



**Al(III)- ÉS TI(III)- AMINO-POLIKARBOXILÁTO ÉS
TI(III) ÁTMENETI FÉMIONOKKAL ALKOTOTT FÉM-
FÉM KÖTÉST TARTALMAZÓ CIANO KOMPLEXEI
SZERKEZETÉNEK ÉS FLUXIONALITÁSÁNAK
VIZSGÁLATA NMR SPEKTROSZKÓPIA
ALKALMAZÁSÁVAL**

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

Jószai Róbert

Témavezető: Dr. Tóth Imre egyetemi tanár

Debreceni Egyