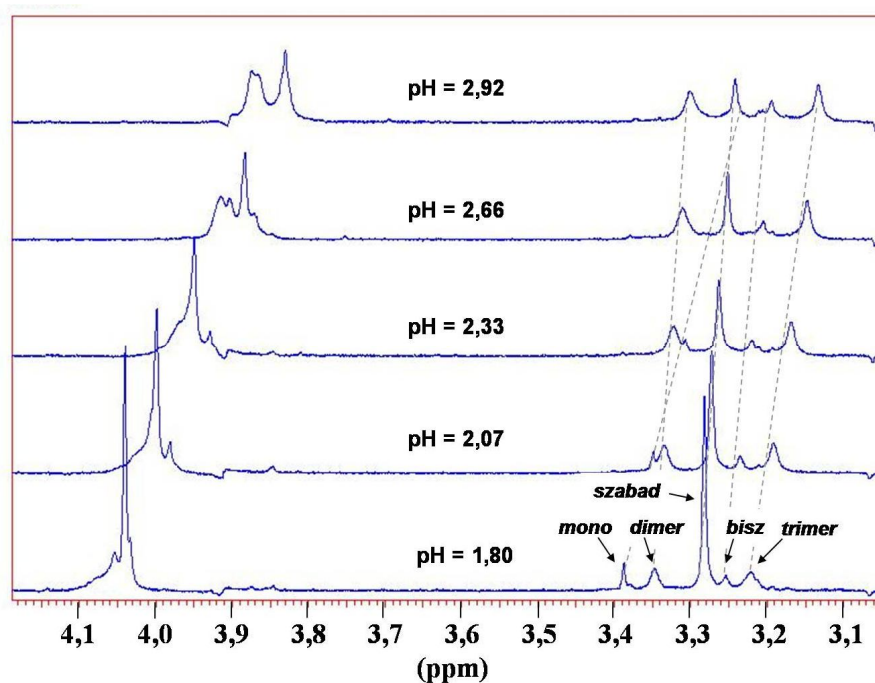
reakció	összetétel	$\log_{10}b$
$Al^{3+} + H_3L \rightleftharpoons AlH_2L^{2+} + H^+$	-1, 1, 1	$0,49 \pm 0,01$
$Al^{3+} + 2H_3L \rightleftharpoons AlH_3L_2 + 3H^+$	-3, 1, 2	$-1,92 \pm 0,03$
$Al^{3+} + 2H_3L \rightleftharpoons AlH_2L_2^- + 4H^+$	-4, 1, 2	$-5,53 \pm 0,09$
$Al^{3+} + 2H_3L \rightleftharpoons AlHL_2^{2-} + 5H^+$	-5, 1, 2	$-9,89 \pm 0,12$
$3Al^{3+} + 4H_3L \rightleftharpoons Al_3H_5L_4^{2+} + 7H^+$	-7, 3, 4	$-0,70 \pm 0,06$
$2Al^{3+} + 2H_3L \rightleftharpoons Al_2HL_2^+ + 5H^+$	-5, 2, 2	$-4,45 \pm 0,03$

4.1.2.1. ^{31}P lecsatolt 1H NMR mérések

A jelgazdag ^{31}P NMR spektrumokban illetve a protonok foszforatommal való csatolása miatt szintén bonyolult, számos átfedést tartalmazó 1H NMR spektrumokban a jeleket nem lehetett egyértelműen hozzárendelni a különböző összetételű komplexekhez. A hozzárendelés tisztázására ^{31}P lecsatolt 1H NMR és ESI-MS méréseket végeztünk.

A jelek azonosítása a pH változtatásával sikerült. Igen szűk (~1,1) pH tartományban dolgoztunk, mégis jelentős kémiai eltolódás változást tapasztaltunk. A 22. ábrán látható spektrumok bal oldalán az acetát kar hidrogén jelei, míg a jobb oldalon a metilénfoszfonát csoport hidrogén jelei láthatóak [130-132]. Ez utóbbi jelcsoport kellően tagolt ahhoz, hogy az elkülönült jelekhez hozzá lehessen rendelni a megfelelő összetételű komplexeket a potenciometriás mérésekből számolt eloszlás diagramok segítségével. A PMG ligandum jelintenzitása jelentősen csökken, ezzel szemben a komplexek jelei kismértékben növekednek. Az izomerek lehetséges számáról azonban ekkor sem kaptunk érdemi információt.

Al^{3+} -, Tl^{3+} - és Ln^{3+} -komplexek szerkezetének és dinamikájának tanulmányozása DFT és NMR módszerek alkalmazásával



22. ábra Az Al^{3+} - glifozát rendszer ^{31}P lecsatolt $400\text{ MHz } ^1H$ NMR spektrumai $25\text{ }^\circ\text{C}$ -on a pH függvényében.

4.1.2.2. ESI-MS mérések

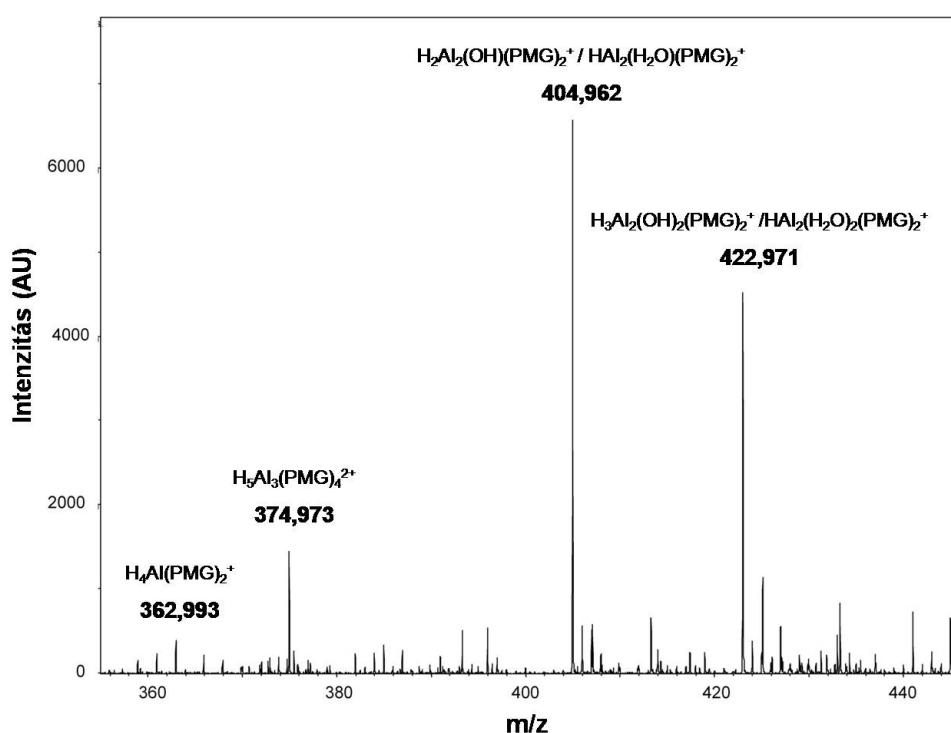
A korábbi vizsgálatokhoz képest [129] az ESI-MS mérések szolgáltatták a legnagyobb előrelépést. Ezek alapján egy újabb többmagvú komplexet azonosítottunk, nevezetesen az $Al_3H_5L_2^{2+}$ trimer komplexet.

A 23. ábrán látható tömegspektrum $m/z = 422,971$ és $404,962$ csúcsai az $Al_2HL_2(H_2O)_2^+$ és az $Al_2HL_2(H_2O)^+$ összetételű dimer komplexekhez tartoznak. Ez utóbbi csúcs egy vízmolekula elvesztésével magyarázható, mely gyakori jelenség komplexek tömegspektroszkópiás vizsgálata esetén [133,134].

Ezek alapján a dimer vegyületek összetételüket illetően egyaránt lehetnek $Al_2H_3L_2(OH)_2^+$ vagy $Al_2H_2L_2(OH)^+$ formák is, mivel a hidroxidok jelenlétét potenciometriás titrálásokkal nem tudjuk bizonyítani vagy

elvetni, hiszen a koordinált víz és a ligandum deprotonálódását ezzel a módszerrel nem lehet megkülönböztetni.

Az Al^{3+} ionnak számos hidroxohidas dimer vegyülete ismert [135-137]. Az $m/z = 374,973$ -nál levő csúcs az $Al_3H_5L_2^{2+}$ trimer komplexhez ($M=750,946g/mol$) tartozik, míg az $m/z = 362,993$ csúcs az $AlH_4L_2^+$ összetételű bisz komplexhez.



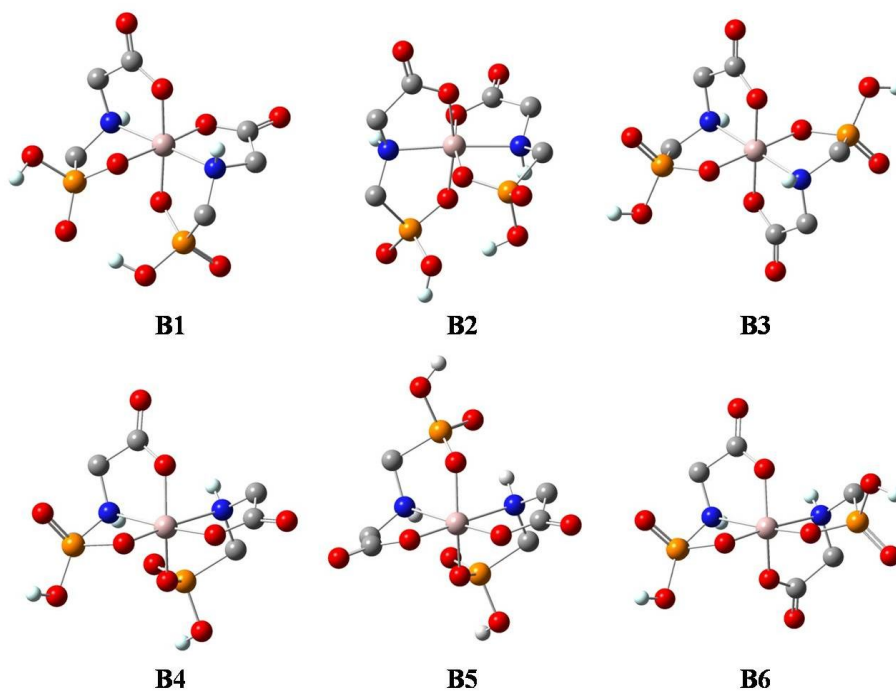
23. ábra Az Al^{3+} - glifozát rendszer ESI-MS spektruma. A minta $[Al^{3+}]_{tot} = [PMG]_{tot} = 60 mM$ mellett készült, a $pH = 2,3$.

4.1.2.3. DFT számítások az ML_2 komplex szerkezetének felderítésére

A jelekben igen gazdag NMR spektrumok számos izomer egyidejű jelenlétére utalnak, azonban azok szerkezetéről nem tudunk érdemi

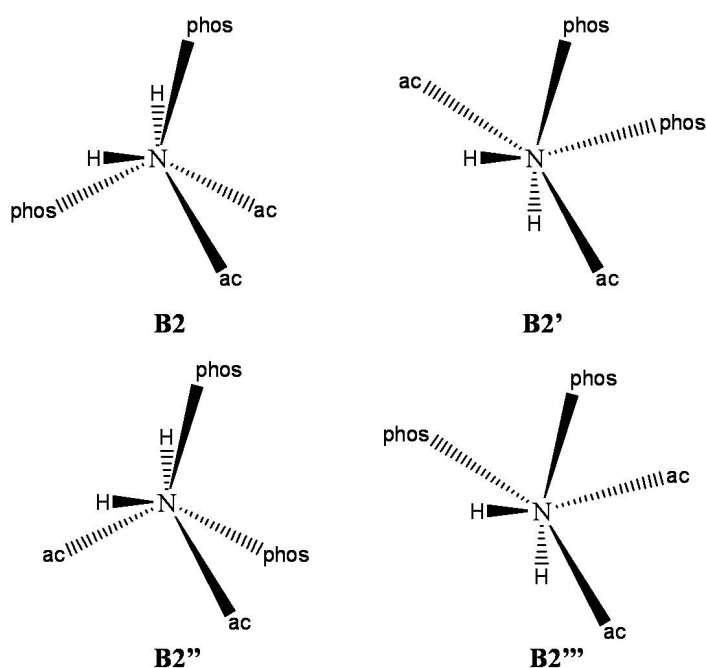
információt adni. A feltételezett formák relatív energiáit DFT módszerrel számítottuk ki és vontuk le azokból következtetéseinket.

Az AlH₂L₂⁻ monomer esetén hat olyan izomer van (24. ábra), melyekben négy öttagú kelátgyűrű található, és ahol a PMG háromfogú ligandumként koordinálódik az alumínium(III)-hoz az acetát és a foszfonát csoportok egy-egy oxigénatomján, illetve a nitrogén atomon keresztül. A két foszfonát csoport egy-egy nem koordinált oxigénatomja protonált. A ligandum két kelátgyűrűjének egymáshoz viszonyított helyzetét a –O_{ac}–Al³⁺–O_{phos}– kötésszöggel tudjuk jellemezni, amely ~110° a *mer* és ~180° a *fac* izomerek esetén. A két nitrogén donoratom illetve a foszfonát (ezzel összhangban az acetát is) csoportok helyzete lehet *cisz* vagy *transz* helyzetű. Emellett tovább bonyolítja a helyzetet, hogy a nitrogén atom királis, s ennek következtében a *mer* izomer (**B2**) négy lehetséges módoszata fordulhat elő. Ha a szerkezeteket a d_{N–Al–N} kötések mentén vizsgáljuk, akkor látható az eltérő szerkezetek konfigurációja (25. ábra).



24. ábra Az ML₂ összetételű bisz komplexek lehetséges szerkezetei.

Ezen felül az összes előbb említett izomer mindegyikének lehet enantiomer párja is. Ha a nitrogén kiralitásából származó izomériát és az enantiomereket nem vesszük figyelembe, akkor összesen valóban hatféle izomert különböztethetünk meg.



25. ábra Az ML_2 összetételű bisz komplex **B2** izomerizációjának sémája.

A lehetséges izomerek energiáit összevetve (4. táblázat) látható, hogy a **B1** és **B2** formák a legkedvezőbbek energetikailag mind gázfázisban, mind a PCM számításokat követően. Továbbá látható az is, hogy a **B3-B6** formák energiái „oldatban” még szűkebb tartományba esnek. Ezek alapján a megállapítható, hogy ezen összetételnél a **B1** és **B2** szerkezetek fordulhatnak elő leginkább, azonban a többi forma jelenléte sem vethető el egyértelműen.

4. táblázat Az ML_2 összetételű bisz komplexek relatív energiái.

ΔG (kJ/mol)	NN <i>transz</i>		NN <i>cisz</i>		
	$-PO_3^{4-}$ <i>cisz</i>	$-PO_3^{4-}$ <i>transz</i>	$-PO_3^{4-}$ <i>cisz</i>	$-PO_3^{4-}$ <i>transz</i>	
				$-PO_3^{4-}$ <i>ax.</i>	$-PO_3^{4-}$ <i>ekv.</i>
<i>facial</i>	B1	B3	B4	B5	B6
in vacuo	+0,4	+33,1	+16,5	+5,8	+32,0
PCM	0,0	+15,2	+17,8	+20,3	+16,7
<i>meridial</i>	B2	nem lehetséges			
in vacuo	0,0	—	—	—	—
PCM	+4,5	—	—	—	—

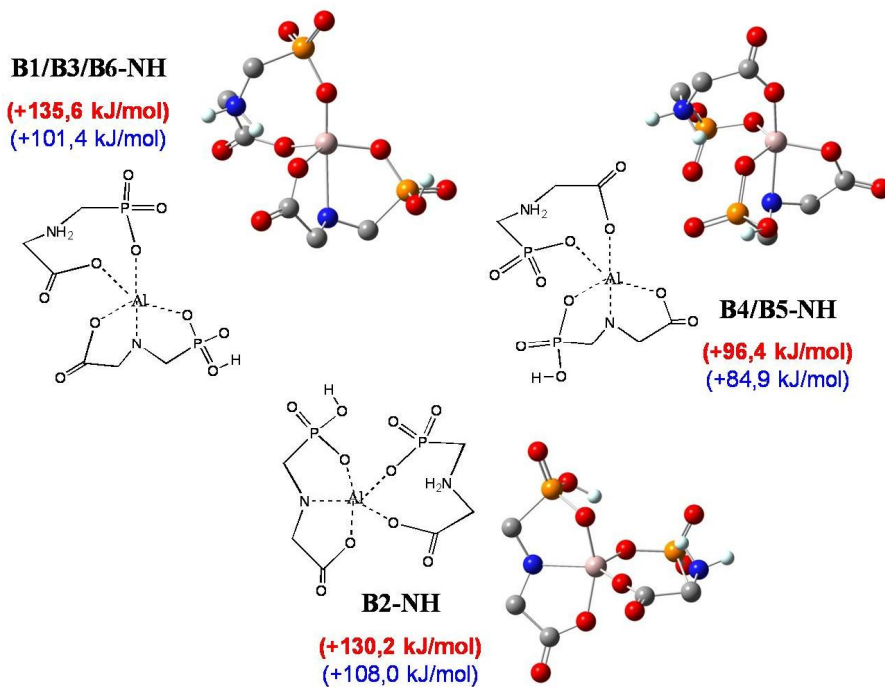
Ahhoz, hogy az izomerek egyidejűleg jelen legyenek az oldatban, és az NMR spektrum mutassa is jelenlétüket, két feltételnek kell teljesülnie. Az első feltétel - miszerint kellően kis energiatartományba kell esnie a különböző formáknak - teljesül, amint az a fent említett összevetésből kiderül. A második feltétel pedig az izomerek közti átalakulás aktiválási energiájára vonatkozik, amely értelmében ennek olyan megfelelően nagy értéknek kell lennie, hogy a ^{31}P NMR időskálán a folyamat a „lassú csere” tartományába essen. Ugyanez a folyamat persze a 1H NMR időskálán a „gyors csere” eset lehet, lévén a kémiai eltolódáskülönbség ezen a magon mérve sokkal kisebb.

Ezek a formák kétféle módon alakulhatnak egymásba: a nitrogénatom protonálódásával kialakuló kilenctagú makrokelátos formán keresztül, vagy az acetát kar protonálódását követő disszociációjával létrejött szerkezetek belső átrendeződésével. Mindegyik izomer protonálódhat az acetát kar oxigénjén illetve a nitrogén atomon is, de a töltésmegmaradás értelmében (a komplex össztöltését figyelembe véve) a

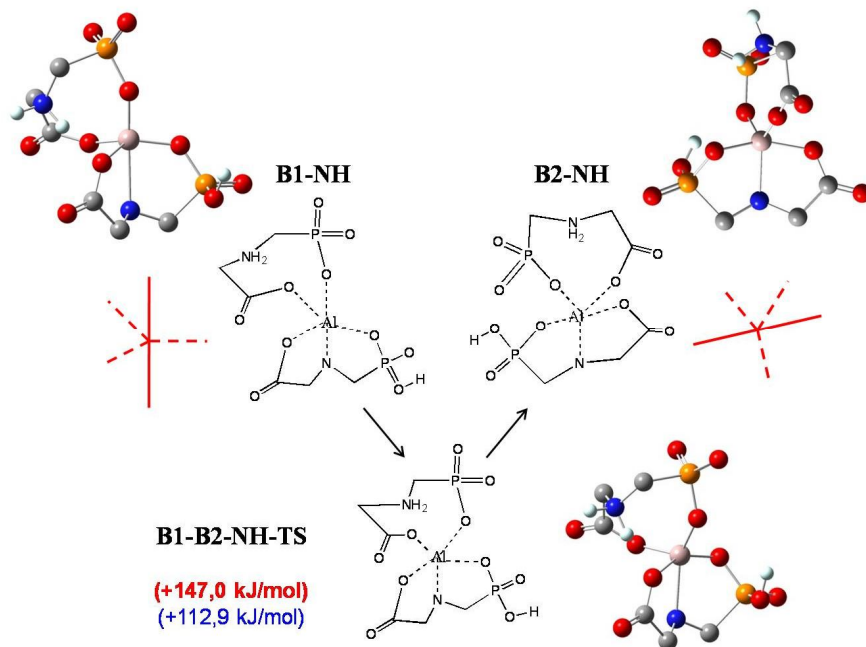
foszfonát csoportok ezzel egyidőben deprotonálódnak. Energetikai okok miatt annak valószínűsége igen csekély, hogy mindkét foszfonát csoporton lévő proton „átkerüljön” az acetát oxigénre vagy a nitrogénre. A nitrogén protonálódásával az Al–N kötés felszakad és kialakul egy energetikailag kedvezőtlen állapot, ahol az Al^{3+} koordinációs száma $N=5$, és egy kilenctagú kelátgyűrű jön létre, melynek térszerkezete torzult trigonális-bipiramis (26. ábra). Tulajdonképpen itt is egy "zwitter-ion" alakul ki, ahol a parciálisan negatív töltésű acetát és foszfonát oxigének mellett a parciálisan pozitív $-\text{NH}_2^+$ egység is megjelenik. Gázfázisú számítások esetén ezek igen kedvezőtlen állapotok, amit jól mutat, hogy a disszociált $-\text{NH}_2^+$ egységről az egyik proton átlép - amennyiben az sztérikusan közel kerül hozzá - egy teljesen deprotonált (egyik oxigénatomján sem protonált) foszfonátcsoportha (**B2**, **B4** és **B5** esetében). Ha egy acetátcsoport vagy az egyik oxigénjén protonált foszfonátcsoport van a környezetében, akkor hidrogén-kötést létesít azzal (**B1**, **B3**, és **B6**), de nem valósul meg a protontranszfer, mivel a $-\text{COO}^-$ és a $-\text{PO}_3\text{H}^-$ csoportokon nem elég nagy az elektronsűrűség. Ez egyben a gázfázisú számítások korlátait is jól példázza, hiszen oldatban feltehetően olyan formák lehetnek jelen, ahol az $-\text{NH}_2^+$ csoport egyik protonja hidrogénhidat képez a foszfonátcsoport egyik oxigénatomjával, de a protonátmenet nem valósul meg.

A makrokelátos szerkezetek alaposabb tanulmányozásával látható, hogy a trigonális bipiramis formák tengelyei eltérőek. A **B1-NH**, **B3-NH** és **B6-NH** szerkezetekben $\text{C}_{\text{phos}}-\text{Al}-\text{N}$ tengely, a **B2-NH** formában $\text{C}_{\text{phos}}-\text{Al}-\text{C}_{\text{ac}}$, míg a **B4-NH** és **B5-NH** esetében $\text{C}_{\text{ac}}-\text{Al}-\text{N}$ tengely alakul ki. Ezek a formák energetikailag nem kedvező állapotok (26. ábra), azonban rendkívül könnyen egymásba alakulhatnak, példaként tüntettük fel a **B1-NH** és **B2-NH** közti átalakulást (27. ábra).

Al^{3+} -, Tl^{3+} - és Ln^{3+} -komplexek szerkezetének és dinamikájának tanulmányozása DFT és NMR módszerek alkalmazásával

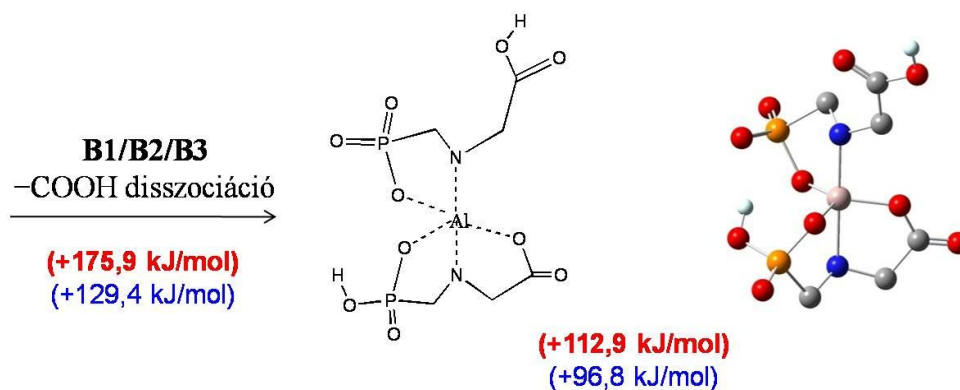


26. ábra Az ML_2 komplexekből származtatott makrokelátos szerkezetek.



27. ábra Az ML_2 makrokelátos formák egymásba alakulásának mechanizmusa.

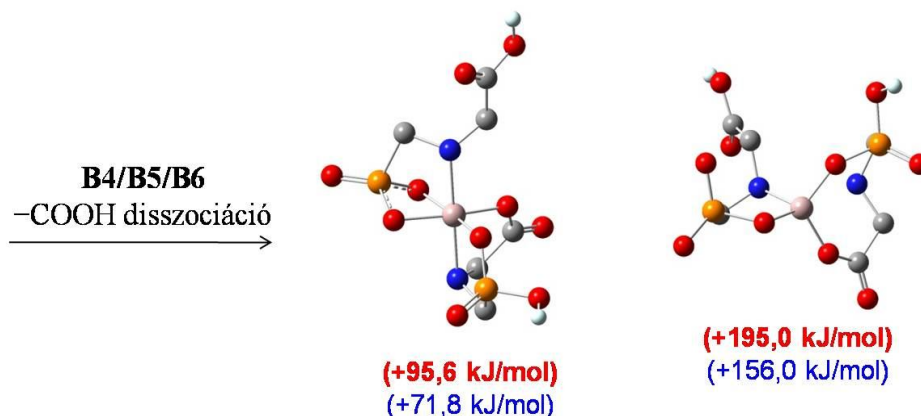
Az acetát kar protonálódásával általában igen kedvezőtlen energetikai állapotba kerülnek a különböző izomerek. A **B2** forma ennek ellenpéldája, mivel a protonált acetát kar spontán folyamatban disszociál. Ugyanezen formához illetve ennek enantiomer párjához juthatunk el a **B1** és **B3** formákból egy meglehetősen magas energiagáton keresztül (28. ábra). A végállapot nem kiemelkedően magas energiaállapot, azonban a **B1-B2** és **B1-B3** átalakulásokra valószínűbb feltételezni a nitrogénatom protonálódását követő makrokeláton keresztüli lehetőséget, mivel azon folyamatok energiagátja kisebb.



28. ábra A **B1**, **B2** és **B3** formákból -COOH csoport disszociációját követően származtatott szerkezet.

A **B4** forma axiális acetát karjának illetve a **B6** forma acetát karjainak disszociációja egy igen nagy energiaállapotú, meglehetősen torzult tetraédes formát eredményezett, ezért ezen átalakulási módtól eltekinthetünk. A **B4** ekvatoriális acetát kar és a **B5** esetekben pedig egy oktaédes geometriát kaptunk, ahol a foszfonátcsoport kétfogú ligandumként viselkedik, ezzel stabilizálva a szerkezetet (29. ábra) és meggátolva a belső átalakulást.

Al^{3+} -, Tl^{3+} - és Ln^{3+} -komplexek szerkezetének és dinamikájának tanulmányozása DFT és NMR módszerek alkalmazásával



29. ábra A **B4**, **B5** és **B6** formákból -COOH csoport disszociációját követően származtatott szerkezetek.

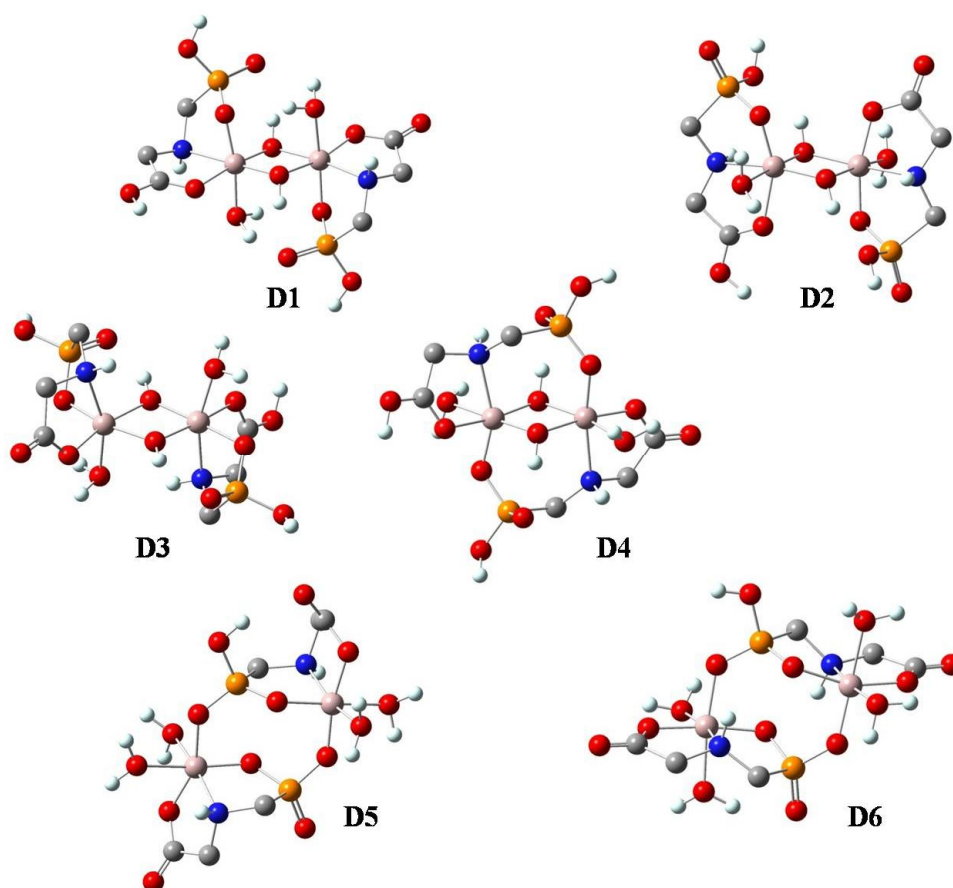
A **B2** izomerek nitrogén atomjainak inverziója csak a makrokelát formán át valósulhat meg. A makrokelátos forma amin csoportjának deprotonálódása, a nitrogén atom koordinációja azonban kétféleképpen valósulhat meg attól függően, hogy melyik protont adja le. Ha az eredetileg nitrogéneken lévő proton távozik, akkor a konfiguráció megváltozik, hiszen a nitrogénatom nemkötő elektron párjának relatív helyzete is megváltozik.

4.1.2.4. . DFT számítások az M_2L_2 komplex szerkezetének felderítésére

A bisz komplexek esetében látható volt, milyen sok lehetőség adódik izomerek képződésére, ha három különböző kötőhelye van egy ligandumnak. A dimer komplexeknél az izomerek száma még ennél is jóval nagyobb. Két alapvetően eltérő csoportot tudunk megkülönböztetni, az $Al_2H_3L_2(OH)_2(H_2O)_2^+$ összetételű hidroxó-hidas és az $Al_2HL_2(H_2O)_4^+$ összegképlettel megadható foszfonát-hidas szerkezeteket. A foszfonát csoportokon keresztüli dimerizáció esetén az izomerek száma nem jelentős, mivel csak *fac* és *mer* izomériáról beszélhetünk. A hidroxó-hidas szerkezetekben ugyanúgy jelen van a foszfonát- és acetátcsoportok *fac-mer* izomériája, míg a nitrogénatomok térbeli elrendeződését az $Al_2(OH)_2$

egység síkjához viszonyíthatjuk, amit egy kvázi „*cisz-transz*” izomériának nevezhetünk. Ezen elrendeződések mellett a nitrogének *axiális* vagy *ekvatoriális* relatív pozíciója szerint is megkülönböztethetjük az izomereket. Amennyiben a nitrogén axiális helyzetű, akkor lehetőség nyílik arra is, hogy a glifozát foszfonátcsoportja a másik Al^{3+} ionhoz koordinálódjon.

A fent említett lehetőségek közül nem vizsgáltunk meg minden esetet, csupán a legnagyobb szimmetriával rendelkezőket. Hat olyan izomert találtunk, amelyek relatív energia értékeik alapján valószínűleg jelen lehetnek oldatban (30. ábra).



30. ábra Az M_2L_2 összetételű dimer komplexek lehetséges izomer szerkezetei.

A bisz komplexekhez hasonlóan a PCM modellel az energiaértékek közel kerülnek egymáshoz, azonban a gázfázisban legstabilabb hidroxohidas *fac* forma (**D1**) helyett „oldatban” a *mer* elrendezésű foszfonáthidas (**D6**) szerkezet adódott a legkedvezőbb energiaállapotnak (5. táblázat).

Az eredmények alapján igazolható a ³¹P NMR mérések jel-gazdag spektrumaiból feltételezett számos izomer jelenléte mind az ML₂, mind az M₂L₂ összetételek esetében. A számítások szerint a szerkezetek relatív energiái kellően szűk tartományba esnek, illetve a köztük lévő átalakulások aktiválási energiái megfelelően nagyok mindehhez.

5. táblázat Az M₂L₂ összetételű dimer komplexek relatív energiái.

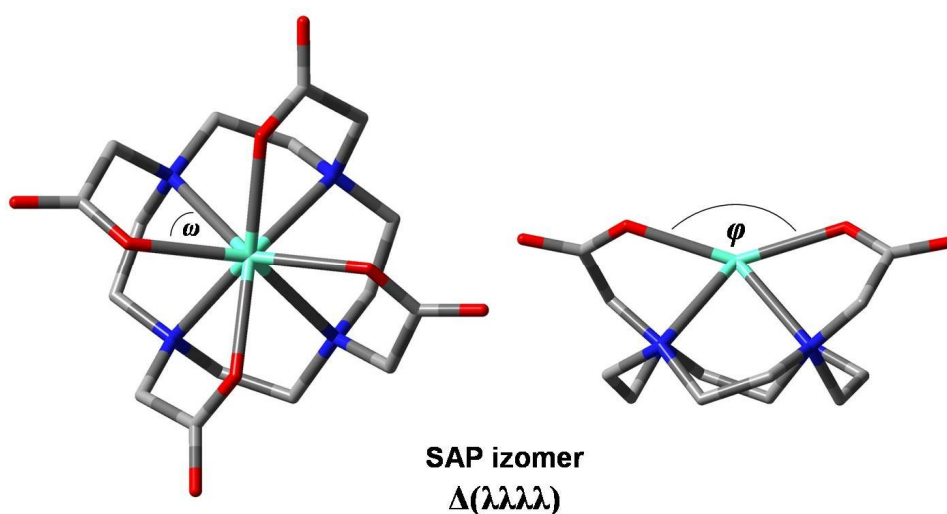
ΔG (kJ/mol)	hidroxó-hidas		foszfonát- -hidas
	NN <i>ekvatoriális</i>	NN <i>axiális</i>	
<i>facial</i>	D1	D3	D5
in vacuo	0,0	+30,4	+45,6
PCM	+15,0	+23,4	+15,6
<i>meridial</i>	D2	D4	D6
in vacuo	+60,0	+23,2	+26,6
PCM	+12,7	+10,2	0,0

4.2. Lantanoida(III)komplexek szerkezeti és dinamikai vizsgálata

Néhány kiválasztott lantanoida(III)-makrociklusos vegyület izomerarányát és a két izomer között levő átalakulásokat tanulmányoztuk. Emellett megvizsgáltuk, hogy van-e koordinált víz molekula a különböző komplexek egyes izomereiben és összevetettük eredményeinket a kísérleti tapasztalatokkal.

A használt elméleti módszer kalibrálásához meglehetősen sok röntgenszerkezet állt rendelkezésünkre. A kötéstávolságok és kötésszögek mellett ezen komplexeket az ún. csavarodási szöggel [138], és az ún. O–Ln–O nyitási szöggel jellemezhetjük leginkább. Előbbi - $[Ln(DOTA)]^-$ komplexek esetén - a tetraaza-gyűrű négy nitrogénatomja és a négy acetát kar koordinálódó oxigénatomjai által képzett sík (Q_N és Q_O) közötti elfordulás mértékét, míg az utóbbi a fémionnak a ligandum képezte kalitkában való helyzetét adja meg (31. ábra). A számítások visszaadják az irodalomból ismert értékeket, miszerint a SAP izomernek $\sim 40^\circ$, míg a TSAP izomernek $\sim -30^\circ$ a csavarodási szöge.

A számított d_{Ln-O} kötéstávolságok szintén rendkívül jó egyezést mutatnak a kísérleti adatokkal, mindössze 1-2 % -os eltérést tapasztalva, míg a d_{Ln-N} távolságok 6-7%-kal hosszabbnak adódtak, mint a kristályszerkezetekben meghatározott értékek (6. táblázat).



31. ábra A Ln(III)-makrociklusos komplexek csavarodási és nyitási szöge.

Fontos kiemelni, hogy ez az összevetés várhatóan nem tökéletes, hiszen szilárd fázisú kísérletes eredmények és gázfázisú számítások között vonunk párhuzamot, miközben oldatban lejátszódó folyamatokról illetve

Al^{3+} -, Tl^{3+} - és Ln^{3+} -komplexek szerkezetének és dinamikájának tanulmányozása DFT és NMR módszerek alkalmazásával

oldatban jelenlevő szerkezetekről kívánunk információt nyerni. Ennek igazolására néhány esetben végeztünk geometriaoptimalást oldat fázisban is. A várakozásnak megfelelően a d_{Ln-N} kötéstávolságok jelentősen lecsökkentek, bár így is némileg hosszabbnak adódnak a kísérletileg mért értékeknél.

6. táblázat Az $[Eu(DOTA)]^-$ komplex néhány kísérleti és számított paraméterének összevetése vastagon szedve a „legjobb” egyezéseket.

	$[Eu(DOTA)(H_2O)]^-$	$[Eu(DOTA)(H_2O)]^-$	$[Eu(DOTA)(H_2O)]^-$
KÖTÉS	X-ray	DFT (in vacuo)	DFT (pcm)
Ln-O _w	2,483(3)	2,57	2,57
Ln-O ₁	2,371(2)	2,35	2,38
Ln-O ₂	2,373(2)	2,35	2,39
Ln-O ₃	2,380(2)	2,41	2,42
Ln-O ₄	2,390(2)	2,43	2,43
Ln-N ₁	2,660(2)	2,80	2,75
Ln-N ₂	2,664(2)	2,77	2,75
Ln-N ₃	2,677(2)	2,80	2,76
Ln-N ₄	2,704(2)	2,83	2,74
Q _N -Q _O		2,41	2,43
CSAVARODÁSI SZÖG			
ω	39,0	38,3	36,8
O-Ln-O SZÖG			
φ_1	144,13	149,9	144,8
φ_2	146,33	150,6	145,1

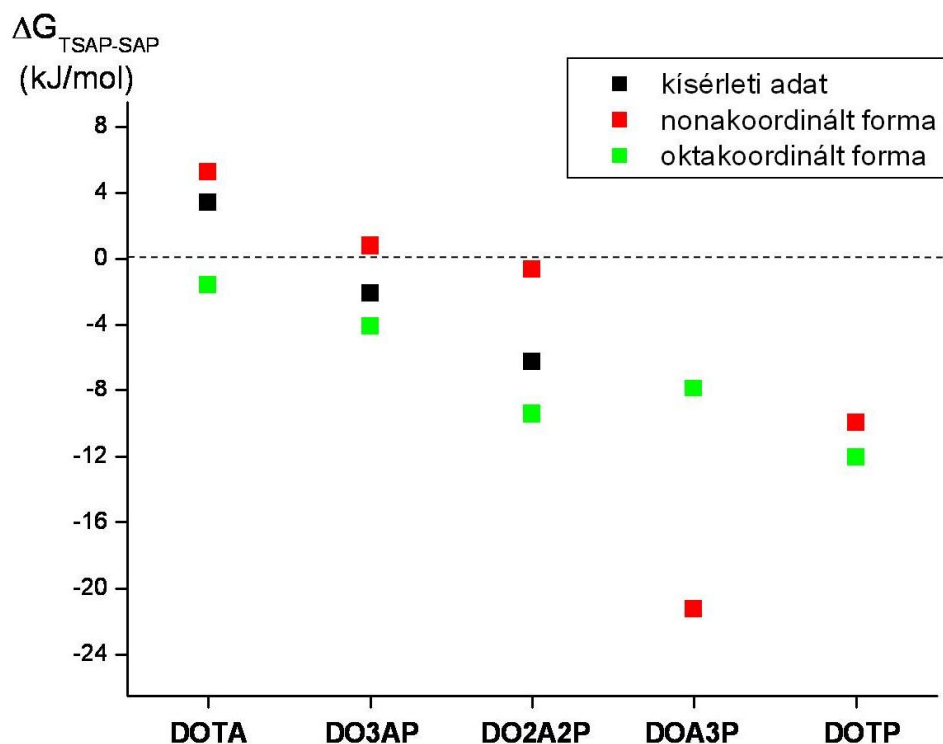
4.2.1. Eu^{3+} és Lu^{3+} komplexek izomerarányának vizsgálata

Először az európium(III) és a lutécium(III) DOTA, DO3AP, DO2A2P, DOA3P és DOTP makrociklusos ligandumokkal képzett komplexeinek izomerarányát vizsgáltuk meg. Számszerű kísérleti adattal

csak az első három ligandum esetében rendelkezünk [65,85,86], mivel a DOA3P és DOTP esetében az SAP izomer nem volt azonosítható.

4.2.1.1. Eu^{3+} komplexek izomerarányának vizsgálata

Az európium(III)komplexek izomerarányait két esetben is megvizsgáltuk. Elsőként az oktakoordinált komplexet, amelyekben nincs koordinált víz molekula, vagyis csak a ligandum donoratombjai koordinálódnak a nyolc lehetséges kötőhelyükön keresztül, nevezetesen a tetraaza-gyűrű négy nitrogén és az acetát- illetve metilénfoszfónát-csoportok egy-egy oxigénatomján keresztül. A számolt energiaadatok meglehetősen jó egyezést mutatnak a kísérlettel, hiszen a legnagyobb eltérés is mindössze 5 kJ/mol a kísérleti adatokhoz képest az $[\text{Eu}(\text{DOTA})]^-$ komplexnél (32. ábra).

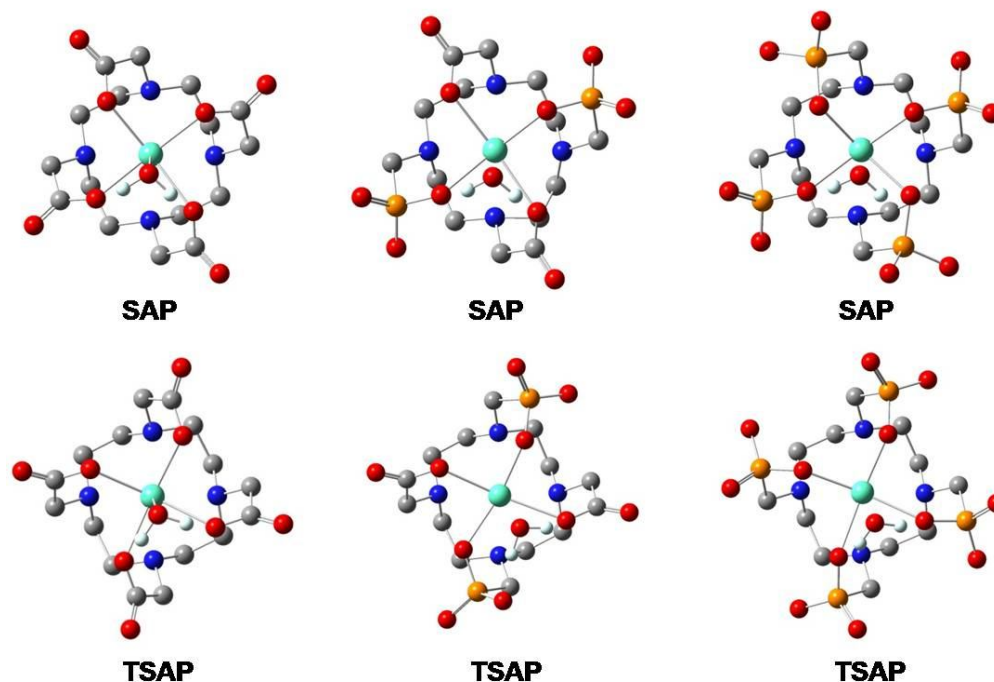


32. ábra Az európium(III)-makrociklusos komplexek relatív energia különbségei.

A belső koordinációs szférában koordinált víz szerepét vizsgálva látható, hogy a DOTA és DO3AP ligandumok esetében nincs nagy eltérés az oktakoordinált formák izomerarányához képest. Ez helyénvaló, hiszen kísérleti adatok szerint e két ligandum komplexeiben jelen van egy koordinált víz molekula is. Ezeket a továbbiakban nonakoordinált jelzővel illetem, a ligandum 8 és a víz 1 koordinált donoratomja után. Azonban a két vagy több foszfonátcsoportot tartalmazó ligandumoknál már nem fér el a belső szférában vízmolekula azok nagy térkitöltése és jelentős hidrofíl sajátsága miatt, így az oldószer molekula hidrogén hidat kialakítva rendezetten helyezkedik el a komplex körül. Az optimált szerkezeteket alaposabban szemügyre véve jelentős térbeli módosulást tapasztalhatunk az oldószer molekulákat illetően. A komplexeket „felülről”, a funkciós csoportok koordinált oxigénjei alkotta négyszög irányából tekintve az [Eu(DOTA)]⁻ és az [Eu(DO3AP)]²⁻ komplexnél a koordinált víz oxigénje részben átfedésben van az Eu³⁺ ionnal. Ezzel szemben a DO2A2P, DOA3P és DOTP ligandumokkal alkotott komplexeknél ez a térállás nem figyelhető meg, mivel a víz a hidrogénjeivel a foszfonátcsoportok oxigénjeihez kötődik hidrogén hidakkal. Az [Eu(DOTP)]⁵⁻ esetén a véletlennek tudható be, hogy a nonakoordinált izomerarány hasonló, mint az oktakoordinált esetben talált érték. Ennek igazolására néhány szerkezet látható „felülnézetből” a 33. ábrán.

A lantanoida(III)komplexek esetében általános kimondható, hogy az izomerek számolt relatív energia különbsége a PCM módszerrel közelítve sokkal kedvezőtlenebb eredményeket mutatnak a gázfázisú számításokhoz képest, ahol az eltérés 5-10 kJ/mol tartományba esik az irodalmi értékekkel összevetve. Ezért azokat számszerűleg csupán az enantiomerek közti átalakulás során említtem meg, ahol egy nagyságrenddel nagyobb energiakülönbségek adódnak. Ennek oka, hogy a PCM számítások a TSAP forma jelentős stabilizációját mutatják, szemben a SAP izomerrel, melynek

magyarázataként az izomerek eltérő dipólus momentum értékeit említi az irodalom [79].

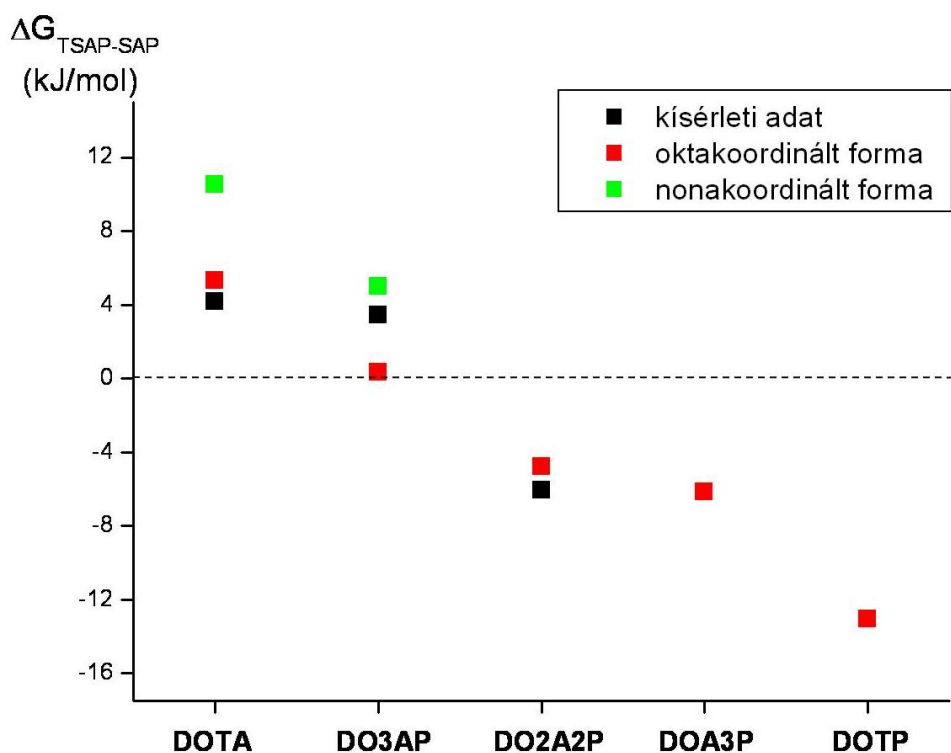


33. ábra Az európium(III) DOTA, DO2A2P és DOTP ligandumokkal alkotott komplex-izomereinek „felülnézete”.

4.2.1.2. Lu³⁺ komplexek izomerarányának vizsgálata

A lutécium(III)komplexek esetében (a fentiekben részletezett sztérikus okok miatt) csak a DOTA és DO3AP ligandumokra néztük meg a nonakoordinált lehetőséget. A Lu³⁺ kisebb ionmérete a sztérikus gátlást tovább erősíti, mivel a fémion mélyebben behatolhat a makrociklusos ligandum képezte „kalitkába”. A számítások igazolják a kisebb ionméret okozta kompaktabb komplex szerkezetet, a kisebb koordinált Lu–O kötéstávolságot, illetve a fémion pozíciójának a változását a négy nitrogén és a négy oxigénatom képezte sík (Q_N és Q_O) között, vagyis a $d(\text{Ln}^{3+}-\text{Q}_N)/d(\text{Ln}^{3+}-\text{Q}_O)$ arány csökkenését. A komplexek „felülnézete” mind a négy

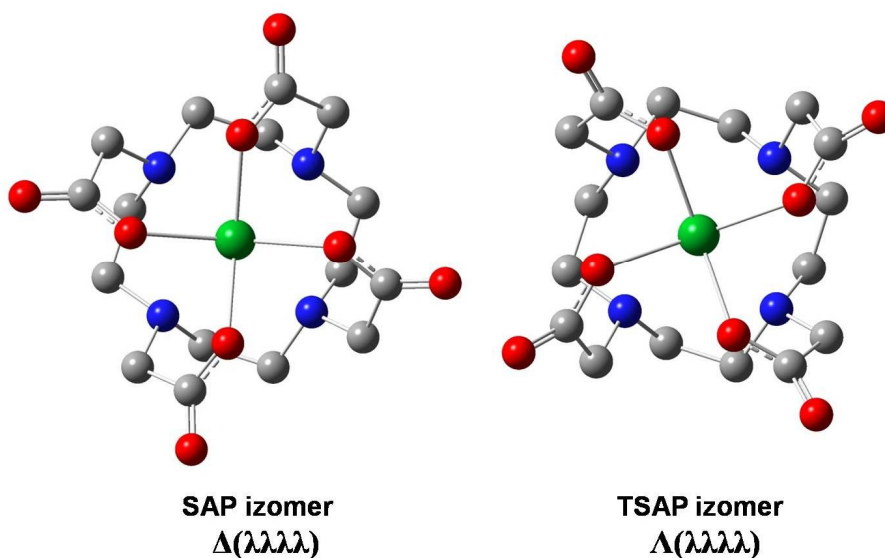
nonakordinált esetben nagyobb átfedést mutat a víz oxigénje és a fém között az eurórium(III) izomerekhez képest. A [Lu(DOTA)]⁻-nál teljesen „eltakarja” az oxigén a fémiont, ami egyértelműen a víz belső szférás jelenlétét igazolná, mégis az oktakoordinált komplexekre számított izomerarány adódik sokkal kedvezőbbnek (34. ábra). Ennek oka az lehet, hogy az acetátcsoportok kismértékű hidrofíl sajátsága miatt a víz molekula inkább a fémionhoz való koordinációt „választja” a gázfázisú számításoknál. Emiatt a számolt szerkezetben nem követhető nyomon azon kísérleti tapasztalat, miszerint a [Lu(DOTA)]⁻ TSAP izomerében nincs koordinált víz molekula. Ezt csupán a számított energiák arányának nagyobb eltérése jelzi a kísérleti eredményekhez képest.



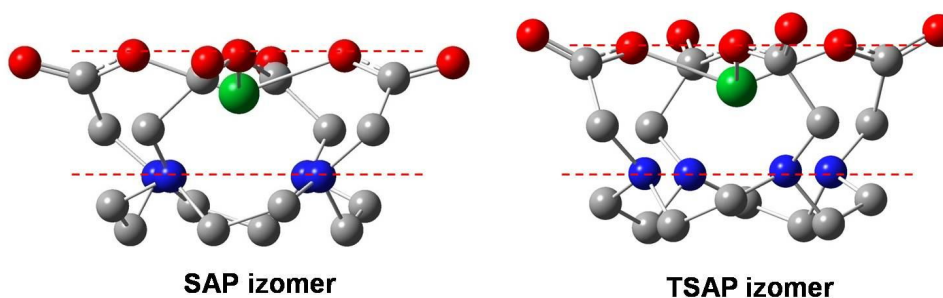
34. ábra A lutécium(III)-makrociklusos komplexek relatív energia különbségei.

4.2.2. A [Lu(DOTA)]⁻ komplex belső átalakulásának mechanizmusa

A [Lu(DOTA)]⁻ egy C₄ szimmetriájú komplex, ahol a tetraaza-gyűrű négy nitrogén atomja, illetve az acetát karok koordinált oxigénatomjai is egy-egy síkban helyezkednek el (35. ábra). Az optimált szerkezeteket „oldalirányból” nézve láthatóak az koordinált oxigén- és nitrogénatomok alkotta síkok (36. ábra).



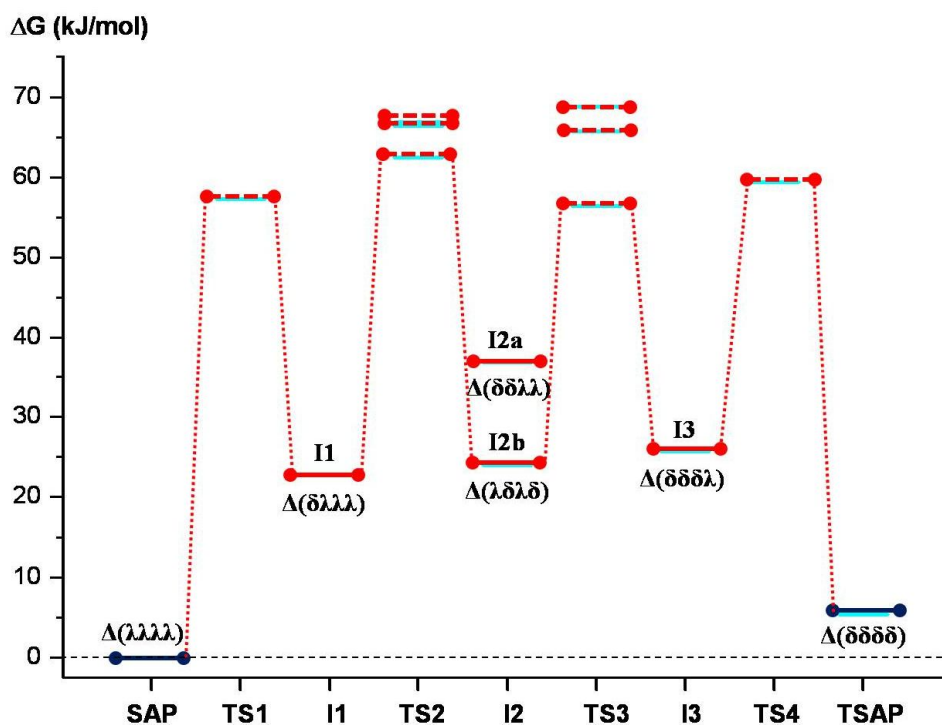
35. ábra A [Lu(DOTA)]⁻ komplex SAP és TSAP izomerei.



36. ábra A [Lu(DOTA)]⁻ komplex izomerjei „oldalnézetből”.

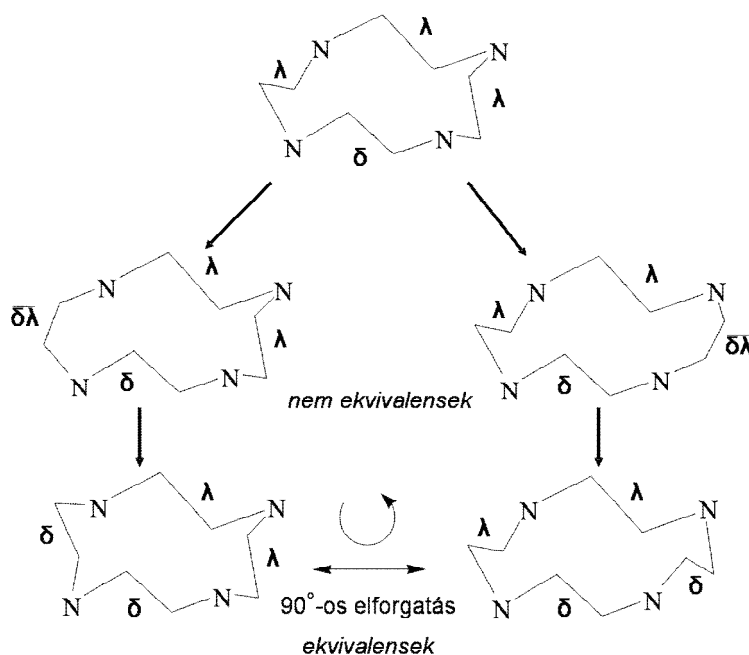
4.2.2.1. $\delta\delta\delta\delta \leftrightarrow \lambda\lambda\lambda\lambda$ izomeráció, a gyűrű inverzió

A tetraaza-gyűrű négy etilénsoportból épül fel, melyeket négy nitrogénatom köt össze. Az etilénsoportoknak kétféle konformációja lehetséges, melyeket δ és λ jelölésekkel különböztetünk meg. Ezek egymástól függetlenül csavarodhatnak, invertálódhatnak egymásba. Amennyiben mind a négy etilén átcavarodik, vagyis megvalósul a $\delta\delta\delta\delta \leftrightarrow \lambda\lambda\lambda\lambda$ izomeráció - miközben a karok változatlan hélicitással rendelkeznek - akkor jutunk el az SAP izomerből a TSAP izomerbe. Ehhez a négylépéses folyamathoz négy intermedier és hat átmeneti állapot rendelhető az alábbiakban ismertetett módon. A folyamat energiaprofilja gázfázisban a 37. ábrán látható. A PCM számításokat követően az aktiválási energiaértékek csupán kis mértékben változnak.



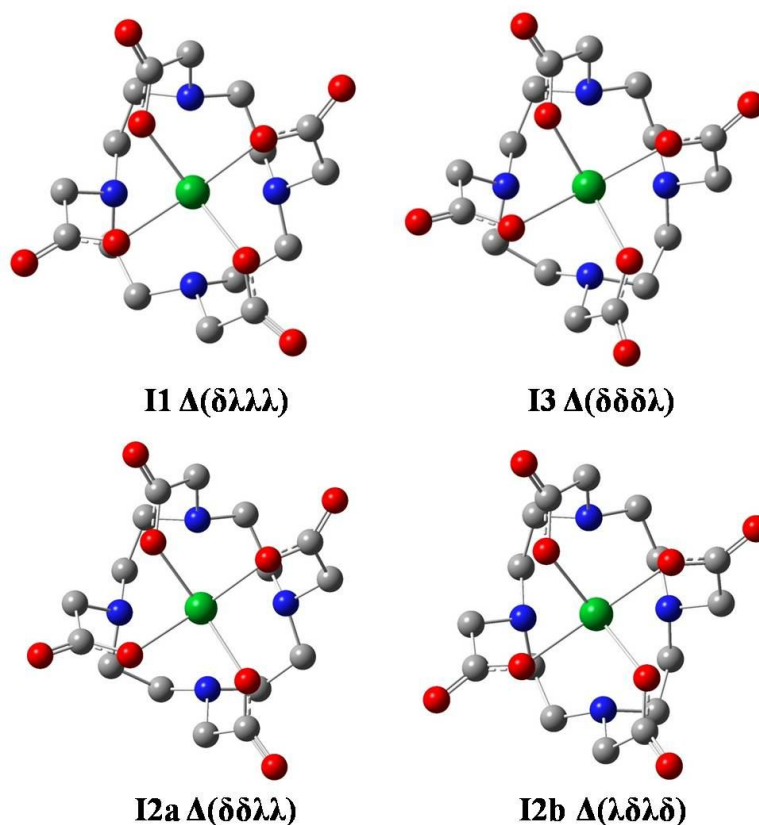
37. ábra A $[Lu(DOTA)]^-$ izomereinek gyűrű-inverzió keresztül történő átalakulásának energiaprofilja.

Az etilén csoportok ugyan kezdetben ekvivalensek, azonban az első etilén csoport invertálódását követően a másik három etilén különböző kémiai környezetbe kerül. A második lépésben a már átcsavarodott etilén csoporttal szemközti és a mellette lévő csoportok is invertálódhatnak. Bár a szomszédos csoportok inverziója ugyanazon szerkezetet eredményezi, az átmeneti állapotok mégis eltérőek, ezért van kétféle intermedier és három különböző átmeneti állapot a második inverziót követően. Ennek szemléltetése a 38. ábrán látható. A 3. és a 4. inverzió a másik izomer irányából hasonlóan levezethető, így az intermedierek és az átmeneti állapotok száma szimmetrikus a gyűrűinverzió egészét tekintve, de eltérő az energiák összevetésében. Ennek oka, hogy a karok hélicitása azonos a két izomerben, de csavarodási szögük eltérő.



38. ábra A [Lu(DOTA)]⁻ gyűrű-inverziójának sémája.

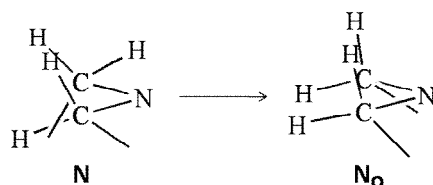
Az átalakulás több úton is végbemehet, azonban van egy energetikailag kedvezőbb út, melynek magyarázatát az intermedierek alaposabb tanulmányozásával adhatjuk meg. A négy köztes állapot szerkezetét vizsgálva látható, hogy három esetben a tetraaza-gyűrűk deformáltsága jelentősen eltér egymástól (39. ábra).



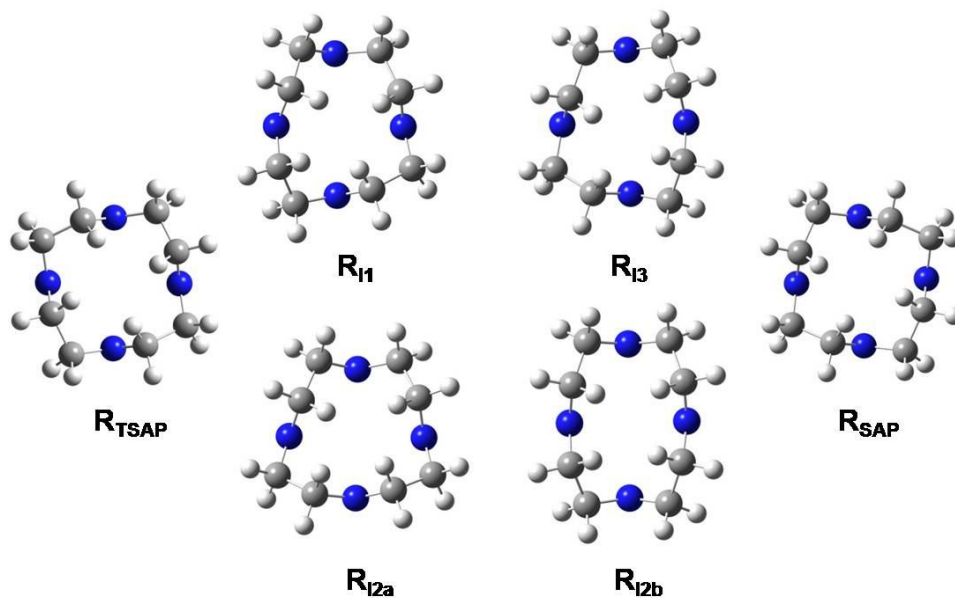
39. ábra A [Lu(DOTA)]⁻ gyűrű-inverziójának intermedierei.

Az **I2b** forma C₂ szimmetriával rendelkezik, szemben az **I2a** formával, ezért ennek a komplexnek a relatív energiája kedvezőbb. Az **I1** és **I3** szerkezetek még torzultabbak, mint az **I2a**, mégis az **I2b**-hez közeli a relatív energiájuk. Ez a tetraaza-gyűrűkön lévő hidrogénatomok térbeli helyzetéből származik, mivel az etilén csoportok inverziójával a

nitrogénatom melletti metilénsoportok hidrogénjei átfedésbe kerülnek (40. ábra), ami kedvezőtlenül befolyásolja a relatív energiák alakulását attól függően, hány ilyen átfedésben lévő hidrogénatom-pár van. Az intermedierek tetraaza-gyűrűit összehasonlítottuk a SAP és TSAP izomerek gyűrűivel. Míg a két stabilis izomerben a gyűrűn levő hidrogének nincsenek átfedésben (\mathbf{R}_{SAP} és \mathbf{R}_{TSAP}), addig az \mathbf{R}_{I1} és \mathbf{R}_{I3} esetében 1, az \mathbf{R}_{I2a} -nál 2, míg a \mathbf{R}_{I2b} -nél 4 ilyen pár van (41. ábra). Ezek alapján az $\mathbf{I2b}$ esetén jóval magasabb energia állapotot várnánk, de a C2 szimmetria kialakulásának köszönhetően a relatív energiaértéke valójában számottevően csökken.



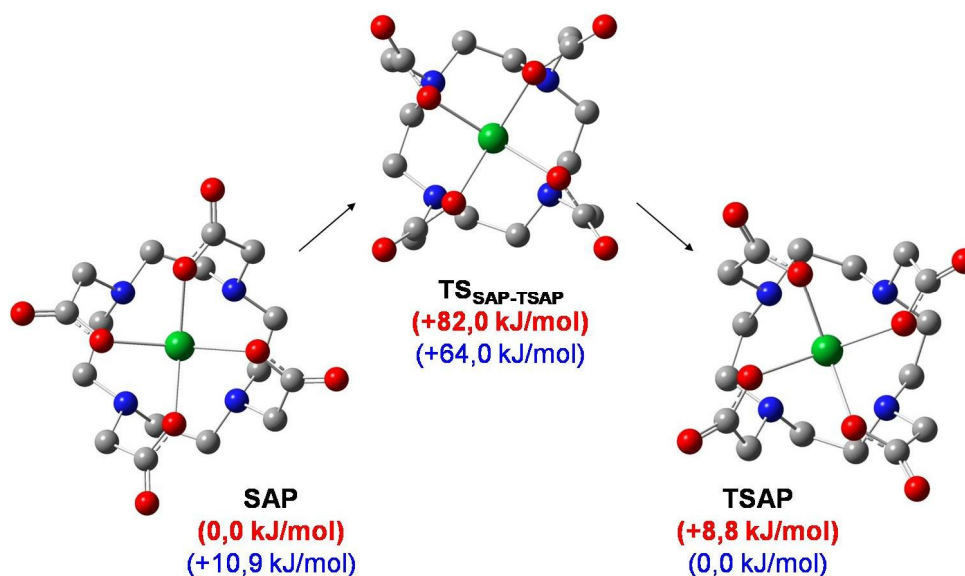
40. ábra Az etilén inverziót követően a metilén csoportok hidrogénatomjai átfedésbe kerülnek (\mathbf{N}_0).



41. ábra A $[\text{Lu}(\text{DOTA})]^-$ gyűrű-inverziójának intermediereinek tetraaza-gyűrűi.

4.2.2.2. $\Delta \leftrightarrow \Lambda$ izomeráció, a karok átrendeződése

A dolgozatban említésre kerülő összes átrendeződés közül a $[Lu(DOTA)]^-$ acetát karjainak átrendeződése a legegyszerűbb folyamat, ám a DFT számítások a fellépő konvergencia problémák miatt a leghosszasabbak közé tartoztak. Egyszerűsége abban rejlik, hogy a C4 szimmetriának megfelelően a négy acetát kar egyszerre csavarodik, azaz egy koncertikus folyamatban valósul meg a SAP \leftrightarrow TSAP izomerizáció. Ellentétben az $[Al(EDTA)]^-$ -val (lásd 17. ábra) az átrendeződés átmeneti állapota ugyanúgy C4 szimmetriával rendelkezik, mint a kiindulási vagy a végállapot (a SAP és TSAP izomerek). Az aktivált komplexben az acetát karok nem planárisak, emellett a komplexet szintén jellemezni lehet egy csavarodási szöggel, amely pozitív érték, vagyis a SAP izomerhez hasonlít (42. ábra).



42. ábra A $[Lu(DOTA)]^-$ kar-rotációjának mechanizmusa.

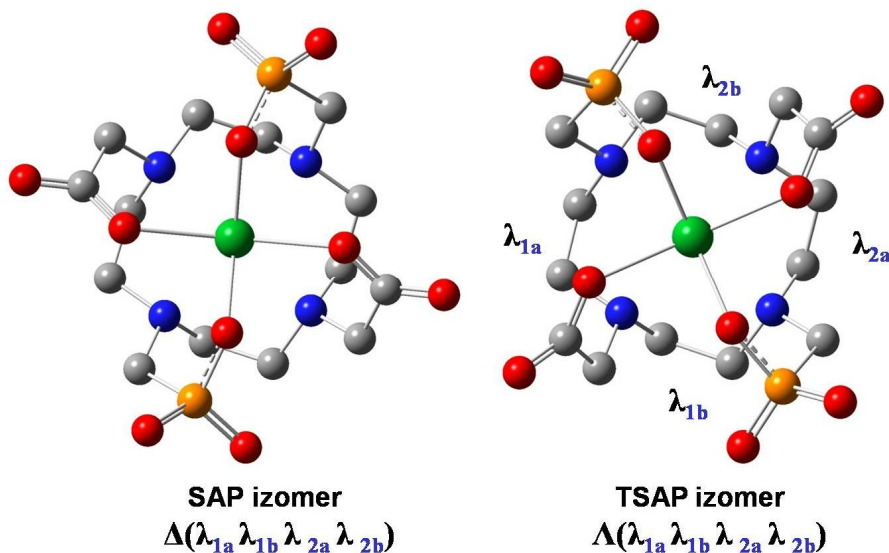
Gázfázisban a folyamat meglehetősen nagy aktiválási energiával rendelkezik (+96,1 kJ/mol), ami azonban jelentősen lecsökken a PCM számításokat követően (+68,5 kJ/mol). Ez utóbbi alapján a karok rotációja közel azonos energiagáton keresztül valósul meg, mint a tetraaza-gyűrű inverziója, így nincs akadálya az enantiomerek közti átalakulásnak.

4.2.3. A $[\text{Lu}(\text{DO2A2P})]^{3-}$ komplex belső átalakulásának mechanizmusa

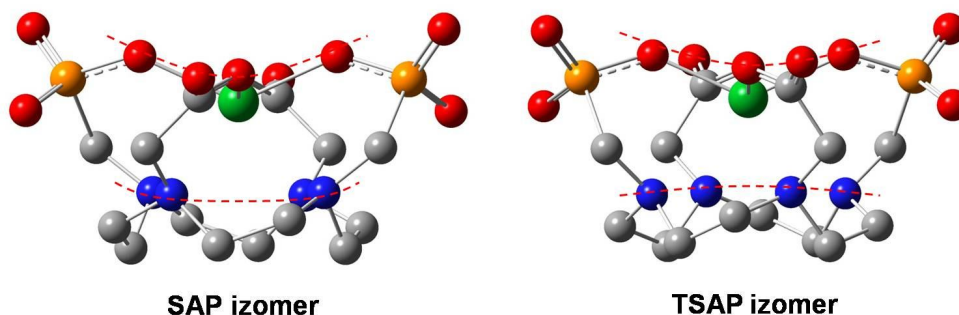
A $[\text{Lu}(\text{DO2A2P})]^{3-}$ komplex szerkezetét és az izomerei között történő átalakulást korábban részletesen tárgyalták a kutatócsoportunkban [88]. A $[\text{Lu}(\text{DOTA})]^-$ -tól eltérően a karok cseréje nem mehet végbe egy lépésben, ennek bizonyítékául a ^1H NMR spektrumokból számított aktiválási paraméterek szolgálnak. Ezek az eltérő aktiválási energia értékek az acetát, illetve a foszfonátcsoportok cseréjére, ellentmondanak egy koncertikus folyamatnak. Mindamelllett a foszfonátcsoport jelentősen különbözik az acetátcsoporttól mind térkitöltésében, mind dinamikájában. A foszfonátcsoport sp^3 foszforatomja jóval nagyobb mozgékonytságot, átrendeződésre való hajlandóságot eredményez, mint az sp^2 hibridállapotú acetát szénatom, gondoljunk csak a foszfonát kétfogú koordinációs sajátságára.

A $[\text{Lu}(\text{DO2A2P})]^{3-}$ egy C_2 szimmetriával rendelkező komplex (43. ábra), ahol a négy-négy koordinált oxigén- illetve nitrogénatom nem egy síkban helyezkedik el (44. ábra) szemben a $[\text{Lu}(\text{DOTA})]^-$ -val. Ez is a foszfonátcsoportok nagyobb térkitöltésének tudható be. Emellett két eltérő környezetű etilén csoport található a tetraaza-gyűrűben, melyet a TSAP izomernél szintén a 43. ábrán tüntettem fel.

Al^{3+} -, Tl^{3+} - és Ln^{3+} -komplexek szerkezetének és dinamikájának tanulmányozása DFT és NMR módszerek alkalmazásával



43. ábra A $[Lu(DO2A2P)]^{3-}$ komplex SAP és TSAP izomerei.

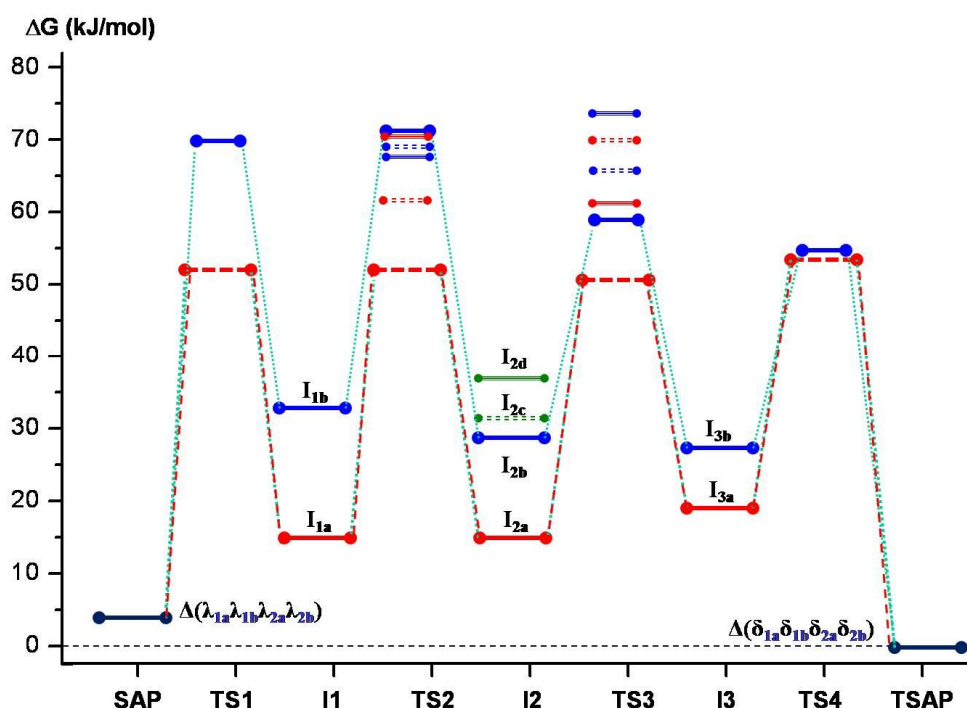


44. ábra A $[Lu(DO2A2P)]^{3-}$ komplex izomerjei „oldalnézetből”.

4.2.3.1. $\delta\delta\delta\delta \leftrightarrow \lambda\lambda\lambda\lambda$ izomeráció, a gyűrű inverzió

A kétféle etilén jelenléte, a szimmetria csökkenése C₄-ről ([Lu(DOTA)]⁻) C₂-re ([Lu(DO2A2P)]³⁻) egyben a gyűrű inverzió intermedierei és átmeneti állapotai számának megkétszereződését is jelenti. Az összes lehetőséget megvizsgálva akad azonban egy, a többinél jóval kedvezőbb út (45. ábra).

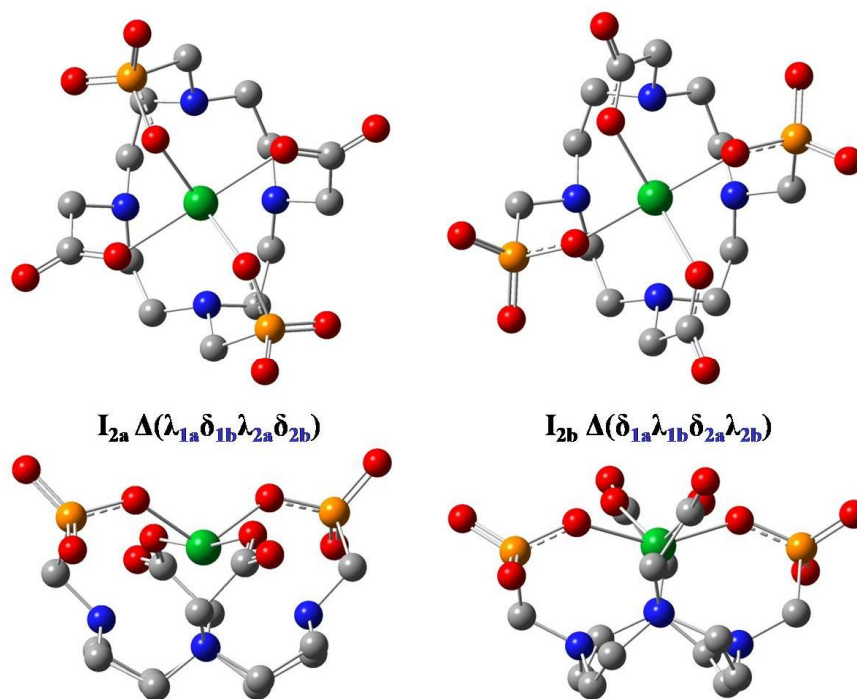
Ennek értelmezése csupán a második etilénsoport invertálódása utáni kétféle C2 szimmetriájú szerkezet alaposabb szemügyre vétele után lehetséges. A szerkezeteket "oldalnézetből" összehasonlítva látható, hogy az energetikailag kedvezőbb szerkezetben a foszfonátsoportok „magasabban” helyezkednek el, mint az acetátsoportok (46. ábra).



45. ábra A $[Lu(DO2A2P)]^{3-}$ izomereinek gyűrű-inverzió keresztüli átalakulásának energiaprofilja.

Ennek következményeként a nagyobb térkitöltésű és flexibilisebb foszfonátsoportok mozgása kevésbé gátolt, mint a másik formánál. A tetraaza-gyűrű mindkét formában azonos. A nitrogének "felülről nézve" rombusz alakban helyezkednek el, oldalról pedig "kád" formát öltenek. A rombusz két legtávolabb eső nitrogénje egyben a "kád" legmagasabb pontjai. Attól függően kerül az acetát- illetve a foszfonátsoport a "kád"

magasabban fekvő nitrogénjeire, hogy az **1a** és **2a**, vagy az **1b** és **2b** etilén csoportok invertálódnak-e.



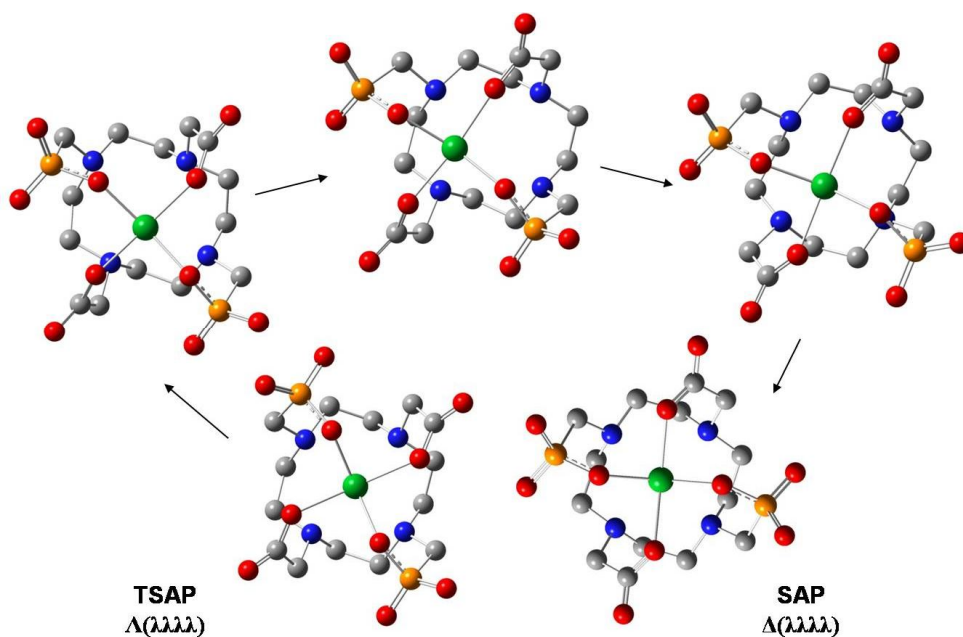
46. ábra A $[Lu(DO2A2P)]^{3-}$ gyűrű-inverziójának C_2 szimmetriájú intermedierei.

Az NMR mérések alapján meghatározott aktiválási paramétereiből ($\Delta H^\ddagger = 60 \pm 4$ kJ/mol, illetve $\Delta S^\ddagger = -14 \pm 12$ J/(mol·s)) kiszámított $\Delta G^\ddagger = 65 \pm 6$ kJ/mol érték meglehetősen jól egyezik a DFT számításokkal kapott értékekkel, ahol gázfázisban $\Delta G^\ddagger = 57$ kJ/mol, míg „oldatban” $\Delta G^\ddagger = 66$ kJ/mol.

4.2.3.2. $\Delta \leftrightarrow \Lambda$ izomeráció, a karok átrendeződése

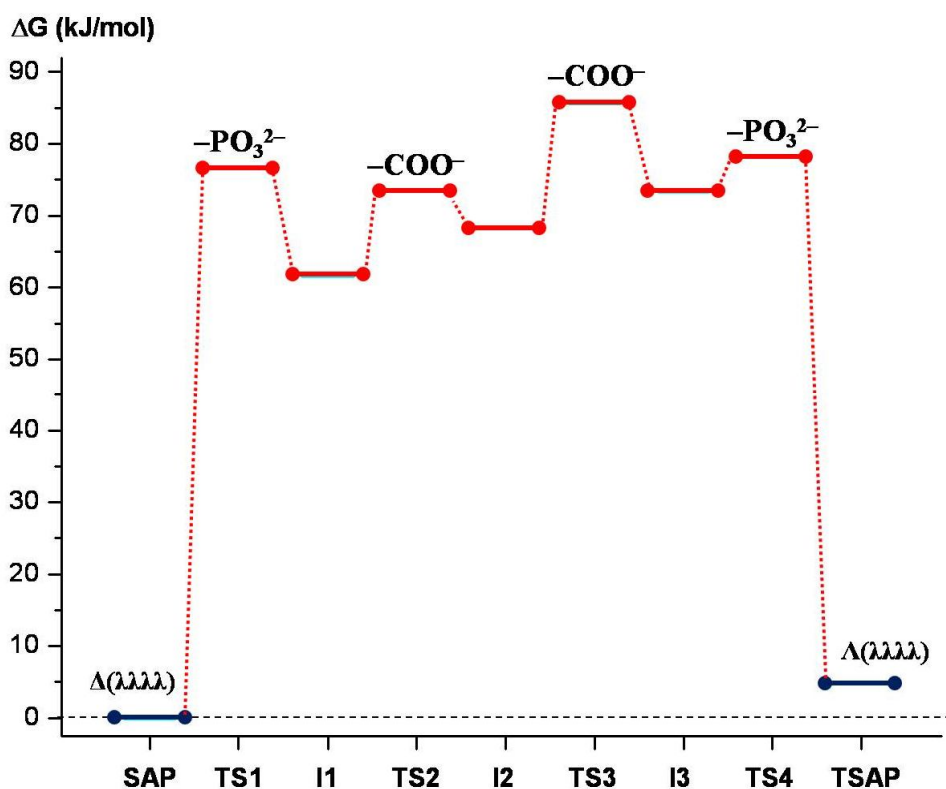
A gyűrű inverziónál a foszfonátcsoportok jelenléte megduplázza a lehetőségek számát és a térbeli elrendeződésük is hatással van az energiaviszonyokra. A karok rotációjára még nagyobb hatással van a

foszfónátcsoportok jelenléte. A $[\text{Lu}(\text{DO2A2P})]^{3-}$ esetében is megpróbáltuk megkeresni egy koncertikus folyamat átmenti állapotát, azonban egy teljesen eltérő mechanizmust találtunk a $[\text{Lu}(\text{DOTA})]^-$ -hoz képest, ami a kísérlettel összhangban van. A TSAP formából kiindulva jutottunk el a SAP formához, s végeredményként egy néglépéses folyamatot kaptunk hasonlóan a tetraaza-gyűrű inverziójához. Eltérés azonban, hogy a karok csupán egy meghatározott sorrendben csavarodhatnak. Elsőként az egyik metilénfoszfónát-, majd a két acetát- külön-külön és végül a másik metilénfoszfónát-csoport csavarodik. A második lépésben az átfordult metilénfoszfónát karhoz képest távolabb kerülő acetát kar csavarodik át. Tehát a $-\text{CH}_2-\text{PO}_3^-$ csoport először úgymond magával húzza a $-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ csoportot, s csak ezt követően fordul át a másik, a közelebb lévő acetát kar, majd végezetül a másik foszfónát kar helyzete változik meg (47. ábra).



47. ábra A $[\text{Lu}(\text{DO2A2P})]^{3-}$ komplex kar-rotációjának mechanizmusa.

Elmondható, hogy a TSAP irányából a foszfonátcsoport „pull-push” hatást gyakorol az acetát karokra, míg a SAP esetében „push-pull” effektusról beszélhetünk. A folyamat energiaprofilját látva (48. ábra) szembevetően az intermedierek meglehetősen magas energiaállapota, mely egyértelműen a rendkívül torzult köztes állapotok következménye.

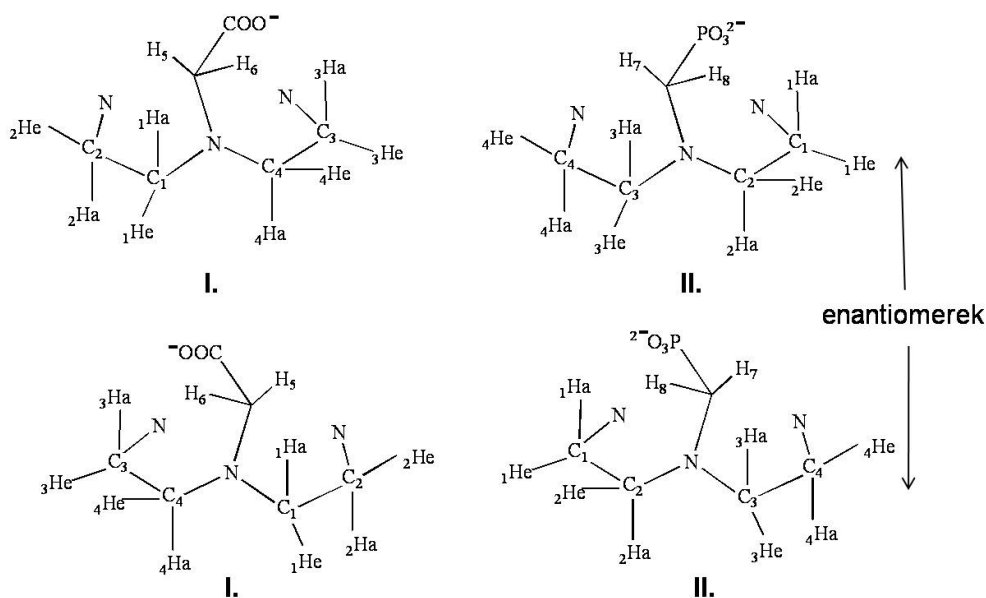


48. ábra A $[Lu(DO2A2P)]^{3-}$ komplex kar-rotációjának energiaprofilja.

Az acetát kar rotációjára NMR mérésekből számított aktiválási paraméterek: $\Delta H^\ddagger = 127 \pm 10$ kJ/mol, $\Delta S^\ddagger = 206 \pm 34$ J/(mol·s), illetve ezekből $\Delta G^\ddagger = 65 \pm 4$ kJ/mol, míg a foszfonát kar esetében: $\Delta H^\ddagger = 73 \pm 1$ kJ/mol, $\Delta S^\ddagger = 24 \pm 3$ J/(mol·s), illetve ezekből $\Delta G^\ddagger = 65 \pm 7$ kJ/mol. A gázfázisú eredmények is jól összevethetők ezen értékekkel, ám a PCM számítások után kapott aktiválási energia értékek még jobb egyezést mutatnak (7. táblázat).

4.2.4. A $[\text{La}(\text{DO2A2P})]^{3-}$ komplex belső átalakulásának mechanizmusa

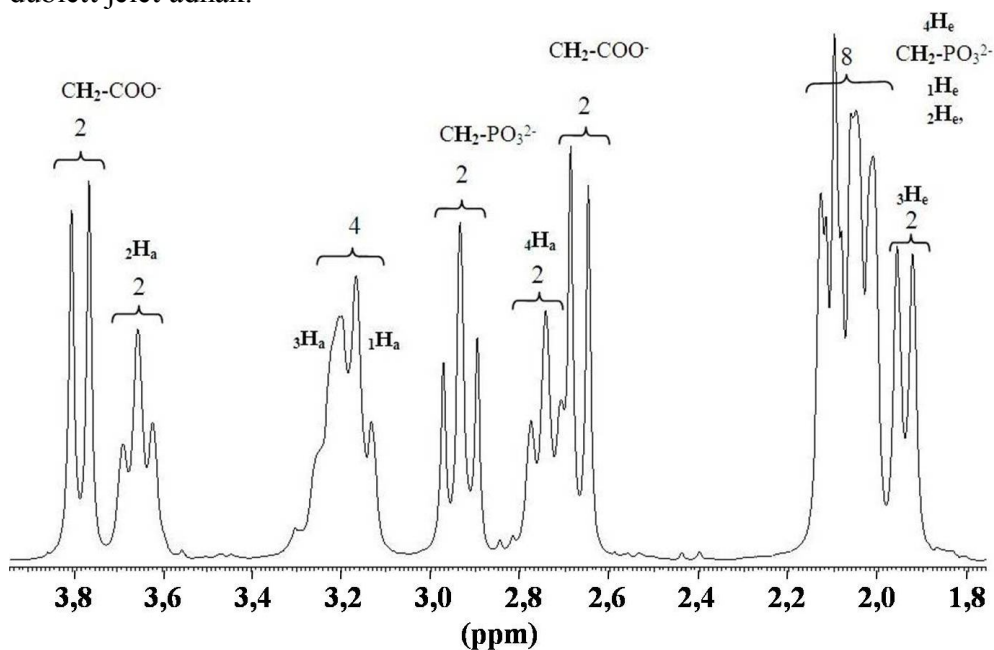
A $[\text{Lu}(\text{DO2A2P})]^{3-}$ analógiájára a $[\text{La}(\text{DO2A2P})]^{3-}$ komplex cserefolyamatát is részleteiben vizsgáltuk. Vizsgálatunk fő tárgya az volt, hogy a legkisebb ionméretű Lu^{3+} ($r = 98$ pm) ritkaföldfém esetén megállapított mechanizmus megfelel-e a legnagyobb ionméretű La^{3+} ($r = 116$ pm) esetében is, vagy attól eltér. A ^1H és ^{13}C NMR spektrumok jeleit kétdimenziós NMR (COSY, NOESY és HETCOR) technikák segítségével azonosítottuk, hasonlóan a $[\text{Lu}(\text{DO2A2P})]^{3-}$ komplexhez. ^{31}P NMR spektrum alapján határoztuk meg a $^2J_{\text{HP}} = 10,9$ Hz csatolási állandót. Az aktiválási paramétereket a ^1H NMR spektrumok különböző hőmérsékleten felvett spektrumai alapján teljes jelalak analízissel, a spektrumok szimulációjával számoltuk ki. Ezzel párhuzamosan a Lu^{3+} komplexnél talált mechanizmus analógiájára kerestük az átrendeződés intermediereit és átmeneti állapotait. A spektrumokon használt jelölések az 49. ábra alapján értelmezhetőek a tetraaza-gyűrű proton illetve szén jeleinek esetében.



49. ábra A tetraaza-gyűrű hidrogén- és szénatomjainak jelölése.

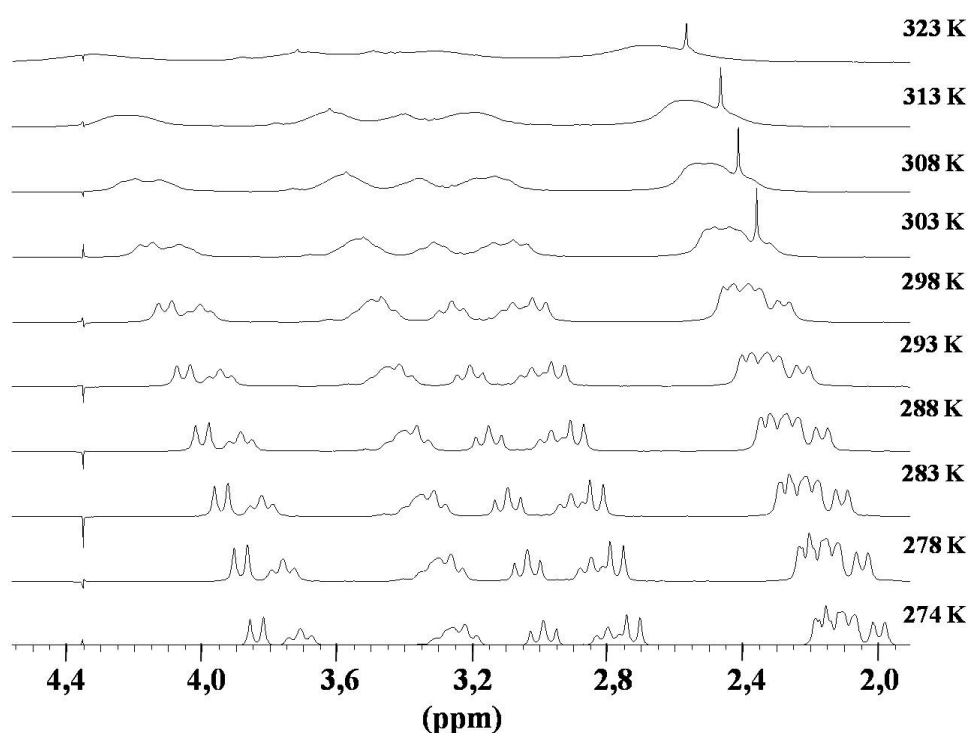
4.2.4.1. 1H NMR mérések

A $[La(DO2A2P)]^{3-}$ komplex esetében, hasonlóan a $[Lu(DO2A2P)]^{3-}$ komplexhez, 12 proton jelet azonosítottunk (50. ábra), mivel a ligandum tetraaza-gyűrűjét alkotó etilén csoportok négy, illetve a funkciós csoportok két-két protonja nem ekvivalens. Ha emellett figyelembe vesszük a komplex C2 szimmetriáját, ami a két különböző funkciós csoportból adódik, akkor valójában 8 eltérő etilénprotont azonosíthatunk, így eredményezve 12 ($8+2+2$) eltérő állású hidrogént. A tetraaza-gyűrű protonjai a geminális csatolás mellett a vicinális helyzetű protonokkal is csatolnak, azonban az ekvatoriális protonok esetén a csatolási állandó igen kis érték ($^3J_{HH} < 2$ Hz), emiatt az axiális protonok látszólag triplétt, míg az ekvatoriális protonok dublett jelet adnak.



50. ábra A $[La(DO2A2P)]^{3-}$ komplex 400 MHz 1H NMR spektruma 274 K hőmérsékleten.

A különböző hőmérsékleten felvett spektrumok nem eredményezték újabb jelek megjelenését. Hűtés hatására csupán a jelcsoportok szélesedése figyelhető meg (51. ábra). Ez alapján csak az egyik izomer, a TSAP jelenléte igazolható, míg a jelszélesedést ezen izomer két enantiomere közötti átalakuláshoz rendelhető.



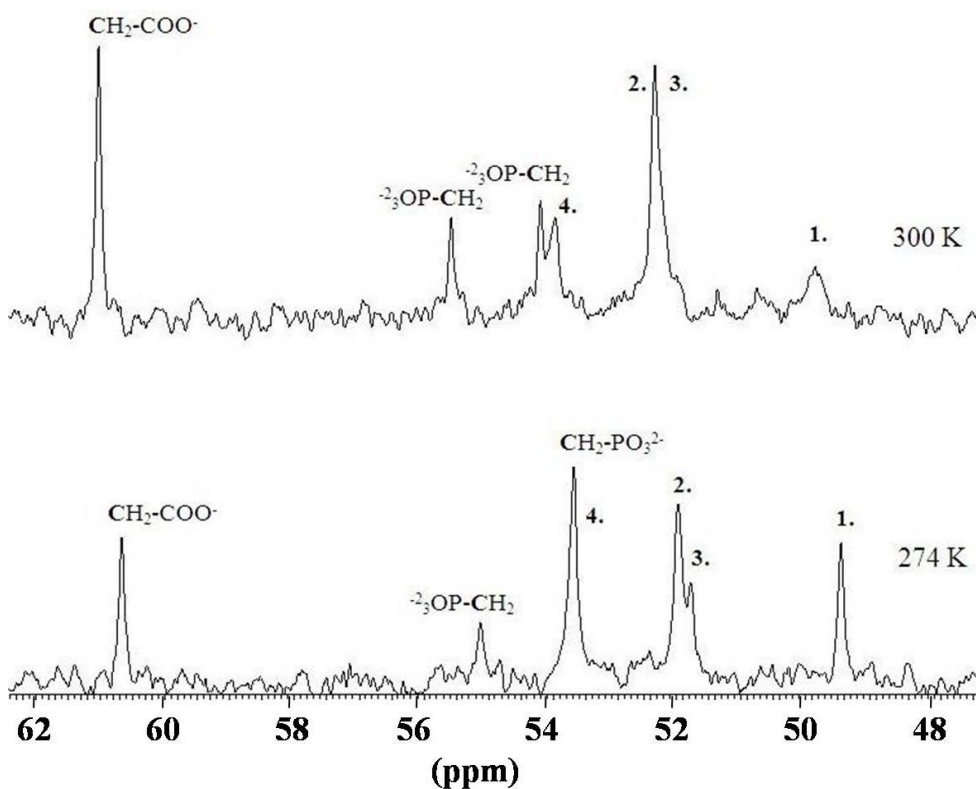
51. ábra A $[\text{La}(\text{DO2A2P})]^{3-}$ komplex 400 MHz ^1H NMR spektrumai a hőmérséklet függvényében.

4.2.4.2. ^{13}C NMR mérések

A $[\text{La}(\text{DO2A2P})]^{3-}$ komplex C2 szimmetriája és a $^1J_{\text{CP}} = 144,3$ Hz csatolási állandó miatt 7 jelet kellene detektálnunk (4 jel a tetraaza-gyűrű szénatomjaitól, 2 jel a két ekvivalens acetát kar metilén és karbonil szénatomjától és 1 jel a szintén ekvivalens metilénfoszfónát csoportok szénatomjai, a $^1J_{\text{CP}}$ csatolás miatti dublett jelétől származik). Ehelyett a

véletlenség szerencsétlen egybe esése miatt mind 274, mind 300 K-en csupán 6 jelet találhatunk. 300 K hőmérsékleten a tetraaza-gyűrű 2. és 3. szénatomjai illetve 274 K-en a tetraaza-gyűrű 4. szénatomja és a metilénfoszfonát-csoport dublettjének egyik szénjele fed át. További különbség, hogy a 274 K-en felvett spektrumon meghatározható a 3. szénatom $^3J_{CP} = 19,1$ Hz csatolási állandója [139], azonban a dublett egyik jele egybe esik a 2. szénatom jelével, így külön nem látható.

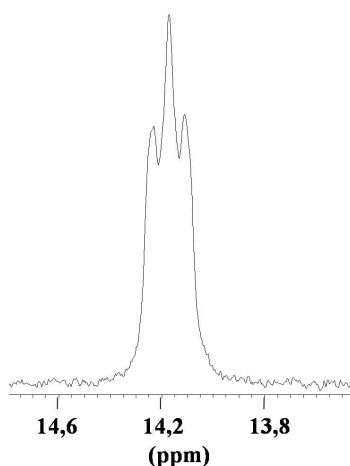
Az 52. ábrán a 274 és 300 K hőmérsékleteken felvett spektrumok 47-63 ppm tartománya látható, azaz a jobb áttekinthetőség kedvéért a karbonil szénatom jelét nem mutatjuk.



52. ábra A [La(DO2A2P)]³⁻ komplex 100 MHz ¹³C NMR spektrumai 274 és 300 K hőmérsékleten.

4.2.4.3. ^{31}P NMR mérések

A $^2J_{\text{HP}} = 10,9$ Hz csatolási állandót a 274 K –en felvett ^{31}P NMR spektrum alapján határoztuk meg (53. ábra). Ezt a ^1H NMR jelek azonosításánál használtuk fel.



53. ábra A $[\text{La}(\text{DO2A2P})]^{3-}$ komplex 162 MHz ^{31}P NMR spektruma 274 K-on.

4.2.4.4. Aktiválási paraméterek meghatározása

A $[\text{La}(\text{DO2A2P})]^{3-}$ komplex ^1H - és ^{13}C -NMR spektrumai jeleinek hozzárendelését a H-H COSY, H-H EXSY és H-C HMQC 2D-NMR spektrumok alapján végeztük el. Oldatban döntően a TSAP izomer fordul elő. Az enantiomerek között kémiai csere lehetséges, amit az EXSY spektrumok kvalitatíve igazolnak. A komplex TSAP enantiomerei $[\Lambda(\lambda\lambda\lambda\lambda)]$ és $[\Delta(\delta\delta\delta\delta)]$ között lévő cserefolyamat az ^1H -NMR 1D spektrumában kantitatíve is jól nyomon követhető, mivel a spektrumban az acetát metilén (a $^2\text{H}_a$ és a $^2\text{H}_e$) protonok jele viszonylag jól elkülönül. A hőmérséklet növekedésével a cserefolyamat felgyorsul, ami megnöveli az egymással cserében lévő protonok ^1H -NMR jelének a szélességét. A ^1H -NMR spektrumban az acetát, a metilénfoszfónát metilén protonjainak és a $^2\text{H}_a$ és $^2\text{H}_e$ protonok jelei szintén egészen jól elkülönül a többi jeltől, így ezen jelek

a hőmérséklet függvényében történő félérték-szélesség változásán keresztül követtük az acetát illetve a metilénfoszfonát karok rotációját ($\Lambda \rightleftharpoons \Delta$) illetve a gyűrű inverzióját ($\lambda\lambda\lambda\lambda \rightleftharpoons \delta\delta\delta\delta$). Az acetát- és a foszfonátsoportok metilén protonjainak cserementes jelszélességét (ν_0) a 274 K felvett ¹H-NMR spektrum alapján határoztuk meg. A cserefolyamatot a következő képen lehet megadni, ahol k_A és k_B a két elsőrendű sebességi állandót jelöli:



A k_A és k_B értékei itt megegyeznek, hiszen a két hely, a két enantiomer populációja azonos akirális közegben. Két kölcsönösen cserélő hely között a pszeudo elsőrendű sebességi állandó (k_{obs}) a következő egyenlettel írható le (ahol $\Delta\nu$ a csere okozta szélesedés, $\nu_{\text{mért}}$ a mért, ν_0 a cserementes félértékszélesség Hz-ben megadva):

$$k_{\text{obs}} = \pi\Delta\nu \quad (4)$$

$$\Delta\nu = \nu_{\text{mért}} - \nu_0 \quad (5)$$

A sebességi állandók ismeretében az Eyring egyenlettel számíthatjuk a cserefolyamatra jellemző aktiválási paramétereket, ahol k_b a Boltzman állandó, h a Plank állandó, R az egyetemes gázállandó [140]. Az $\ln(k_A/T)$ illetve $\ln(k_B/T)$ értékeket ábrázolva az $1/T$ függvényében egyenest kapunk, melynek meredekségéből a cserefolyamatok ΔH^\ddagger aktiválási entalpiáját, míg az egyenes tengelymetszetéből a kémiai cserék ΔS^\ddagger aktiválási entrópiáját számíthatjuk:

$$k_A = \frac{k_b T}{h} e^{\Delta S_A^\ddagger / R} e^{-\Delta H_A^\ddagger / (RT)} \quad \text{illetve} \quad k_B = \frac{k_b T}{h} e^{\Delta S_B^\ddagger / R} e^{-\Delta H_B^\ddagger / (RT)} \quad (6)$$

$$\ln \frac{k_A}{T} = \ln \frac{k_b}{h} + \frac{\Delta S_A^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H_A^\ddagger}{RT} \quad \text{illetve} \quad \ln \frac{k_B}{T} = \ln \frac{k_b}{h} + \frac{\Delta S_B^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H_B^\ddagger}{RT} \quad (7)$$

Az NMR mérések alapján meghatározott aktiválási paraméterek a gyűrűinverzióra: $\Delta H^\ddagger = 39 \pm 3$ kJ/mol és $\Delta S^\ddagger = -89 \pm 10$ J/(mol·s), illetve az ezekből kiszámított $\Delta G^\ddagger = 66 \pm 6$ kJ/mol. Az acetát kar rotációjára NMR mérésekből számított aktiválási paraméterek: $\Delta H^\ddagger = 109 \pm 1$ kJ/mol, $\Delta S^\ddagger = 145 \pm 4$ J/(mol·s), illetve ezekből $\Delta G^\ddagger = 65 \pm 3$ kJ/mol, míg a foszfonát kar esetében: $\Delta H^\ddagger = 85 \pm 2$ kJ/mol, $\Delta S^\ddagger = 62 \pm 7$ J/(mol·s), illetve ezekből $\Delta G^\ddagger = 67 \pm 4$ kJ/mol.

4.2.4.5. $\delta\delta\delta\delta \leftrightarrow \lambda\lambda\lambda\lambda$ izomeráció, a gyűrű inverzió

A $[\text{La}(\text{DO2A2P})]^{3-}$ komplex esetén először csak négy intermediert optimaltunk, feltételezve a tetraaza-gyűrű átalakulásának azonosságát a Lu^{3+} esetén ismertetett folyamattal. A négy szerkezet értelemszerűen a legkedvezőbbnek feltételezett folyamat három intermediere és a második lépést követő kedvezőtlenebb C2 szimmetrikus forma. Várakozásainknak megfelelően nem volt nagy változás sem a relatív energiákban (7. táblázat), sem a szerkezetekben a $[\text{Lu}(\text{DO2A2P})]^{3-}$ komplexhez képest. Kijelenthetjük, hogy a gyűrű inverziót nem befolyásolja számottevően a fémion nagyobb mérete.

4.2.4.6. $\Delta \leftrightarrow \Lambda$ izomeráció, a karok átrendeződése

A karok átrendeződésénél a mechanizmus kissé eltér a $[\text{Lu}(\text{DO2A2P})]^{3-}$ komplexnél megismertektől, ami a La^{3+} nagyobb méretéből származik. Az ionméret növekedésével ugyanis a ligandum karjai már nem igazán képeznek "kalitkát" a fémion számára. A $d_{\text{Ln-N}}$ kötéstávolságok megnőnek, a La^{3+} szinte a két acetát kar koordinált oxigénjének „vonalában” helyezkedik el (oldalnézetből), míg a foszfonátcsoportok, így azok koordinált oxigénatomjai is „magasabban” találhatóak. A $[\text{Lu}(\text{DO2A2P})]^{3-}$ komplexhez képest a $d_{\text{La-O(ac)}}$ kötéstávolságok növekedtek meg a leginkább. Ez a labilitás eredményezheti

azt, hogy a Lu³⁺-tól eltérően a La³⁺ esetében csupán három lépésben alakul át egymásba a két izomer.

A [Lu(DO2A2P)]³⁻ komplexhez hasonlóan a lantan(III)komplexnél is a TSAP izomerből indultunk ki, s az első két lépés meg is egyezik az ott tapasztaltakkal, de a második acetát kar csavarodásával a másik foszfonátcsoport is átfordul. Ez persze származhat a gázfázisú számítások korlátjából is, mivel a számított energiaértékek a potenciálfelület minden pontján magasabbak az egzakt megoldáshoz képest, így a kisebb energiamaximumok és -minimumok eltűnhetnek, azaz bizonyos intermedierek nem azonosíthatók [141].

Az acetát- és foszfonátcsoportok deformációjára számított aktiválási energia értékek szintén jó egyezést mutatnak a kísérlettel (7. táblázat).

7. táblázat A Ln(DO2A2P)³⁻ komplexek kísérleti és számított relatív energiáinak összevetése.

		LaDO2A2P			LuDO2A2P		
		NMR	in vacuo	PCM	NMR	in vacuo	PCM
ΔG[#] (kJ/mol)							
gyűrű inverzió		66 ± 6	68	75	65 ± 6	57	66
karok rotációja	-COO ⁻	65 ± 3	94	69	65 ± 4	86	75
	-PO ₃ ⁻	67 ± 4	89	58	65 ± 7	78	66

4.2.5. GIAO-DFT számítások

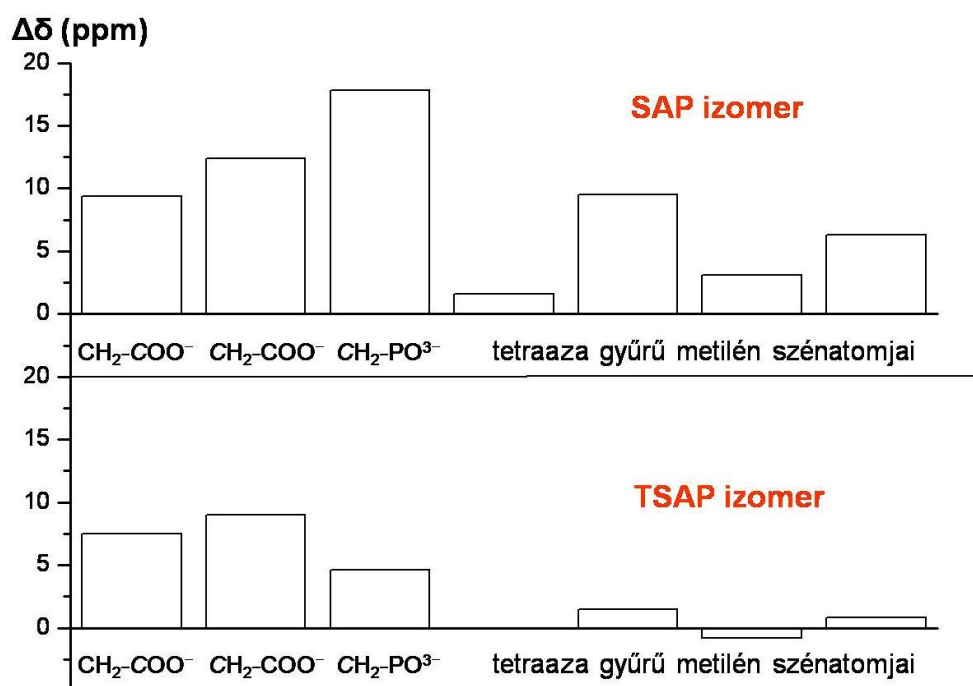
Az irodalomban több ígéretes eredményt találhatunk ¹³C NMR spektrumok szimulációjára a GIAO-DFT módszer felhasználásával. Mi arról akartunk meggyőződni, hogy ez az elméleti módszer a lantanoida-makrociklusos komplexek izomereinek megkülönböztetésére is alkalmas-e?

A [Lu(DO2A2P)]³⁻ és a [La(DO2A2P)]³⁻ komplexek mindkét izomere esetén elvégeztük a GIAO-DFT számításokat, azaz kiszámítottuk a

komplexek szénatomjainak kémiai eltolódását. Hasonlóan az NMR mérésekhez, itt is a TMS szénjelekre kalibráltunk az értékeket, vagyis a TMS-re kapott ^{13}C kémiai eltolódás értékkel korrigáltunk az izomerekre számított minden egyes eltolódás értéket. Az azonos szénatomok kémiai eltolódásait összevetettük és megnéztük, melyik izomerre számolt értékkel mutat jobb egyezést a kísérlet.

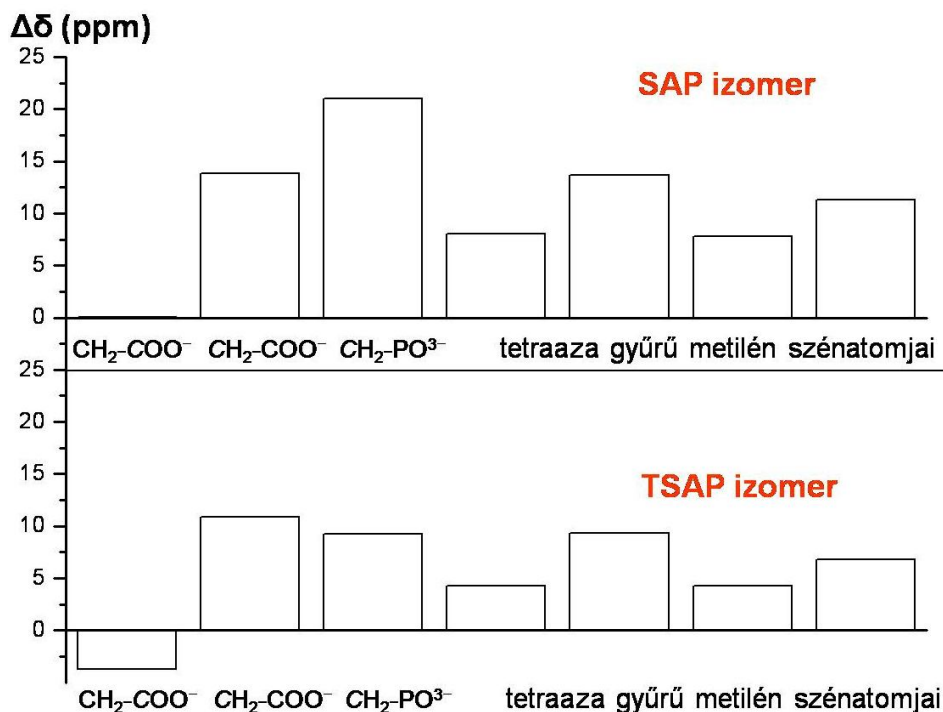
Fontos megjegyezni, hogy a csatolásoktól számításainkban eltekintettünk, így ott a kísérletesen mért metilénfoszfonát-csoport dublett kémiai eltolódásának középértékéhez viszonyítottunk.

Elmondható, hogy mindkét komplex esetében a korreláció a TSAP izomerrel a jobb (54. és 55. ábra), amely az irodalommal összevetve is helytállóan bizonyul.



54. ábra A $[\text{Lu}(\text{DO2A2P})]^{3-}$ komplex ^{13}C NMR kémiai eltolódás értékek korrelációs diagramja.

Al^{3+} -, Tl^{3+} - és Ln^{3+} -komplexek szerkezetének és dinamikájának tanulmányozása DFT és NMR módszerek alkalmazásával



55. ábra A $[La(DO_2A_2P)]^{3-}$ komplex ^{13}C NMR kémiai eltolódás értékek korrelációs diagramja.

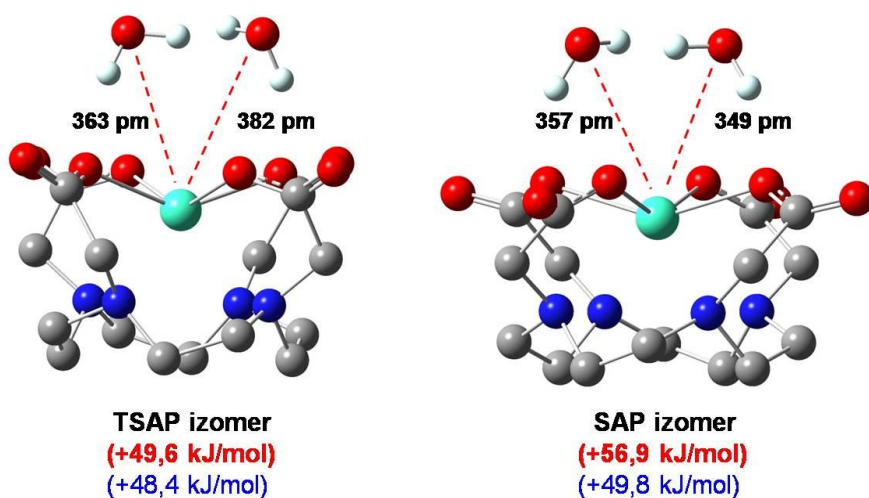
A $[Lu(DO_2A_2P)]^{3-}$ komplexnél különösen jó az egyezés, főként a tetraaza-gyűrű metilcsoportjaira kapott eltolódás értékek majdnem tökéletes egyezése a szembetűnő. Ezek alapján e módszer alkalmasnak bizonyult az izomerek azonosítására.

4.2.6. A $[Gd(DOTA)]^-$ komplex vízcseréje reakciójának mechanizmusa

^{17}O NMR mérések alapján a $[Gd(DOTA)]^-$ komplex vízcseréje disszociatív mechanizmus szerint játszódik le, vagyis az átmeneti állapotban nincs koordinált víz molekula a komplexben. Emellett igazolták, hogy a TSAP izomer esetében a vízcseréje sebessége két nagyságrenddel nagyobb, mint az SAP formánál. Célul tűztük ki mindkét izomer esetében megtalálni az átmeneti állapotokat.

Kiindulási formának a $[\text{Gd}(\text{DOTA})(\text{H}_2\text{O}) \cdots \text{H}_2\text{O}]$ klasztert vettük, ahol egy víz molekula a belső koordinációs szférában helyezkedik el, míg egy másik víz molekula hidrogén-kötést létesít a DOTA egyik acetátjának nem koordinálódó oxigén atomjával. Számításaink csak abban az esetben vezettek eredményre, amennyiben a nem koordinált víz oxigénjét közelítettük a Gd^{3+} ionhoz. Ha a koordinált víz oxigénjéhez tartozó $d_{\text{Gd-O}}$ távolságot növeltük, akkor végeredményként egy $[\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Gd}(\text{DOTA}) \cdots \text{H}_2\text{O}]$ klaszterhez jutottunk, ahol a két víz molekula hidrogén hidat alakít ki a komplexszel.

Számításaink szintén igazolták mindkét izomer esetén a disszociatív mechanizmus szerint lejátszódó vízcserét, illetve a TSAP izomer esetében tapasztalt gyorsabb folyamatot. Előbbi következtetést az átmeneti állapotok alaposabb vizsgálatával, a fémion és a vízmolekulák kötéstávolságaiból és a vízmolekulák elhelyezkedéséből vontuk le. A $d_{\text{Gd-O}}$ minden esetben ~ 350 - 380 pm közti érték volt, ami már nem esik a koordinatív kötés tartományába. Emellett a vízmolekulák az acetát karok nem koordinált oxigénatomjaival létesítettek hidrogén-kötést, azaz a belső koordinációs szférában nincs vízmolekula, ami megfelel a disszociatív mechanizmus átmeneti állapotának.



56. ábra A $[\text{Gd}(\text{DOTA})]^-$ izomerek vízcseréjének átmeneti állapotai.

Al³⁺-, TP³⁺- és Ln³⁺-komplexek szerkezetének és dinamikájának tanulmányozása DFT és NMR módszerek alkalmazásával

A TSAP forma esetén az aktiválási energia gázfázisban 7,3 kJ/mol-lal kisebb érték, mint a SAP izomernél, amely valamelyest kiegyenlítődik a PCM számításokat követően (56. ábra). Ez az egyszerű modell ugyan nem adja vissza a TSAP esetén tapasztalt két nagyságrenddel nagyobb vízcseresebességet, de jól mutatja a gyorsabb folyamatot.

4.3. A [(CN)₄Pt–Tl(DMSO)_x] komplex szerkezeti és dinamikai vizsgálata

A vizes oldatban tapasztaltaktól eltérően DMSO oldószerben egy „különleges” komplexet sikerült azonosítanunk, melynek sajátosságai a korábbiakban megismert vizes közegben azonosított komplexekétől jelentősen eltérnek.

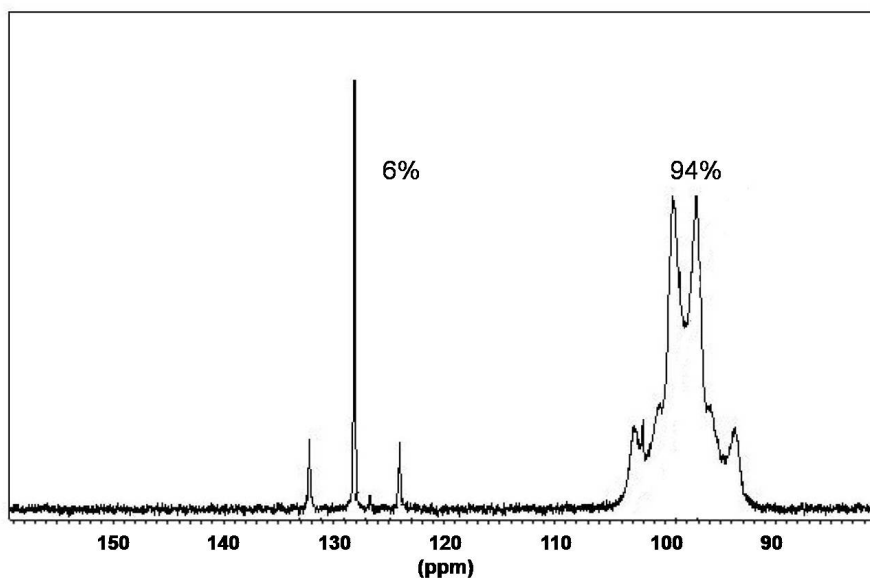
4.3.1. Multinukleáris NMR spektroszkópia

Ezen rendszer vizsgálatára a multinukleáris NMR rendkívül hasznos módszer, hiszen lehet ¹³C, ¹⁹⁵Pt és ²⁰⁵Tl NMR méréseket is végezni, melyeknél a spin-spin csatolásokból tudunk következtetni a lehetséges szerkezetre, illetve a képződő komplex egyensúlyi viszonyai is tanulmányozhatók.

4.3.1.1. ¹³C NMR mérések

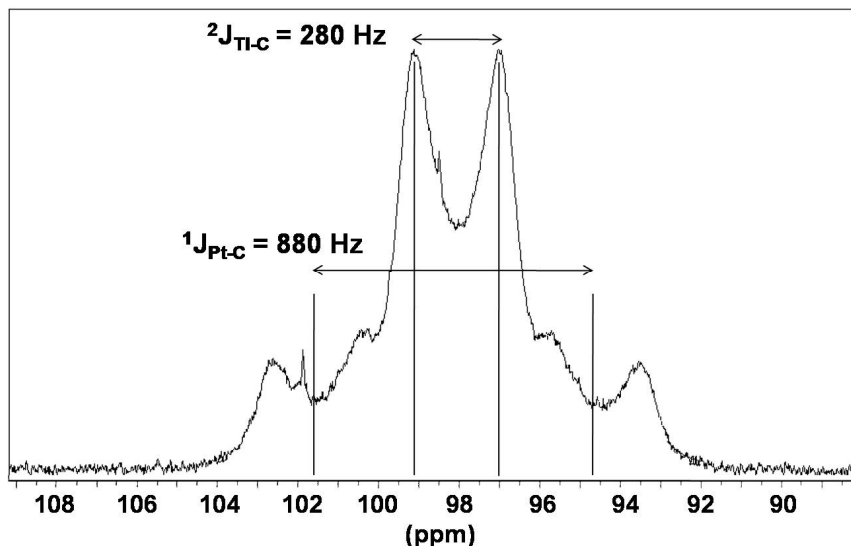
Méréseinket ¹³C-ra dúsított [Pt(¹³CN)₄]²⁻ vegyülettel végeztük, jelentősen lecsökkentve a mérési időt. A [Pt(¹³CN)₄]²⁻ ¹³C NMR jele csupán látszólagosan tripllett, a valóságban azonban a nem NMR aktív platina atomot tartalmazó izotopomerek (67%) szingulett jelének (δ=129 ppm) és az NMR aktív I = ½ spinű ¹⁹⁵Pt izotóppal képződő izotopomer dublettet adó jelének szuperpozícióját látjuk. A ¹J_{Pt-C} csatolási állandó értéke 1025 Hz. A

jelcsoport a szokásos jelszélességet (5-10 Hz) mutatja. Ehhez képest a fém-fém kötésű komplex jel együttese rendkívül széles csúcsokat mutat (100-200 Hz), mindamelllett valamennyi jel további dublettekre hasadt, ami egyértelműen $I, I = \frac{1}{2}$ spinű talliumatom jelenlétét igazolja a komplexben (57. ábra). Meg kell jegyezni, hogy a fém-fém kötésű komplex nagy intenzitású széles jeleivel azonos tartományban egy kis intenzitású, keskeny (normál félérték-szélességű) jelcsoport is látható. Számos, az idő függvényében felvett spektrum alapján valamiféle bomlástermékekre lehet gyanakodni, ám ennek azonosítása nem sikerült. A főtermék esetében a csatolási állandók értékei a következők: $^1J_{\text{Pt-C}} = 880$ Hz illetve $^2J_{\text{Tl-C}} = 280$ Hz. A jelek szélesedése nem származhat a $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ komplexszel való kémiai cseréből annak „normál” (~10 Hz) jelszélessége miatt (58. ábra). ESR mérésekkel megkíséreltünk paramágneses részecskét azonosítani, de a rendszerben nem tudtunk ilyet detektálni, így a jelszélesedés okaként a paramágneses relaxáció nem jöhet szóba. Ennek értelmében valamilyen belső szimmetriatorzulás okozhatja a szélesedést, melyekre DFT számításokkal kerestünk választ.



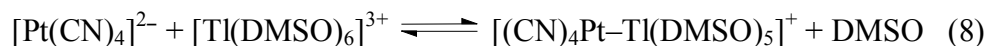
57. ábra 40 mM $[\text{Pt}(^{13}\text{CN})_4]^{2-}$ és 80 mM $[\text{Tl}(\text{DMSO})_6]^{3+}$ összetételű minta 125 MHz ^{13}C NMR spektruma DMSO oldószerben.

Al^{3+} -, Tl^{3+} - és Ln^{3+} -komplexek szerkezetének és dinamikájának tanulmányozása DFT és NMR módszerek alkalmazásával



58. ábra A $\delta=98$ ppm-nél mért jelcsoport és a csatolási állandók.

A rendszert az alábbi egyensúlyjal tudjuk leírni:



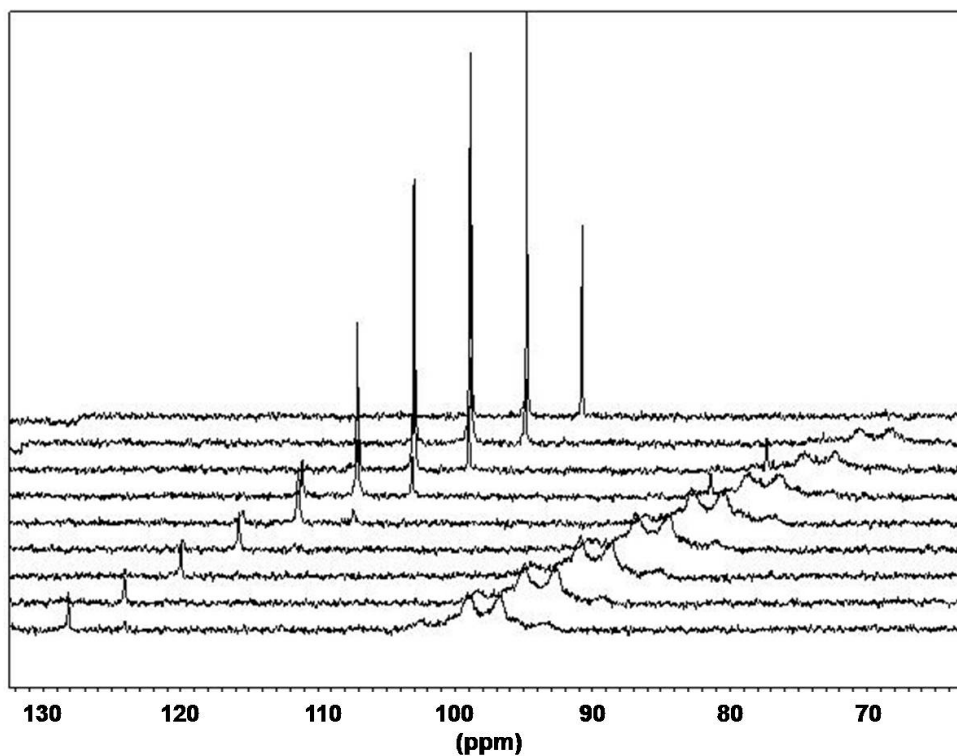
Az egyensúlyi állandót NMR mérésorozattal határoztuk meg, ahol állandó platina(II) koncentráció mellett a tallium(III) koncentrációját változtattuk (59. ábra). A mérésorozat eredményeként kapott állandó értéke: $\log K = 2,9 \pm 0,2$.

$$K = \frac{[(CN)_4Pt-Tl(DMSO)_5]^+}{[Pt(CN)_4]^{2-}[Tl(DMSO)_6]^{3+}} \quad (9)$$

Az anyagmérleg egyenletek:

$$c_{Pt} = [\{ (CN)_4Pt-Tl(DMSO)_5 \}^+] + [Pt(CN)_4]^{2-} \quad (10)$$

$$c_{Tl} = [\{ (CN)_4Pt-Tl(DMSO)_5 \}^+] + [Tl(DMSO)_6]^{3+} \quad (11)$$



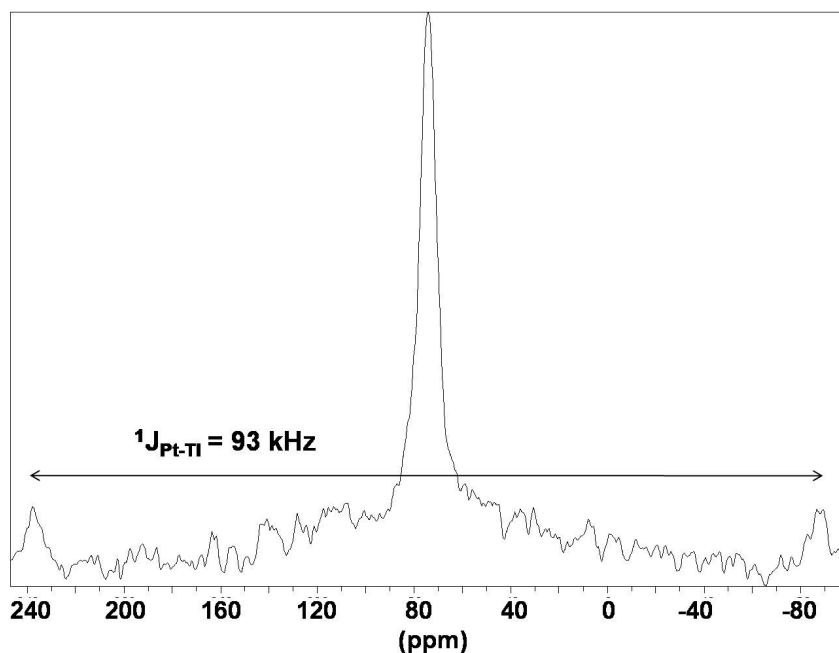
59. ábra A $[Pt(CN)_4]^{2-} + [Tl(DMSO)_6]^{3+}$ egyensúlyi rendszerben mért 125 MHz ^{13}C NMR spektrumok, ahol a koncentrációk $c_{Pt} = 5$ mM, $c_{Tl} = 0, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10$ és 32 mM rendre fentről lefelé.

4.3.1.2. ^{205}Tl NMR mérések

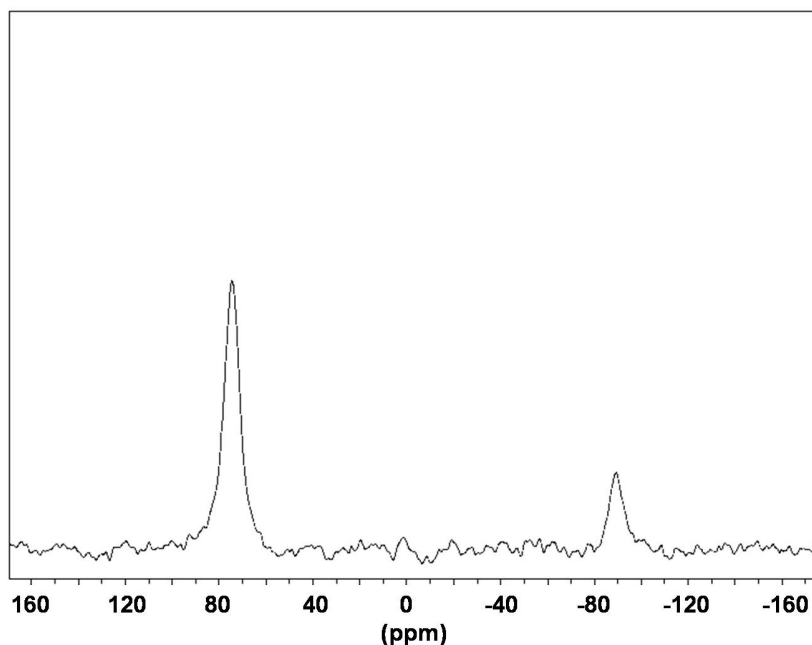
Arra választ kaptunk a ^{13}C NMR mérésekből, hogy a komplexben csupán 1 talliumatom van jelen, ám a platinaatomok számára ezek alapján nem kapunk információt. Ennek megállapítására ^{205}Tl NMR mérésekre, méréssorozatra volt szükségünk. A szabad $[Tl(DMSO)_6]^{3+}$ jele $\delta = 1890$ ppm-nél, míg a fém-fém kötésű vegyület jelcsoportjának középértéke $\delta = 75$ ppm-nél jelentkezik. Ezen jelcsoport több dolog miatt is rendkívüli. Elsősorban a kémiai eltolódás értéke, hiszen a Tl^+ ion eltolódás értékéhez ($\delta = 361$ ppm) képest is jelentősen a nagyobb terek irányába tolódik el. Másrészt a rendkívüli $^1J_{Pt-Tl} = 93$ kHz csatolási állandó teszi kivételessé,

hiszen a híd-ligandummal nem támogatott Pt–Tl fém-fém kötések között ez a valaha mért legnagyobb érték (60. ábra). Az új vegyület ²⁰⁵Tl jele emellett rendkívül (~2000 Hz), sokkal szélesebb, mint a vizes közegben képződő vegyületcsaládnál megszokott (~100 Hz).

A jelcsoport nagy intenzitású szingulett jelének és a két kis intenzitású jelből álló dublettjének integrálaránya 2:1, azaz a komplexben csupán 1 platinaatom található. Két platina esetén az NMR aktív platina izotópok triplétt jelet adnának, melynek középső jele a szingulett jellel átfedésbe kerülne, s így ez az arány nagyobb lenne. A valós intenzitások jobban láthatók egy olyan ablakban, ahol a vivőfrekvencia (O1) pontosan a központi jel és a dublett egyik jele között van, mint azt a 61. ábra szemlélteti, mivel a 60. ábrán látható spektrum nagy ablakában az intenzitás törvényszerűen inhomogén gerjesztési profilja miatt torzult.



60. ábra 40mM [Pt(¹³CN)₄]²⁻ és 80mM [Tl(DMSO)₆]³⁺ összetételű minta 288,5 MHz ²⁰⁵Tl NMR spektruma DMSO oldószerben.



61. ábra 288,5 MHz ^{205}Tl NMR spektrum, $O1 = -5$ ppm. A minta összetétele azonos a 65. ábrán jelzettel.

4.3.1.3. ^{195}Pt NMR mérések

Igen széles tartományt lefedve (-1000 ppm – 4000 ppm) kerestük sikertelenül a Pt–Tl fém-fém kötésű komplex jelét, míg a $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ jelét gond nélkül ($\delta = -213$ ppm) megtaláltuk. Tallium(III) jelenlétében csökkenést tapasztaltunk a reaktáns jelének intenzitásában, tehát a komplex kialakult. A mérés sikertelenségére a legegyszerűbb magyarázat, hogy a jel kívül esik a vizsgált tartományon, mivel az intermolekuláris cserét a $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ komplexszel kizárhatjuk, annak keskeny jelszélessége miatt, hasonlóan a ^{13}C NMR méréseknél tapasztaltakhoz. Az sem zárható ki, hogy a tallium-csatolt dublett jel olyan széles, hogy belevész a zajba. Ezt valószínűsíti a ^{205}Tl NMR jelek már említett szokatlanul nagy félértékszélessége is.

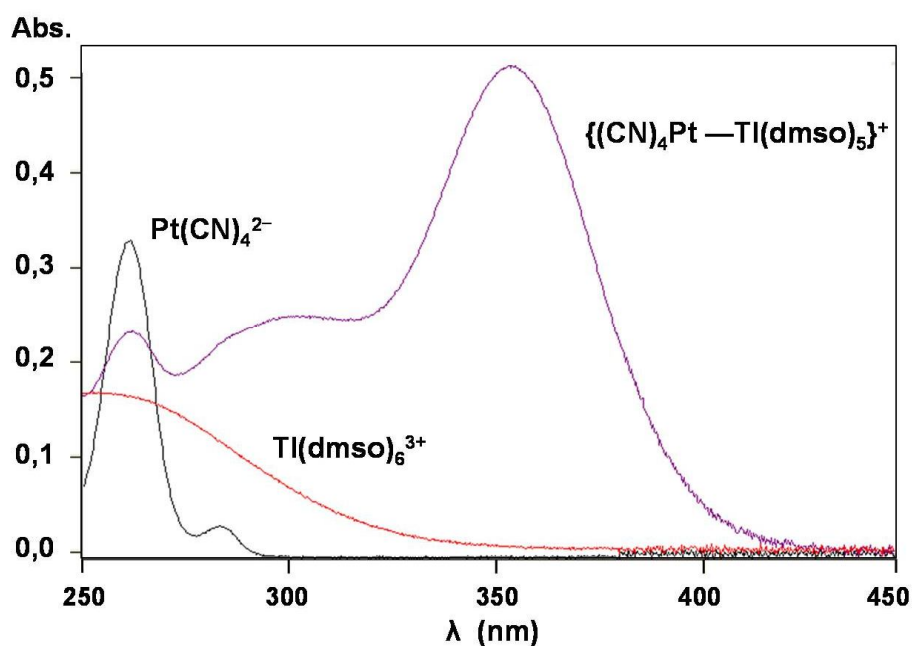
4.3.2. UV-látható spektrofotometria

A Pt–Tl fém-fém kötést tartalmazó komplex igen intenzív sárga színnel rendelkezik, mely még 1 mM oldatok esetében is érzékelhető szemmel. A spektrofotometria természetesen sokkal érzékenyebb módszer lehet az NMR-hez képest, ezért méréseinket javarészt 10⁻⁴ M koncentráció tartományban végeztük 1 mm-es küvettában, de az NMR mintáknak megfelelő 20-50 mM tartományba eső méréseket is kivitelezünk 0,01 mm-es küvetta segítségével.

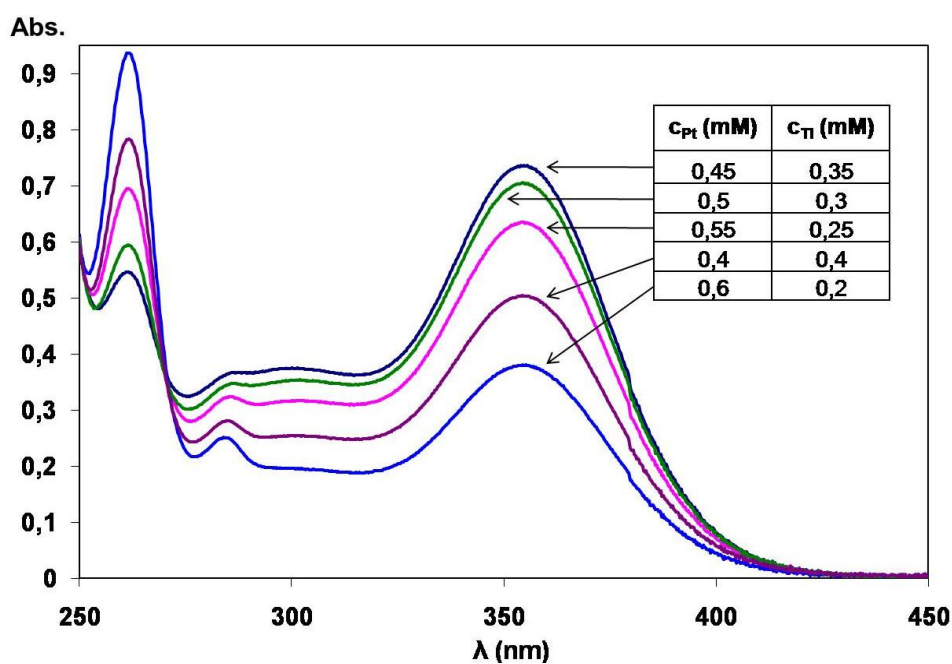
Rendkívül szerencsés helyzet áll elő ebben a rendszerben, hiszen a két reaktáns, a [Pt(CN)₄]²⁻ és a [Tl(DMSO)₆]³⁺ is csak az UV tartományban rendelkezik elnyelési sávval. A tallium(III) egy igen széles tartományban nyel el az UV-ban (~250-320 nm tartományban), míg a platina(II)-nél két jól detektálható sáv látszódik, ~260 és ~280 nm hullámhosszaknál. A fém-fém kötésű komplex esetén egy jól elkülönülő széles sáv detektálható 356 nm-nél, a látható tartományban (62. ábra). Ez lehetőséget biztosít egyensúlyi vizsgálatokra, az egyensúlyi állandó meghatározására. Emellett egy másik elnyelési sáv is azonosítható ~330 nm-nél, amely már átfedésben van a reaktánsok sávjaival. Ezek ún. töltésátviteli sávok, melyek származhatnak a ligandumról fémre (LMCT: Ligand to Metal Charge Transfer) illetve a fémről fémre (MMCT: Metal to Metal Charge Transfer) történő töltéseltolódásból is.

Fény és hő hatására a komplex elbomlik, emellett sötétben is lassú (több hónap alatt bekövetkező) bomlásnak indul a komplex, és egy ismeretlen összetételű vegyület keletkezik.

A stabilitási állandó meghatározására számos titrálást végeztünk, melyek alapján $\log K = 3,38 \pm 0,02$ állandót számítottunk ki. A 63. ábrán látható mérésorozat a platina(II) felesleg tartományában mutatja a spektrális változásokat.



62. ábra A reakciók és a „Pt-Tl” komplex UV-látható mért spektrumai, ahol $c_{\text{Pt}} = c_{\text{Tl}} = 20 \text{ mM}$ minden esetben, illetve a kivettahossz $l = 0,01 \text{ mm}$.



63. ábra UV-látható mért spektrumok és az azokhoz tartozó koncentráció értékek $[\text{Pt(CN)}_4]^{2-} + [\text{Tl(DMSO)}_6]^{3+}$ egyensúlyi rendszerben, $l = 1 \text{ mm}$.

Itt említem meg, hogy végeztünk Raman spektroszkópiás méréseket, melyek sikertelennek bizonyultak, mivel nem tudtuk detektálni a vegyületcsaládra vizes közegben jellemző Raman-aktív vegyértékrezgési sávot (159-164 cm⁻¹) [106].

4.3.3. EXAFS vizsgálatok

Számos NMR és UV-látható spektroszkópiai adat állt rendelkezésünkre, aminek alapján egy kétmagvú [(CN)₄Pt–Tl(DMSO)_x] szerkezetet feltételeztünk, melyben egyrészt a tallium oldalon koordinált DMSO ligandumok száma, másrészt a Pt-oldalon a „hatodik” koordinációs hely DMSO-val betöltött vagy „üres” volta okozott bizonytalanságot. Ennek tisztázására (sikertelen kristályosítási próbálkozásokat követően, illetve azokkal párhuzamosan) Pt és Tl L_{III}-edge EXAFS méréseket végeztünk.

A méréseket kétféle összetételnél viteleztük ki (8. táblázat), Tl L_{III}-edge esetében a platina(II), míg a másik esetben a tallium(III) volt kétszeres feleslegben. Ezzel tudtuk megvalósítani, hogy egy-egy minta esetén ne zavarjon a reaktáns jelenléte, hiszen az egyik reaktáns feleslegben való alkalmazásakor a másik túlnyomóan komplex formájában van jelen. A mérésekből meglepő eredményre jutottunk. A tallium(III) oldalon 5 koordinált DMSO ligandumot, míg a platina(II) oldalán csupán négy cianidion ligandumot azonosítottunk, míg koordinált DMSO molekulát nem. A d_{Pt–Tl} kötéstávolság megbízhatóan 267 pm-nek adódott (9. táblázat).

8. táblázat Az EXAFS mérésekhez használt minták összetételei.

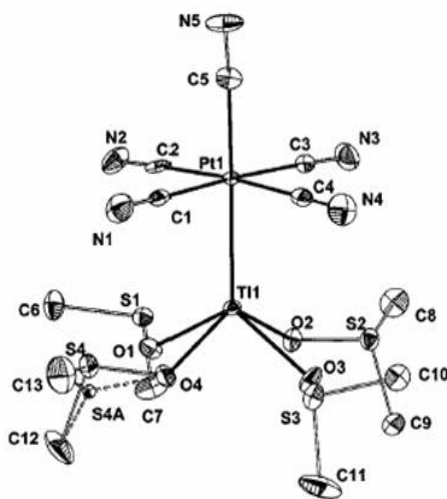
komponens	[Pt ²⁺]	[Tl ³⁺]	[CN ⁻]
Oldat 1	0,04 M	0,08 M	0,16 M
Oldat 2	0,08 M	0,04 M	0,32 M

9. táblázat Az EXAFS mérésekkel nyert legfontosabb adatok.

minta	kölcsönhatás	N (db)	kötéstáv	hiba
Oldat 1	<i>Platina L₃-edge</i>			
	Pt-Tl	1	2,659(1)	0,0056(1)
	Pt-C	4	1,969(2)	0,0043(1)
	Pt...N	4	3,094(2)	0,0089(3)
	Pt-Tl-C	16	3,39(1)	0,013(1)
Oldat 1	<i>Tallium L₃-edge</i>			
	Tl-Pt	1	2,667(2)	0,0053(3)
	Tl-O	5,5	2,259(4)	0,0195(5)
	Tl...S	5,5	3,288(9)	0,038(2)
	Tl-O-S	11	3,472(3)	0,0043(3)
Oldat 2	<i>Platina L₃-edge</i>			
	Pt-Tl	1	2,659(1)	0,0056(1)
	Pt-C	4	1,969(1)	0,0055(2)
	Pt...N	4	3,098(2)	0,0104(2)
	Pt-Tl-C	16	3,39(1)	0,015(1)
Oldat 2	<i>Tallium L₃-edge</i>			
	Tl-Pt	1	2,677(4)	0,0096(5)
	Tl-O	5	2,282(2)	0,0050(2)
	Tl...S	5	3,327(5)	0,0140(7)
	Tl-O-S	10	3,526(3)	0,0027(3)

4.3.4. DFT számítások

Számításainkhoz olyan ECP-re illetve báziskészletre volt szükségünk, amely mind a platina, mind a tallium atomokra megfelelő. Több próbálkozás után a CRENBL ECP-t és a hozzá tartozó bázist választottuk, amely elfogadható számolási időt vett igénybe és a kapott adatok jó egyezést mutattak a kísérletből nyert információkkal.



64. ábra A $[(CN)_5Pt-Tl(DMSO)_4]$ komplex kristályszerkezete.

Egy ismert szilárd kristályszerkezetre, a $[(CN)_5Pt-Tl(DMSO)_4]$ komplexre (64. ábra) kalibráltuk a kiválasztott elméleti szintet és ennek geometriai paramétereivel vetettük össze a számított értékeket (10. táblázat). A legfontosabb paraméter, a d_{Pt-Tl} kötés 265,6 pm értéke valamivel ugyan nagyobb a röntgenszerkezetből ismerttől (261,3 pm), de összességében az egyezés megfelelő.

10. táblázat Az $[(CN)_5Pt-Tl(DMSO)_4]$ komplex néhány kísérleti és számított paraméterének összevetése.

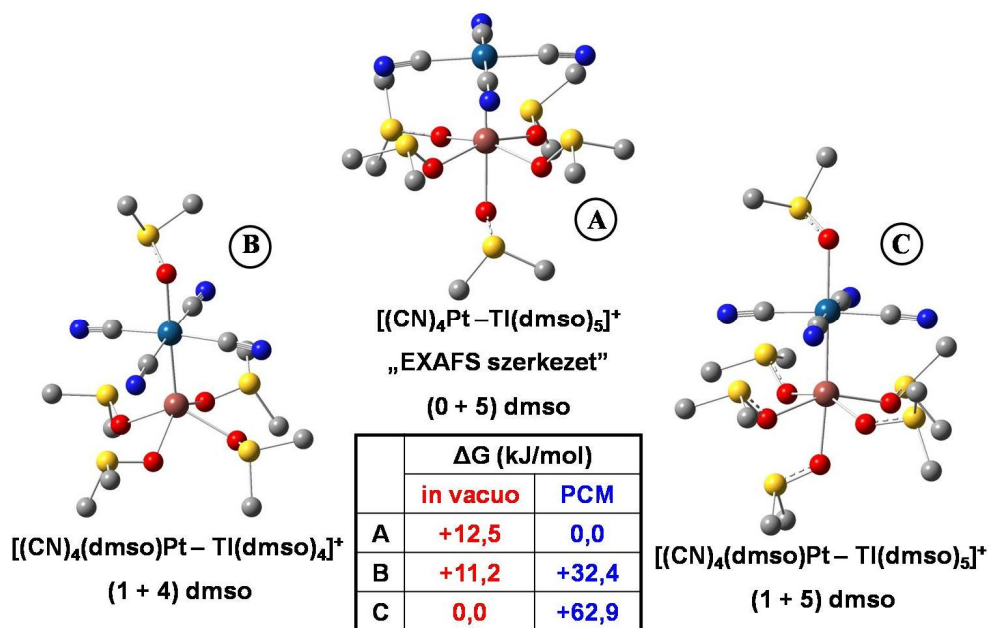
KÖTÉS	$[(CN)_5Pt - Tl(DMSO)_4]$	
	X-ray	DFT (in vacuo)
Pt1 – Tl1	2,6131	2,656
Tl1 – O1	2,2925	2,376
Tl1 – O2	2,2905	2,375
Tl1 – O3	2,2875	2,376
Tl1 – O4	2,3114	2,375
Pt1 – C1	2,0087	2,029
Pt1 – C2	2,0187	2,029
Pt1 – C3	2,0178	2,029
Pt1 – C4	2,0097	2,029
Pt1 – C5	2,0377	2,032
SZÖG		
Pt1 – Tl1 – O3	120,68	116,1
Pt1 – Tl1 – O4	113,97	115,9
Pt1 – Tl1 – C1	89,72	86,7
Pt1 – Tl1 – C5	178,52	180,0
O1 – Tl1 – O2	76,30	78,9
O1 – Tl1 – O3	119,73	127,9
Tl1 – O3 – S3	121,83	122,1
Tl1 – O4 – S4	115,13	122,7

4.3.4.1. Geometriaoptimalás

Az NMR mérések és az EXAFS alapján feltételezett szerkezetet (**A**) vetettük össze másik két lehetséges, általunk feltételezett formával. Az egyik, a kalibrálásra használt szerkezet analógiájára felépített szerkezet (**B**), ahol a platina oldalon a négy cianid mellett egy DMSO ligandum, míg a

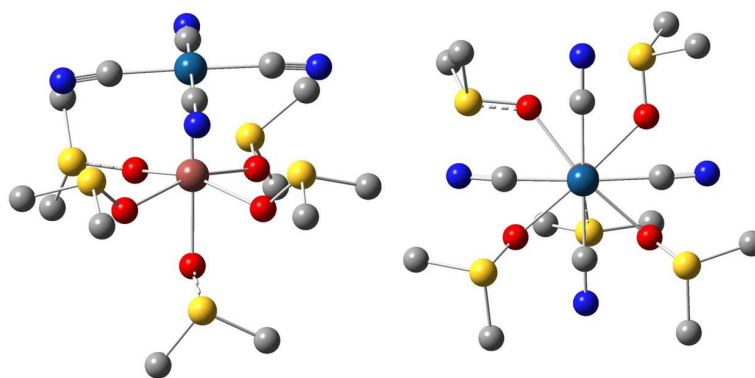
tallium oldalon négy DMSO molekula koordinálódik. A másik szerkezet (C) az EXAFS formától annyiban tér el, hogy a platina oldalon a négy cianid mellett egy további DMSO is található.

Számításainkat gázfázisban végeztük, illetve az optimált szerkezetekkel PCM számításokat végeztünk az oldószerhatás vizsgálatára. A gáz fázisú számítások eredményei azt mutatják, hogy nincs jelentős energia különbség a szerkezetek között. A legkedvezőbbnek a C forma adódott, míg a másik két komplex szinte megegyező energia állapotú. Mindamelllett a PCM számítások teljesen megváltoztatják a relatív energiákat és jelentős stabilizációt eredményez az A szerkezetre. Ezt az eredményt helyénvalóbbnak ítélni lehet, mivel az aprotikus szerves oldószerben végzett PCM számítások általában megbízhatóbbak, szemben a vizes oldatokkal, mert nem kell számolni a hidrogén-hidak okozta nehézségekkel. A szerkezetek és az energiák együttesen láthatók a 65. ábrán.



65. ábra A DMSO oldószerben feltételezett Pt–Tl fém-fém kötésű komplexek szerkezetei és energiái.

Az **A** szerkezetet alaposabban megvizsgálva látható, hogy a komplexnek nincs szimmetria eleme (66. ábra). Ezt a sztöchiometriát ugyan több DMSO ligandum konformáció mellett is megnéztük. Olyan esetekben is, ahol a komplexnek volt szimmetriasíkja (amely a lehető legnagyobb szimmetria lehet ezen forma esetében), de ezek is energetikailag kedvezőtlenebbnek adódtak. A DMSO ligandumok eltérő térállása egyben a cianidok nem ekvivalens állapotát eredményezik. Ez magyarázatul szolgálhat a szokatlanul széles ^{13}C és ^{205}Tl NMR jelekre, esetleg a ^{195}Pt NMR jel detektálhatatlanságára és a Raman-sáv hiányára is.



„EXAFS szerkezet”

66. ábra Az **A** szerkezet különböző nézetei, jobboldalon a Pt-Tl kötés irányából.

A kötéstávolságok vizsgálata megtévesztő lehet ebben az esetben, hiszen a kalibrálás során látható volt, hogy a számított $d_{\text{Pt-Tl}}$ érték 4,2 pm-mel nagyobb a szilárd fázisú kísérleti adathoz képest. Az általunk vizsgált szerkezetre az EXAFS alapján oldatban megállapított $d_{\text{Pt-Tl}}$ érték 267 pm. Ez majdnem tökéletes egyezést mutat a **C** szerkezetre kapott értékkel. Ha nem feltételezünk nagy eltérést a szilárd fázisú és oldatbeli kötéstávolságok között, akkor figyelembe véve a fém-fém kötés kísérleti és számított értékeit, szintén a **A** forma (273,5 pm) felé billen a mérleg nyelve.

4.3.4.2. TD-DFT számítások

A TD-DFT módszer alkalmas gerjesztési átmenetek számítására. A számítások a különböző molekulapályák (MO) közti gerjesztések energiaértékeiről, illetve az átmenetek intenzitásáról ad információt. Mindhárom komplex esetén kiszámítottuk a 20 legkisebb szingulett elektron átmenetet. A gerjesztési átmenetek energiájából és intenzitás értékeiből szimuláltuk az UV-látható spektrumot. Minden esetben valamely alacsonyabb energiájú MO-ról a LUMO-ra történt az átmenet. Mindhárom szerkezetre elvégeztük a TD-DFT számításokat és az alábbi egyenlet felhasználásával építettük fel a spektrumokat:

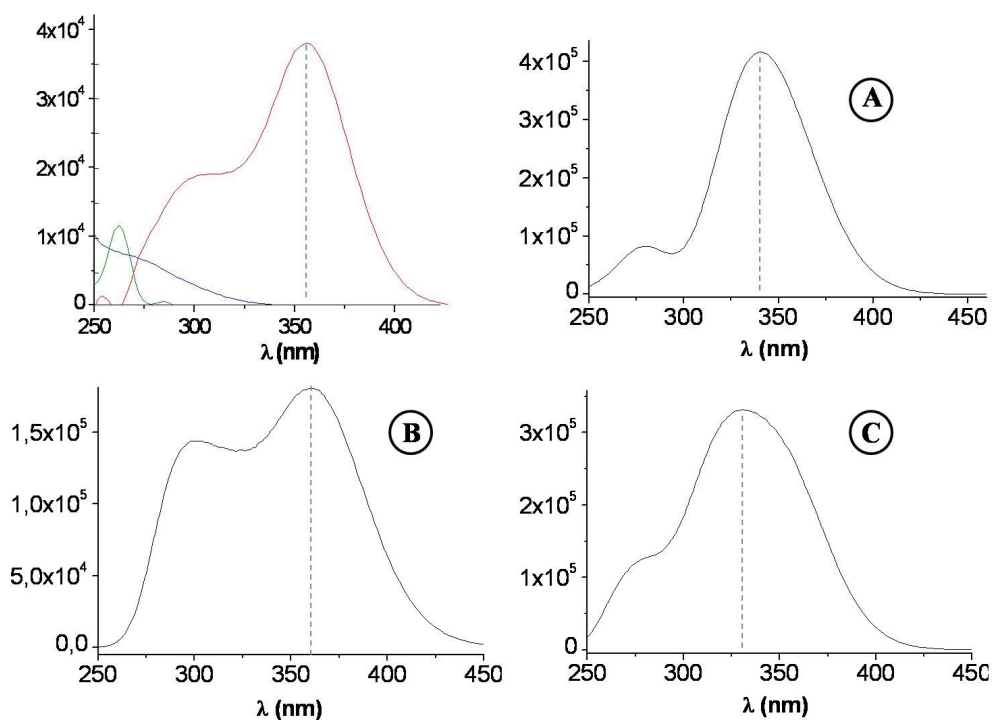
$$\varepsilon(E) = \sum_{(i)} a_i \exp(-2,773(E-E_i)^2/\Delta_{1/2}^2) \quad (12)$$

$$a_i = 2,174 \times 10^9 f_i / \Delta_{1/2} \quad (13)$$

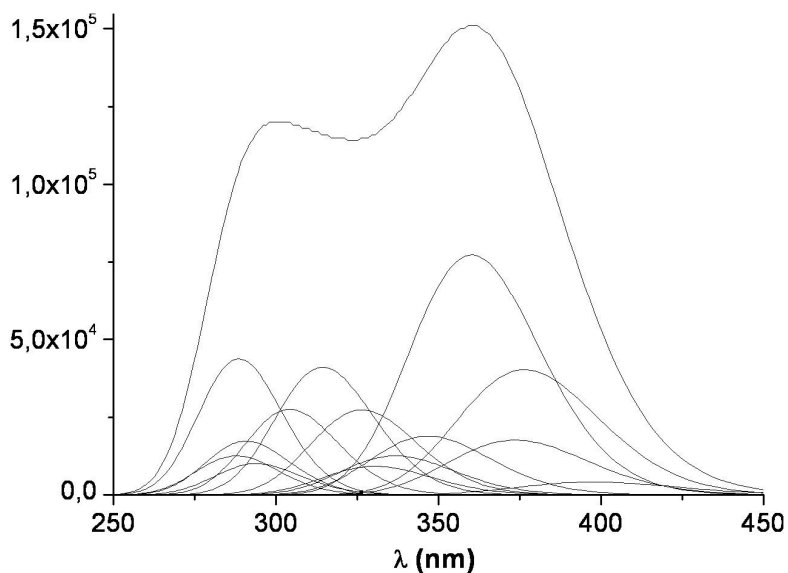
Az egyenletben szereplő $\Delta_{1/2} = 3600 \text{ cm}^{-1}$ értékét a kísérleti spektrumból becsültük meg, a 356 nm-nél levő tisztán a fém-fém kötésű komplexhez tartozó sávot felhasználva, míg az f_i oszcillátor erősséget (intenzitást) és a gerjesztésekhez tartozó energiákat ($E-E_i$) a számításokból nyertük.

A gerjesztési átmenetek burkológörbéje minden esetben két maximumot eredményezett. A kísérleti spektrummal összevetve (67. ábra), formailag az **A** szerkezet szimulált spektruma mutatja a legjobb egyezést.

Igaz, a két maximum intenzitás aránya kissé eltér a kísérletes adatokból számolt moláris abszorbancia spektrumától, de a maximum értékekhez tartozó hullámhossz majdnem tökéletesen megegyezik. Emellett a szimulált félérték-szélesség is egyértelműen az **A** formánál egyezik a legjobban. Így a PCM és a TD-DFT számításokat alapul véve igazolható az EXAFS mérésekből meghatározott összetétel. A 68. ábrán az **A** forma gerjesztési átmenetei és azok burkológörbéje látható.



67. ábra A feltételezett szerkezetek gerjesztési átmenetei számolt burkológörbéinek és az UV-látható mérésekből meghatározott moláris abszorbanca spektrum formai összevetése.



68. ábra Az EXAFS szerkezet gerjesztési átmenetei és azok burkológörbéje.

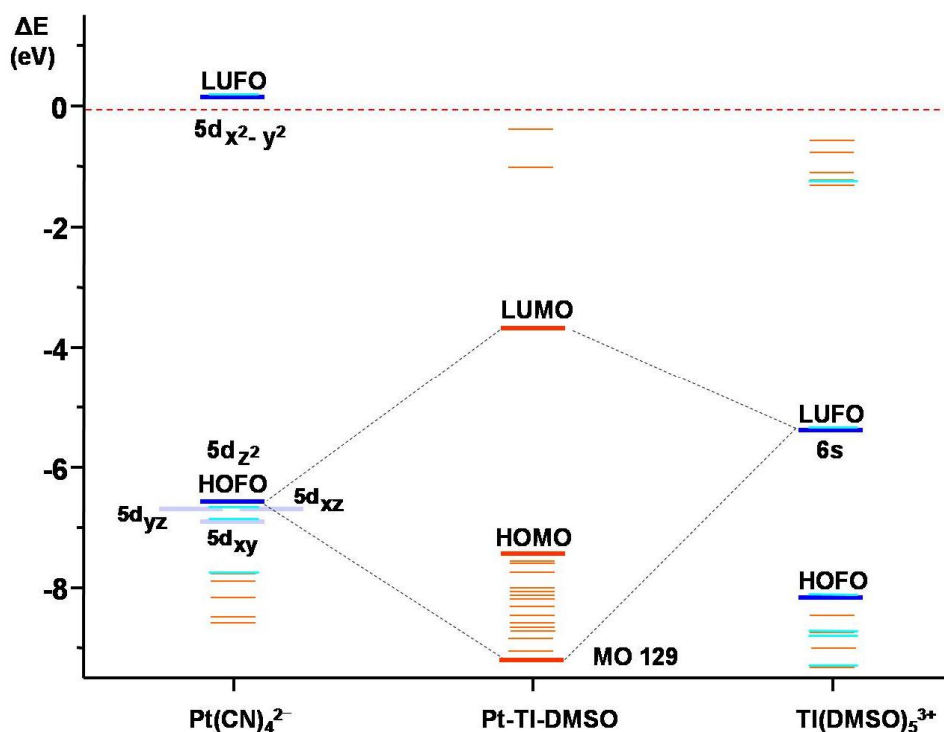
4.3.4.3. A Pt–Tl kötésrendszer

A DMSO oldószerben képződő platina és tallium közti fém-fém kötés jellegére is kerestük a magyarázatot, hiszen eddig vizes közegben egy C–Tl–Pt háromatomos-négyelektronos kötésrendszert jelöltek meg a nagy stabilitású fém-fém kötés stabilitásának magyarázatára. A kötés természetét már csak a [(CN)₄Pt–Tl(DMSO)₅] összetételű **A** szerkezet esetében vizsgáltuk meg. Ehhez teljes populáció analízist kellett végeznünk, mely a vegyületünk és a fém-fém kötés mentén „felhasított” két fragmens (a [Pt(CN)₄]²⁻ és a [Tl(DMSO)₅]³⁺ egységek) molekula pályáinak (FO: fragment orbital) számítását jelenti. Az így kapott MO pályákból építhetjük fel az MO diagramunkat (69. ábra). Az analízis során a molekulapályák összetételét vizsgáltuk meg, azaz hány százalékban járulnak hozzá egy-egy MO-hoz a platina(II), a tallium(III), a cianid és a DMSO ligandumok különböző pályái. A fém-fém kötés kötőpályája az MO 129, míg lazító pályája a LUMO. E két molekulapálya a platina(II) betöltött 5d(z²) és a tallium(III) betöltetlen 6s pályáinak kombinációjából alakul ki. A cianid és a DMSO ligandumok hozzájárulása a fém-fém kötés kialakulásához elhanyagolható. A komplex MO129, HOMO és LUMO pályái a 70. ábrán láthatók.

Ez a kötés felfogható egy donor-akceptor kölcsönhatásnak, amely a jelen tapasztalat szerint sokkal kisebb termodinamikai stabilitást (logK ≈ 3) eredményez, mint a



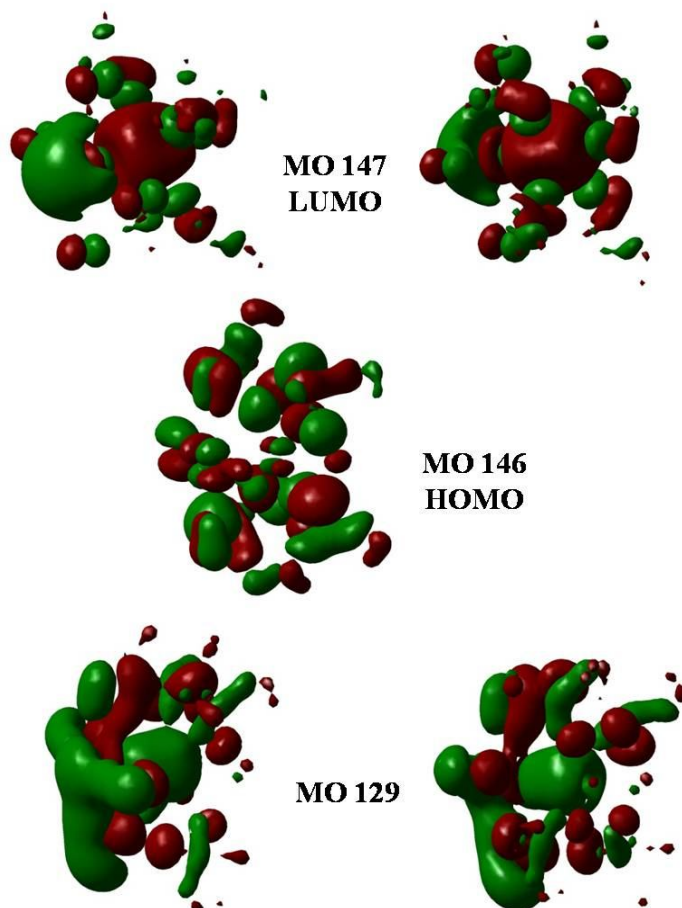
reakció vizes oldatában mért logK > 10 értéke.



69. ábra Az A szerkezet MO diagramja.

A molekulapályákat a TD-DFT gerjesztési átmeneteivel összevetve, információt kaphatunk az átmenetek jellegéről is. Ezek alapján csak részben beszélhetünk fém-fém töltésátviteli sávról, javarészt ugyanis ligandum-fém átmenetektől származik a töltésátvitel. A fém-fém töltésátviteli sávok a nagyobb energiájú, 280-320 nm, gerjesztési átmenetektől épülnek fel. Ezzel szemben a 360-375 nm tartományba eső sávok szinte teljesen ligandum-fém átmenetek, még hozzá DMSO-fém átmenetek. Az intenzív szín megjelenéséért tehát a tallium(III)-hoz koordinált DMSO ligandumok a felelősek.

Al³⁺-, Tl³⁺- és Ln³⁺-komplexek szerkezetének és dinamikájának tanulmányozása DFT és NMR módszerek alkalmazásával



70. ábra Az A szerkezet MO129, HOMO és LUMO pályái.

5. ÖSSZEGZÉS

Doktori munkám során komplexek oldatokban lejátszódó intramolekuláris átrendeződésének és izomerei egymásba alakulásának mechanizmusait tanulmányoztam illetve szerkezetvizsgálatokat végeztem.

Dolgozatom témái: az alumínium(III) EDTA és PMG ligandumokkal képzett komplexeinek és a lantanoida(III)ionok néhány makrociklusos vegyülettel kialakított komplexeinek, azok szerkezeti és dinamikai sajátosságainak vizsgálata, illetve a platina-tallium fém-fém kötésű vegyületsalád egy, a dimetilszulfoxid (DMSO) oldószerben kialakuló újabb tagjának szerkezeti tanulmányozása.

Munkám jelentős részét elméleti kémiai módszerekkel, kvantumkémiai számításokkal valósítottam meg, melyek eredményeit a spektroszkópiai módszerekkel mért kísérleti eredményekkel vetettük össze. Kísérleti munkám főként multinukleáris NMR és UV-látható spektrofotometriás mérésekből állt, de alkalmaztuk az ESI-MS és az EXAFS módszereket is.

Az új tudományos eredményeket az alábbiakban foglalom össze:

I. Az alumínium(III)-EDTA rendszer

- Részletes mechanizmus javaslatokat tettünk az $[\text{Al}(\text{EDTA})]^-$ komplex különböző protonáltsági fokain bekövetkező belső átrendeződéseire kvantumkémiai számításokkal.

- A folyamat pH függésének értelmében kis pH értékeknél, ahol a meghatározó forma az $[\text{Al}(\text{HEDTA})]$, egy proton- és víz- (oldószer) katalizálta mechanizmust találtunk, amely több részlépből áll, úgymint a protonálódás, az (axiális/ekvatoriális) acetát kar disszociációja, az etilén csoport inverziója, a koordinált acetát karok deformációja, az (ekvatoriális/axiális) acetát kar koordinációja és végül a deprotonálódás. Az etilén csoport inverziója indukálja a protonált acetát kar disszociációját, de attól függetlenül is megvalósul a disszociációt követően. A teljes folyamat valójában egy enantiomer pár egymásba alakulása. A folyamatot segítheti a

víz, mint lehetséges ligandum, stabilizálva az intermediereket trigonális-bipiramisos geometriából oktaédes geometriába történő átrendeződéssel, illetve ennek folytán az acetát kar deformáció részleges spontán megvalósulásával. A folyamat sebesség meghatározó lépése az ekvatoriális kar disszociációja. Összességében az átalakulás nem kívánja meg a teljes IMDA csoport(ok) - energetikailag egyébként nagyon kedvezőtlen - disszociációját. A kísérleti eredményekhez hasonlóan az etilén csoport inverzió aktiválási energiája kisebb, mint az acetát karok disszociációjáé.

- A protonkatalízis megszűnése nagyobb pH-nál a cserefolyamat sebességének csökkenését vetítette előre, melyet igazoltunk az [Al(EDTA)]⁻ komplex nem protonált formájának átrendeződésének vizsgálatával, ahol kétlépéses folyamatban valósul meg az axiális-ekvatoriális acetát karok illetve az etilén csoportok eltérő helyzetű hidrogénjeinek cseréje, az enantiomerek egymásba alakulása. A két lépés, az etilén csoport inverziója és az acetát karok koncertikus deformációja egymástól függetlenül mehet végbe anélkül, hogy bármelyik kar disszociálna. A folyamat aktiválási energiája nagyobb a proton katalizálta úthoz képest, ami megfelel a kísérletileg tapasztaltaknak.

- Megvizsgáltuk az [Al(EDTA)(OH)]²⁻ vegyeskomplex átrendeződését is, ahol trigonális bipiramisos és oktaédes geometriák közti átalakulással magyarázható az acetát karok cseréje, ami egy-egy Al-N kötés disszociációját jelenti. Összességében nyolc forma (négy oktaédes és négy trigonális bipiramisos) lehetséges, melyek között további kapocs lehet az etilén csoport inverziója, illetve a karok deformációja. Mindegyik formának van enantiomer párja, melyekhez a trigonális bipiramisos formák nitrogén-inverzióján keresztül juthatunk el.

II. Az alumínium(III)-glifozát rendszer

- Az Al-glifozát rendszer esetében ¹H lecsatolt ³¹P NMR mérésekkel sikerült a jeleket hozzárendelni a különböző összetételű komplexekhez.

- ESI-MS mérésekkel igazoltuk az NMR mérések és potenciometriás titrálások alapján feltételezett bisz- és dimer komplexek jelenlétét, emellett egy korábban nem ismert trimer formát is azonosítottunk.

- Megvizsgáltuk az alumínium(III)-glifozát rendszerben képződő ML_2 és M_2L_2 komplexeinek lehetséges izomereit kvantumkémiailag számításokkal. Mindkét esetben hat (a dimer esetében a hat legnagyobb szimmetriával rendelkező, így feltételezéseink szerinti legstabilabb) formának relatív energiáit vetettük össze, melyek gázfázisban ± 30 kJ/mol, míg „oldatban” ± 20 kJ/mol értéken belül különböznek. Ezek alapján egyidejűleg több izomer is jelen lehet egy-egy összetételnél, ami magyarázza a nagyszámú ^{31}P NMR jelből álló spektrumokat.

- Részletesen tanulmányoztuk a bisz-komplexek egymásba alakulásának lehetőségeit. A jelentős aktiválási energiák igazolják az izomerek lassú folyamatban történő átalakulását, mely szerint azok külön-külön detektálhatóak megfelelő (^{31}P) NMR időskálán.

III. A lantanoida(III)-makrociklusos ligandum rendszerek

- Megvizsgáltuk az eurórium(III) és a lutécium(III) DOTA és annak metilénfoszfónát-származékaival képzett komplexeinek izomerarányát kvantumkémiailag számításokkal. Okta- és nonakoordinált formák relatív energiáit vetettük össze a kísérleti eredményekkel, melyek alapján igazoltuk egyes komplexek esetén a belső koordinációs szférában levő víz jelenlétét illetve hiányát.

- Részletesen tanulmányoztuk a $[Lu(DOTA)]^-$ komplex izomerei közötti átalakulást mindkét, az irodalomban is leírt úton. Ezek alapján az acetát karok rotációja során a négy kar egyszerre csavarodik egy koncertikus folyamatban, miközben a komplex C_4 szimmetriája nem változik. A tetraaza-gyűrű etilén csoportjainak inverziója többlépéses folyamat, ami több úton is végbemehet, azonban létezik egy kitüntetett út, amely egy C_2 szimmetriával rendelkező formán keresztüli átalakulással magyarázható. A két részlépés, az acetát karok csavarodás és a gyűrűinverzió egymástól független és együttesen eredményezik az NMR mérésekkel igazolt, az

enantiomerek közt bekövetkező átalakulást. A tetraaza-gyűrű inverziója energetikailag valamivel kedvezőbb, mint az acetát karok rotációja.

- Hasonló részletességgel vizsgáltuk meg a [Lu(DO2A2P)]³⁻ komplex izomereinek lehetséges átalakulásait is. Ebben az esetben mind a karok rotációja, mind a tetraaza-gyűrű inverziója többlépéses folyamat. Előbbi tapasztalat a metilénfoszfonát csoportok nagyobb mozgékonyásával, a foszfonát funkciós csoport kétfogú ligandumként való szerepével magyarázható. A karok egy meghatározott sorrendben (metilénfoszfonát₁, acetát₁, acetát₂, metilénfoszfonát₂) fordulnak át. A tetraaza-gyűrű inverziója szintén több módon valósulhat meg (akárcsak a [Lu(DOTA)]⁻ esetén). Összességében itt is egy enantiomer pár két egymástól független részfolyamatban végbemenő, egymásba történő átalakulásáról van szó. Itt azonban a tetraaza-gyűrű inverziója energetikailag jelentősen kedvezőbb folyamat. Így az enantiomerizáció sebesség meghatározó lépése a karok rotációja, azon belül is az acetát karok deformációja.

- Multinukleáris NMR mérésekkel meghatároztuk a [La(DO2A2P)]³⁻ komplex esetében is az aktiválási paramétereket, melyek nem eredményeztek jelentős eltérést a [Lu(DO2A2P)]³⁻ komplexhez képest.

- Kvantumkémiai számításokkal megvizsgáltuk a [La(DO2A2P)]³⁻ komplex izomereinek átalakulását is. Számottevő eltérést a lutécium(III)komplexhez képest csupán a karok rotációjánál tapasztaltunk, mivel a TSAP izomer irányából tekintve az átalakulást a második acetát karral együtt a második metilénfoszfonát kar is átfordul. Az aktiválási energiák szintén jó egyezést mutattak a kísérleti úton meghatározott paraméterekkel.

- GIAO-DFT számításokkal szimuláltuk a [La(DO2A2P)]³⁻ és a [Lu(DO2A2P)]³⁻ komplexek ¹³C NMR spektrumait és összevetettük a kísérleti eredményekkel. A jobb korreláció alapján igazoltuk a TSAP izomer jelenlétét oldatban mindkét komplex esetében.

- Kvantumkémiai számításokkal igazoltuk a $[\text{Gd}(\text{DOTA})]^-$ komplex mindkét izomere esetén a vízcseré folyamat disszociatív úton történő megvalósulását. Az aktiválási energia értékek és a fémion-víz oxigén kötéstávolságok segítségével alátámasztottuk a TSAP izomerben lezajló gyorsabb vízcserét.

IV. Egy új Pt-Tl fém-fém kötésű vegyületet vizsgálata DMSO oldószerben

- ^{13}C és ^{205}Tl NMR módszerrel részben felderítettük a Pt-Tl fém-fém kötésű vegyületsalád egy új tagjának szerkezetét. Ezek alapján a komplex egy platina és egy tallium atomot tartalmaz, míg a platina oldalon négy cianidion koordinálódik.

- EXAFS mérésekkel a komplex szerkezetének kérdéses pontjaira is választ kaptunk. A komplexben a tallium oldalán öt DMSO oldószer molekula található, míg a platina oldalán a négy cianidion mellett nincs DMSO ligandum.

- UV-látható spektrofotometriás ($\log K = 3,38 \pm 0,02$) illetve ^{13}C NMR mérésekkel ($\log K = 2,9 \pm 0,2$) egyaránt meghatároztuk a $[(\text{CN})_4\text{Pt-Tl}(\text{DMSO})_5]$ komplex egyensúlyi állandóját.

- DFT számításokkal támasztottuk alá az EXAFS mérések alapján feltételezett szerkezetet. Mind a geometriaoptimalások, mind a TD-DFT módszerrel szimulált UV-látható spektrumok igazolják a kísérleti úton meghatározott összetételt.

- Kvantumkémiai számításokkal meghatároztuk a Pt-Tl fém-fém kötés illetve a töltésátviteli sávok jellegét. Ezek alapján a fém-fém kötés a tallium üres 6s és platina betöltött $5d(z^2)$ pályák kombinációjából adódik. Az új komplexben képződő kémiai kötésnek a vizes oldatban képződő komplexekétől való eltérő jellege adhat magyarázatot arra, hogy az előbbieket termodinamikai stabilitása sokkal kisebb. A töltésátviteli sáv javarészt LMCT (Ligand to Metal Charge Transfer), míg valós MMCT (Metal to Metal Charge Transfer) csupán az UV tartományban található.

6. SUMMARY

The fluxional movements of different complexes and mechanism of the interconversion of their isomers along with the structures of the complexes have been studied in this Ph. D. thesis.

The aim of this work is to elucidate the dynamic processes and the structure of the complexes of aluminium(III)EDTA, aluminium(III)PMG and the complexes of lanthanides(III) with different macrocyclic ligands bearing acetate and methylene phosphonate pendant arms. Furthermore, a new Pt-Tl metal-metal bonded complex has also been studied in DMSO solvent.

Theoretical methods, namely quantum chemical computations have dominantly been used and the results have systematically been compared to detailed spectroscopic results, i.e. to different NMR techniques, UV-VIS spectroscopy, ESI-MS and EXAFS.

The major conclusions of this work are as follows:

I. The aluminium(III)-EDTA system

- The mechanism of intra-molecular movements for the different protonated forms of [Al(EDTA)] has been proposed from DFT calculations.

- At low pH where the dominating form is the Al(HEDTA) (the protonated complex), a proton and water (solvent) assisted mechanisms have been found. The mechanism consists of several elementary steps, i.e. protonation, dissociation of the protonated (axial/equatorial) acetate arm, inversion of ethylene group, deformation of the coordinated acetate arm, re-coordination of the dissociated (equatorial/axial) acetate arm and finally the deprotonation. The inversion of the ethylene group induces the dissociation of the acetate arm, although this moiety could also be inverted following the dissociation of the acetate arm. The whole process is an enantiomerization process which could also be assisted by water. The water molecule stabilizes the intermediates involved in the structural change from trigonal-

bipiramidal to octahedral geometry, or via subsequent spontaneous deformation of the acetate arm. The rate determining step is the dissociation of the equatorial acetate arm. All together, the overall process does not require the complete and energetically very unfavourable dissociation of an iminodiacetate group of the EDTA ligand. In accordance with the experimental results the activation barrier of the inversion of ethylene group is lower than those of the dissociation of acetate arms.

- At higher pH there are no proton catalysed processes, therefore slower exchange is expected. The two step exchange process of the $\text{Al}(\text{EDTA})^-$ (resulting in the enantiomerisation) consist of the inversion of the ethylene group and the simultaneous deformation of the four acetate arms. These two steps are not linked to each other and the dissociation of either acetate group is not required. The calculated activation energy for this process is higher than those of the proton-assisted process which is in good agreement with the experimental data.

- We have also studied the rearrangement of $\text{Al}(\text{EDTA})(\text{OH})^{2-}$, the ternary complex, where the exchange of the acetate arms can be explained by the transition between the octahedral and the trigonal-bipiramidal forms via dissociation of an Al–N bond in each forms. There are all together eight structures derived (four octahedral and four trigonal-bipiramidal ones) which are cross-connected via inversion of the ethylene group and the deformation of the acetate chelate-rings. All structures have an enantiomeric pair and the enantiomerisation may happen through the nitrogen-inversion of the trigonal-bipiramidal forms.

II. The aluminium(III)-glyphosate system

- Based on combined pH-potentiometric and multinuclear NMR measurements a new equilibrium model has been suggested for the aluminium(III)-glyphosate system.

- The assignation of the ^1H NMR signals to the different complex species has been done by ^{31}P decoupled ^1H NMR measurements.

- ESI-MS measurements have been done to support the existence of the bis- and dimer complexes. Moreover we have found a new trinuclear complex.

- DFT calculations have been done to find the possible isomers of ML₂ and M₂L₂ complexes. Six isomers for ML₂, while only the most symmetrical and probably the most stable dimer species were considered. The calculated energy of the complexes is in the range of ± 30 kJ/mol in vacuo and ± 20 kJ/mol „in solution”. The relatively small energy differences may be accounted for the presence of several isomers of a given complex in solution resulting in signal rich, complicated ³¹P NMR spectra.

- The detailed study of the exchange processes of the bis-complexes returned quite high activation barriers, therefore slow exchange rates could be expected in accordance with the experimental findings, i.e. “slow exchange regime” on the actual (³¹P) NMR time scale.

III. The lanthanoid(III)-macrocyclic ligand systems

- The isomer-ratio of europium(III) and lutetium(III) complexes formed with DOTA and its methylenephosphonate analogue ligands have also been investigated by DFT calculations. The calculated relative energy values of octa- and nona-coordinated species have been compared to experimental values and based on this comparison presence or absence of water molecules in the inner-sphere has been verified.

- We have also studied the exchange mechanism of the isomers of Lu(DOTA)⁻ for both pathways known in the literature. According to the first scenario the four acetate arms turn simultaneously in a concerted process and the C₄ symmetry of the complex is kept during this rearrangement. The second route of enantiomerization is the inversion of the four ethylene groups which is a four-step process passing through several pathways. However, there is a favoured pathway which yields an intermediate in the second step with C₂ symmetry. The arm rotation and the ring inversion are not related to each other, and they together result in the

enantiomerization process often identified by NMR experiments, too. Energetically the ring inversion is somewhat more favoured compared to the rotation of the acetate pendants.

- In case of $\text{Lu}(\text{DO2A2P})^{3-}$ both the rotation of the acetate arms and the ring inversion are four step processes. The rotation of the pendant arms occurs in a well defined order (methylene phosphonate₁, acetate₁, acetate₂, methylene phosphonate₂). The ring inversion has several pathways (similarly to that of $\text{Lu}(\text{DOTA})^-$). The overall process is a mutual exchange between the pairs of the enantiomers in two independent sub-processes. The ring inversion is energetically favoured, therefore the rate determining step is the rotation of the arms, especially the rotation of acetate arms, because of the easier movements of the bulky phosphonate groups.

- Multinuclear NMR spectroscopy was used to obtain the activation barriers for the ring inversion and arm rotation processes for $\text{La}(\text{DO2A2P})^{3-}$ complex. Based on the comparison of these parameters to the ones published for the $\text{Lu}(\text{DO2A2P})^{3-}$ no substantial differences were noted..

- We have studied also the mechanism of the exchange of the enantiomers for the $\text{La}(\text{DO2A2P})^{3-}$ by means of DFT calculations. Notable difference compared to the Lu-complex could only be seen for the arm rotation, where considering the conversion from the TSAP (twisted square antiprismatic) isomer the „second” acetate and the „second” phosphonate arm rotate jointly. The calculated and measured activation barriers were in a good agreement.

- GIAO-DFT calculations have been done to simulate the ^{13}C NMR spectra of the $\text{La}(\text{DO2A2P})^{3-}$ and $\text{Lu}(\text{DO2A2P})^{3-}$ complexes. The better agreement to the experimental spectra was found for the TSAP isomer which means that this isomer exists in solution for both complexes.

- The water exchange processes for the SAP (square antiprismatic) and TSAP isomers of the $\text{Gd}(\text{DOTA})^-$ was found to occur by dissociative mechanism with the use of DFT method. Both the calculated activation parameters and metal – oxygen distances support the hypothesis, that the

water exchange should be faster in the TSAP isomer as it was found experimentally.

IV. Study of a new Pt-Tl metal-metal bonded complex in DMSO solvent

- Structure of a new Pt-Tl bonded complex has been elucidated by ¹³C and ²⁰⁵Tl NMR spectroscopy. Based on these results we can state that the complex contains one platinum atom, one thallium atom and four cyanide ligands coordinated to the platinum center.

- EXAFS measurements have shown five DMSO ligands coordinated to the thallium center but no more solvent molecules are coordinated to the platinum atom.

- We have determined the equilibrium constants for the [(CN)₄Pt-Tl(DMSO)₅]⁻ using both UV-VIS and ¹³C NMR spectroscopy and the values are log *K* = 3.38 ± 0.02 and log *K* = 2.9 ± 0.2, respectively.

- Geometry optimization and TD-DFT simulated UV-VIS spectra support the EXAFS results.

- Full population analysis has shown that the metal-metal bond is a combination of the empty 6s orbital of thallium and the populated 5d(z²) orbital of the platinum. This bond is very different from the ones found in aqueous solutions and it may rationalise the substantially lower thermodynamic stability of the later complex. The yellow colour of the complex can be contributed mainly to LMCT (ligand to metal charge transfer) transitions, while MMCT (metal to metal charge transfer) can be detected only in UV region.

7. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] A. Bodor, I. Bányai, I. Tóth: *Coord. Chem. Rev.* **228:(2)**, (2002) 175–186.
- [2] A. Bodor, I. Bányai, L. Zékány, I. Tóth: *Coord. Chem. Rev.*, **228:(2)**, (2002) 163–173.
- [3] A. Bodor, I. Tóth, I. Bányai, Z. Szabó, G. T. Hefter: *Inorg. Chem.*, **39**, (2000) 2530–2537.
- [4] A. Bodor, I. Tóth, I. Bányai, L. Zékány, S. Sjöberg: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, (2003) 2793–2803.
- [5] N.L. Hakem, P.G. Allen, E.R. Sylwester, J. Radioanal. Nucl. Chem. **250** (1) (2001) 47.
- [6] P.M. Jardie, D.L. Taylor, *Geoderma* **67** (1–2) (1995) 125.
- [7] I.G. Farbenindustrie A–G Germ. Pat., 638071; *Chem. Abstr.*, **31** (1937) 1044.
- [8] S.M. Carlisle, J.T. Trevors, Water, *Air Soil Pollut.* **39** (1988) 409–420.
- [9] P. Sprankle, W.F. Meggitt, D. Penner, *Weed Sci.* **23** (1975) 224–228.; P. Sprankle, W.F. Meggitt, D. Penner, *Weed Sci.* **23** (1975) 229–234.
- [10] R.L. Glass, *J. Agric. Food Chem.* **35** (1987) 497–500.
- [11] E. Morillo, T. Undabeytia, C. Maqueda, *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997) 3588– 3592.
- [12] Y. Schnürer, P. Persson, M. Nilsson, A. Nordgren, R. Giesler, *Environ. Sci. Technol.* **40** (2006) 4145–4150.
- [13] E. Morillo, T. Undabeytia, C. Maqueda, A. Ramos, *Chemosphere* **40** (2000) 103– 107.
- [14] W.E. Dubbin, G. Sposito, M. Zavarin, *Soil Sci.* **165** (2000) 699–707.
- [15] J. Sheals, S. Sjöberg, P. Persson, *Environ. Sci. Technol.* **36** (2002) 3090–3095.
- [16] B. Nowack, A.T. Stone, *J. Colloid Interf. Sci.* **214** (1999) 20–30.
- [17] B. Nowack, A.T. Stone, *Environ. Sci. Technol.* **33** (1999) 3627–3633.
- [18] M. McBride, K.H. Kung, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **53** (1989) 1668–1673.
- [19] M.B. McBride, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **55** (1991) 979–985.
- [20] P.G. Daniele, C. DeStefano, E. Prenesti, S. Sammartano, *Talanta* **45** (1997) 425– 431.

- [21] R.J. Motekaitis, A.E. Martell, *J. Coord. Chem.* **14** (1985) 139–149.
- [22] M. Kilyén, A. Lakatos, R. Latajka, I. Labádi, A. Salifoglou, C.P. Raptopoulou, H. Kozolowski, T. Kiss, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 3578–3586.
- [23] W. Jung, Y.K. Chung, D.M. Shin, S. Kim, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75** (2002) 1263.
- [24] T.N. Polynova, N.P. Bel'skaya, D. Tyurk de Garciya Banus, M.A. Porai-Koshits, L.I. Martynenko, *Zh. Strukt. Khim.* **11** (1970) 164.
- [25] (a) R.J. Day, C.N. Reilley, *Anal. Chem.* **36** (1964) 1073; (b) R.J. Day, C.N. Reilley, *Anal. Chem.* **37** (1965) 1326.
- [26] M. C. Gennaro, P. Mirti, C. Casalino, *Polyhedron* **2** (1) (1983) 13-18
- [27] Y. Ba, S. Han, L. Ni, T. Su, A. Garcia, *J. Chem. Educ.*, **83** (2) (2006) 296-298
- [28] (a) R. Meier, S. A. Bedell, G. Henkel, *Inorganica Chimica Acta* **337** (2002) 337-343; (b) R. Meier, *Habilitation Thesis, University of Leipzig*, (2003)
- [29] A. Cabeza, S. Bruque, A. Guagliardi, M.A.G. Aranda, *J. Solid State Chem.* **208** (2001) 160–278.
- [30] Ch. M. Nday, B. D. Drever, Th. Salifoglou, B. Platt, *Journal of Inorganic Biochemistry* **104** (2010) 919–927.
- [31] Shannon, R. D., *Acta Cryst.*, **A32**, (1976) 751.
- [32] Nieboer, E., *Structure and Bonding*, **22**, (1975) 1.
- [33] Helm, L., Merbach A. E., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28**, (1991) 245.
- [34] Yamaguchi, Y., Nomura, M., Wakita, H., Ohtaki, H., *J. Chem. Phys.*, **89**, (1988) 5153.
- [35] Kumar, K.; Chang, C. A.; Tweedle, M. F. *Inorg. Chem.*, **32**, (1993) 587–593.
- [36] Kumar, K.; Jin, T.; Wang, X.; Desreux, J. F.; Tweedle, M. F. *Inorg. Chem.* **33**, (1994) 3823–3829.
- [37] Brücher, E. *Top. Curr. Chem.* **221**, (2002) 103– 122.
- [38] Merbach, A. E., Tóth, É.: *The Chemistry of Contrast Agents in Medical Magnetic Resonance Imaging*, Wiley: New York, (2001).
- [39] Toth, E; Pubanz, D; Vauthey, S; Helm, L; Merbach, A.E. *Chem.-Eur. J.* **2** (12) (1996) 1607-1615

- [40] T. Mani, Gy. Tircso, O. Togao, P. Zhao, T. Soesbe, M. Takahashi, and A. D. Sherry, *Contrast Media Mol. Imaging* **4** (2009) 183–191
- [41] S. Aime, A. Barge, M. Botta, A. S. De Sousa, and D. Parker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, (1998) No. 19
- [42] Dunand FA, Dickins RS, Parker D, Merbach AE., *Chemistry*. **7(23)**, (2001) 5160-7
- [43] Yerly, F.; Dunand, F.A.; Toth, É.; Figueirinha, A.; Kovacs, Z.; Sherry, A.D.; Geraldes, C.F.G.C.; Merbach, A.E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **5** (2000) 1001-1006
- [44] Szilagyi, E; Toth, E; Brucher, E; Merbach, AE *J. Chem. Soc. Dalton* **15** (1999) 2481-2486
- [45] Jászberényi, Z; Sour, A.; Tóth, É.; Benmelouka, M; Merbach, A.E. *Dalton Trans.* (2005) 2713-2719
- [46] Burai, L; Tóth, E; Sour, A; Merbach, A. E. *Inorg. Chem.* (2005) 44 (10) 3561-3568
- [47] Jászberényi, Z; Tóth, E; Kálai, T; Király, R; Burai, Brücher, E; Merbach, A. E.; Hideg, K *DaltonTrans.* (2005)
- [48] Mato-Iglesias, M.; Platas-Iglesias, C.; Djanashvili, K.; Peters, J.A.; Tóth, É.; Balogh, E.; Muller, R.N.; Vander Elst, L.; de Blas, L; Rodríguez-Blas, T. *Chem. Commun.* **37** (2005) 4729-4731
- [49] Corey, E. J.; Bailar, J. C., Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, (1959) 2620– 2629.
- [50] Beattie, J. K. *Acc. Chem. Res.*, **4**, (1971) 253–259.
- [51] Aime, S.; Botta, M.; Fasano, M.; Marques, M. P. M.; Geraldes, C. F. G. C.; Pubanz, D.; Merbach, A. E. *Inorg. Chem.*, **36**, (1997) 2059–2068.
- [52] Hoefl, S.; Roth, K. *Chem. Ber.*, **126**, (1993) 869–873.
- [53] Aime, S.; Botta, M.; Ermondi, G. *Inorg. Chem.*, **31**, (1992) 4291–4299.
- [54] Jacques, V.; Desreux, J. F. *Inorg. Chem.*, **33**, (1994) 4048–4053.
- [55] Aime, S.; Barge, A.; Botta, M.; Fasano, M.; Ayala, J. D.; Bombieri, G. *Inorg. Chim. Acta*, **246**, (1996) 423–429.
- [56] Woods, M.; Aime, S.; Botta, M.; Howard, J. A. K.; Moloney, J. M.; Navet, M.; Parker, D.; Port, M.; Rousseaux, O. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, (2000) 9781–9792.

- [57] Dunand, F. A.; Aime, S.; Merbach, A. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, (2000) 1506–1512.
- [58] Zhang, S.; Kovacs, Z.; Burgess, S.; Aime, S.; Terreno, E.; Sherry, A. D.; *Eur. J. Chem.*, **7**, (2001) 288–296.
- [59] Woods, M.; Kovacs, Z.; Zhang, S.; Sherry, A. D. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, (2003) 5889–5892.
- [60] Henriques, E. S.; Geraldes, C. F. G. C.; Ramos, M. *J. Mol. Phys.*, **101**, (2003) 2319–2333.
- [61] Ranganathan, R. S.; Raju, N.; Fan, H.; Zhang, X.; Tweedle, M. F.; Desreux, J. F.; Jacques, V. *Inorg. Chem.*, **41**, (2002) 6856–6866.
- [62] Chang, C. A.; Liu, C. Y.-L.; Chen, C.-Y.; Chou, X.-M. *Inorg. Chem.*, **40**, (2001) 3448–3455.
- [63] Fossheim, R.; Dugstad, H.; Dahl, S. G. *Eur. J. Med. Chem.*, **30**, (1995) 539–546.
- [64] Fossheim, R.; Dahl, S. G. *Acta Chem. Scand.*, **44**, (1990) 698–706.
- [65] Henriques, E. S.; Bastos, M.; Geraldes, C. F. G. C.; Ramos, M. J. *Int. J. Quantum Chem.*, **73**, (1999) 237–248.
- [66] Cosentino, U.; Moro, G.; Pitea, D.; Villa, A.; Fantucci, P. C.; Maiocchi, A.; Uggeri, F. *J. Phys. Chem. A*, **102**, (1998) 4606–4614.
- [67] Hess, B. A., Jr.; Kedziorski, A.; Smentek, L.; Bornhop, D. J. *J. Phys. Chem. A*, **112**, (2008) 2397–2407.
- [68] Yazyev, O. V.; Helm, L.; Malkin, V. G.; Malkina, O. L. *J. Phys. Chem. A*, **109**, (2005) 10997–11005.
- [69] Smentek, L.; Hess, B. A., Jr.; Cross, J. P.; Manning, H. C.; Bornhop, D. J. *J. Chem. Phys.*, **123**, (2005) 244302.
- [70] Yazyev, O. V.; Helm, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2008) 201–211.
- [71] Yerly, F.; Borel, A.; Helm, L.; Merbach, A. E. *Eur. J. Chem.*, **9**, (2003) 5468–5480.
- [72] Borel, A.; Helm, L.; Merbach, A. E. *Chem. Eur. J.*, **7**, (2001) 600–610.

- [73] Cosentino, U.; Villa, A.; Pitea, D.; Moro, G.; Barone, V.; Maiocchi, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, (2002) 4901–4909.
- [74] Sherry, A. D.; Malloy, C. R.; Jeffrey, F. M. H.; Cacheris, W. P.; Geraldles, C. F. G. C. *J. Magn. Reson.*, **76**, (1988) 528–533.
- [75] Rill, C.; Kolar, Z. I.; Kickelbick, G.; Wolterbeek, H. T.; Peters, J. A. *Langmuir*, **25**, (2009) 2294–2301.
- [76] Yang, T.-H.; Zhou, K.; Bao, S.-S.; Zhu, C.-J.; Zheng, L.-M. *Inorg. Chem. Commun.*, **11**, (2008) 1075–1078.
- [77] Burai, L.; Király, R.; Lázár, I.; Brücher, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 813–820.
- [78] Corsi, D. M.; van Bekkum, H.; Peters, J. A. *Inorg. Chem.*, **39**, (2000) 4802–4808.
- [79] Buster, D. C.; Castro, M. M. C. A.; Geraldles, C. F. G. C.; Malloy, C. R.; Sherry, A. D.; Siemers, T. C. *Magn. Reson. Med.*, **15**, (1990) 25–32.
- [80] Sherry, A. D.; Ren, J.; Huskens, J.; Bruchner, E.; Toth, E.; Geraldles, C. F. G. C.; Castro, M. M. C. A.; Cacheris, W. P. *Inorg. Chem.*, **35**, (1996) 4604–4612.
- [81] Delgado, R.; Costa, J.; Guerra, K.; Lima, L. M. P. *Pure Appl. Chem.*, **77**, (2005) 569–579.
- [82] Geraldles, C. F. G. C.; Sherry, A. D.; Kiefer, G. E. *J. Magn. Reson.*, **97**, (1992) 290–304.
- [83] Avecilla, F.; Peters, J. A.; Geraldles, C. F. G. C. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 4179–4186.
- [84] Botta, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2000), 399–407.
- [85] Rudovsky, J.; Cigler, P.; Kotek, J.; Hermann, P.; Vojtisek, P.; Lukes, I.; Peters, J. A.; Vander Elst, L.; Muller, R. N. *Chem.;Eur. J.*, **11**, (2005) 2373–2384.
- [86] Kalman, F. K.; Baranyai, Z.; Toth, I.; Banyai, I.; Kiraly, R.; Brucher, E.; Aime, S.; Sun, X.; Sherry, A. D.; Kovacs, Z. *Inorg. Chem.*, **47**, (2008) 3851–3862.
- [87] I. Tóth, B. Györi, *Thallium: Inorganic Chemistry*, in „*Encyclopedia of Inorganic Chemistry*”, 2nd ed. by R.B. King, Wiley (2005)
- [88] J. Glaser, In *Advances in thallium aqueous solution chemistry*, ed. By A.J. Sykes, Academic Press: San Diego, (1995) **43**, 1-69

- [89] Pykkö, P., *Chem. Rev.*, **97**, (1997) 597-636.
- [90] Greenwood, N. N., Earnshaw, A., *Az elemek kémiája. Nemzeti Tankönyvkiadó: Budapest*, (1999) 1579.
- [91] K. Berg, J. Glaser, M. C. Read and I. Tóth, *J. Amer. Chem. Soc.*, **117**, (1995) 7550.
- [92] M. Maliarik, J. Glaser, I. Tóth, M. Webba da Silva and L. Zékány, *Eur. J. of Inorg. Chem.*, (1998) 565-570.
- [93] Jalilehvand, F.; Maliarik, M.; Sandstöröm, M.; Mink, J.; Persson, I.; Persson, P.; Toth, I.; Glaser, J. *Inorg. Chem.*, **40**, (2001) 3889-3899.
- [94] Autschbach, J.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, (2001) 5320-5324.
- [95] Autschbach, J.; Le Guennic, B. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, (2003) 13585-13593.
- [96] M. Maliarik, J. Glaser and I. Tóth, *Inorg. Chem.*, **37**, (1998) 5452.
- [97] Maliarik, M.; Plyusnin, V. F.; Grivin, V. P.; Tóth, I.; Glaser, J. *J. Phys. Chem. A*, **112**, (2008) 5786-5793.
- [98] M. Maliarik, K. Berg, J. Glaser, M. Sandström and I. Tóth, *Inorg. Chem.*, **37**, (1998) 2910-2919.
- [99] F. Jalilehvand, L. Eriksson, J. Glaser, M. Maliarik, J. Mink, M. Sandström, I. Tóth, J. Tóth, *Chemistry, A European Journal*, **7**, (2001) 2167–2177.
- [100] (a) Nagy, P.; Tóth, I.; Fábrián, I.; Maliarik, M.; Glaser, J. *Inorg. Chem.*, **42**, (2003) 6907-6914. (b) Nagy, P.; Tóth, I.; Fábrián, I.; Maliarik, M.; Glaser, J. *Inorg. Chem.*, **43**, (2004) 5216-5221. (c) P. Nagy: *Kinetics and Mechanism of Platinum-Thallium Bonded Complexes and Structural Characterization of Some Thallium Cyanides, in the Solid State*, Ph.D. értekezés, Debreceni Egyetem (2004) http://ganymedes.lib.unideb.hu:8080/dea/bitstream/2437/79529/2/de_1894.PDF
- [101] Ma, G.; Kritikos, M.; Glaser, J. *Eur. J. of Inorg. Chem.*, (2001) 1311-1319.
- [102] Ma, G.; Fischer, A.; Glaser, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002), 1307-1314.
- [103] Ma, G.; Kritikos, M.; Maliarik, M.; Glaser, J. *Inorg. Chem.*, **43**, (2004) 4328-4340.
- [104] Ma, G.; Maliarik, M.; Sun, L.; Glaser, J. *Inorg. Chim. Acta*, **357**,

(2004) 4073-4077.

[105] Nagy, P.; Józai, R.; Fábrián, I.; Tóth, I.; Glaser, J. *J. Mol. Liquids*, **118**, (2005) 195-207.

[106] Guibin Ma: *On Thallium(III) and Binuclear Platinum-Thallium Complexes with N-donor Ligands in Solution and in Solid*, PhD Thesis, KTH (2001)
<http://kth.diva-portal.org/smash/get/diva2:8892/FULLTEXT01>

[107] M. Maliarik: *Compounds with Non-Buttressed Metal-metal bond between Platinum and Thallium. Model Systems for Photoinduced Two-Electron-Transfer*, PhD Thesis, KTH (2001).
<http://kth.diva-portal.org/smash/get/diva2:8942/FULLTEXT01>

[108] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648.

[109] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.*, **B 37** (1988) 785.

[110] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 11623.

[111] Dolg, M.; Stoll, H.; Savin, A.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta*, **75**, (1989) 173–194.

[112] Ross, R. B.; Powers, J. M.; Atashroo, T.; Ermler, W. C. *J. Chem. Phys.*, **93**, (1990) 6654.

[113] Peng, C.; Ayala, P. Y.; Schlegel, H. B.; Frisch, M. J., *J. Comput. Chem.*, **17**, (1996) 49–56.

[114] Peng, C.; Schlegel, H. B. *Isr. J. Chem.*, **33**, (1994) 449–454.

[115] J. Tomasi, M. Persico, *Chem. Rev.* **94** (1994) 2027–2094.

[116] Barone, V.; Cossi, M.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.*, **107**, (1997) 3210-3221.

[117] Ditchfield, R. *Mol. Phys.*, **27**, (1974) 789–807.

[118] Stevens, W. J.; Krauss, M.; Basch, H.; Jaisens, P. G. *Can. J. Chem.*, **70**, (1992) 612–630.

[119] Cundari, T. R.; Stevens, W. *J. Chem. Phys.*, **98**, (1993) 5555–5565.

[120] Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 8218-8224.

[121] Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **256**, (1996) 454.

Al³⁺-, Tl³⁺- és Ln³⁺-komplexek szerkezetének és dinamikájának tanulmányozása DFT és NMR módszerek alkalmazásával

[122] Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahub, D. R. *J. Chem. Phys.*, **108**, (1998) 4439.

[123] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komáromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

[124] R. Józsa: *Al(III)- és Tl(III)-aminopolikarboxilátok és Tl(III) átmenetifém-ionokkal alkotott fém-fém kötést tartalmazó cianokomplexei szerkezetének és fluxionalitásának vizsgálata NMR spektroszkópia alkalmazásával, Ph.D. értekezés, Debreceni Egyetem (2006)*

<http://ganymedes.lib.unideb.hu:8080/dea/bitstream/2437/83134/4/ertekezes.pdf>

[125] C. Reichardt, *Pure Appl. Chem.*, **76**, 1903-19, (2004)

[126] E. Brücher and I. Bányai, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, (1980) 749

[127] Brücher E. *Magyar Kém. Foly.*, **11**, (1972) 572-575.

[128] E. Brücher, G. Laurenczy, L. Radics, *Magyar Kém. Foly.*, **11**, (1983) 519-523.

[129] Z. Takács: *Al³⁺-glifozát komplexek vizsgálata vizes oldatban és Al₂O₃-felületen, Diplomamunka, Debreceni Egyetem (2007)*

[130] T.G. Appleton, J.R. Hall, I.J. McMahon, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 2052–2061.

[131] P.H. Smith, F.E. Hahn, A. Hugi, K. Raymond, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 726.

- [132] Z. Szabó, J. Chem. Soc., *Dalton Trans.* (2002) 4242–4247.
- [133] V.B. Di Marco, G.G. Bombi, M. Tubaro, P. Traldi, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **17** (2003) 2039–2046.
- [134] V.B. Di Marco, G.G. Bombi, M. Ronaldo, P. Traldi, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **20** (2006) 710–712.
- [135] P.S. Petrosyants, M.A. Malyarik, A.B. Ilyukhin, *Zhur. Neorg. Khim.* **40** (1995) 769–775.
- [136] W. Schmitt, P.A. Jordan, R.K. Henderson, G.R. Moore, C.E. Anson, A.K. Powell, *Coord. Chem. Rev.* **228** (2002) 115.
- [137] R. Józai, I. Kerekes, I. Satoshi, S. Kiyoshi, L. Zékány, I. Tóth, *Dalton Trans.* (2006) 3221–3227.
- [138] Parker, D.; Dickins, R. S.; Puschmann, H.; Crossland, C.; Howard, J. A. K. *Chem. Rev.*, **102**, (2002) 1977–2010.
- [139] C. F. G. C. Geraldés, A. D. Sherry, G. E. Kiefer, *Magn. Res.*, **97**, (1992) 290-304
- [140] J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, Chemical Center, University of Lund, Sweden (1982),
- [141] T. Veszprémi, M. Fehér, *A kvantumkémia alapjai és alkalmazása*, Műszaki Könyvkiadó: Budapest, (2002)

8. FÜGGELÉK

8.1. Az értekezés anyagához kapcsolódó közlemények

1. M. Purgel, C. Platas-Iglesias, A. de Blas, T. Rodríguez-Blas, Zs. Baranyai, I. Bányai, and I. Tóth: **An NMR and DFT Investigation on the Conformational Properties of Lanthanide(III) 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane-1,4,7,10-tetraacetate Analogues Containing Methylene phosphonate Pendant Arms**
Inorg. Chem. **49** (2010) 4370–4382
2. M. Purgel, Z. Takács, C. M. Jonsson, L. Nagy, I. Andersson, I. Bányai, I. Pápai, P. Persson, S. Sjöberg and I. Tóth: **Glyphosate Complexation to Aluminium(III). An Equilibrium and Structural Study in Solution using Potentiometry, Multinuclear NMR, ATR-FTIR, ESI-MS and DFT Calculations**
Journal of Inorganic Biochemistry, **103** (2009) 1426–1438
3. R. Józszai, M. Purgel, I. Pápai, H. Wakita and I. Tóth: **Multinuclear NMR and DFT Studies of the Structure and Fluxionality for M(III)-ethylenediamine-tetraacetate Complexes (M(edta)⁻, M = Al, Ga and In) in Solution.**
Journal of Molecular Liquids, **131-132** (2007) 72-80
4. M. Purgel, M. Malariik, C. Platas-Iglesias, I. Persson and I. Tóth: **Structure and equilibrium of the Platinum – Thallium cyanido complexes in DMSO, közlésre előkészítve**
5. M. Purgel, R. Józszai, I. Pápai, I. Tóth: **Multinuclear NMR and DFT Studies of the Structure and Fluxionality of the Al(edta)⁻ complex, közlésre előkészítve**

8.2. Az értekezés anyagához kapcsolódó előadások

1. Purgel M., C. Platas-Iglesias, Baranyai Zs., Bányai I. és Tóth I.: **Lantanoida-makrociklusos komplexek: az izomerizáció tanulmányozása DFT és NMR módszerrel**
XLIV. Komplexkémi Kollokvium, 2009. május 27-29, Siófok

- 2. Purgel M. és Tóth I.: Platina-tallium fém-fém kötést tartalmazó vegyületek dimetilszulfoxidban**
XLIII. Komplexkémiai Kollokvium, 2008. május 28-30, Siófok
- 3. Purgel M., Pápai I., Jószi R. és Tóth I.: Az Al(III)edta komplex intramolekuláris átrendeződése: NMR és DFT eredmények**
XLII. Komplexkémiai Kollokvium, 2007. május 23-25, Mátrafüred
- 4. Purgel M., Pápai I. és Tóth I.: Az Alumínium(III)edta komplex intramolekuláris átrendeződés mechanizmusának vizsgálata NMR és kvantumkémiai módszerekkel**
XXX. Kémiai Előadói Napok, 2007. október 29–31, Szeged
- 5. I. Tóth, Z. Takács, M. Purgel, I. Bányai, I. Pápai, I. Andersson and S. Sjöberg: Glyphosate Complexation to Aluminium(III). Equilibrium and Structural Study in Solution by Potentiometry, Multinuclear NMR, ESI-MS and DFT Calculation**
8th Keele Meeting, Třešt, Csehország, 2009. január 22.
- 6. I. Tóth, M. Purgel, M. Maliarik, J. Glaser: Naked Tl-Pt Bonded Cyano Complexes: New Results**
30th ICSC, Perth, Ausztrália, 2007. július 16-20

8.3. Az értekezés anyagához kapcsolódó poszterek

- 1. M. Purgel, C. Platas-Iglesias, Zs. Baranyai, I. Bányai and I. Tóth: A DFT and NMR study on the structural and dynamical properties of Lanthanide(III) complexes with DOTA and DO2A2P ligands**
10th International Symposium on Applied Bioinorganic Chemistry 2009. szeptember 25 - 28, Debrecen
- 2. M. Purgel, M. Maliarik, C. Platas-Iglesias, I. Persson, J. Glaser and I. Tóth: Structure and Equilibrium of the Platinum – Thallium Cyanide Complexes in DMSO**
31st International Conference on Solution Chemistry 2009. augusztus 21-25, Innsbruck, Ausztria
- 3. M. Purgel, C. Platas-Iglesias, Zs. Baranyai, I. Bányai and I. Tóth: A DFT and NMR study on the structure and dynamics of the LuDO2A2P complex**

Al³⁺-, Tl³⁺- és Ln³⁺-komplexek szerkezetének és dinamikájának tanulmányozása DFT és NMR módszerek alkalmazásával

3rd Meeting of working Group 2 COST D38 „MRI Contrast Agents” 2009. február 19-20, Delft, Hollandia

4. M. Purgel, I. Pápai, R. Józai and I. Tóth: NMR and DFT study of the intra-molecular rearrangement of aluminum(III)-edta
37th Inorganic Reaction Mechanism Group Meeting, 2008. január 9-12, Barcelona, Spanyolország

5. M. Purgel, I. Pápai, R. Józai and I. Tóth: Study of the intra-molecular rearrangement of aluminium(III)-edta by NMR and DFT calculations
30th ICSC, 2007. július 16-20, Perth, Ausztrália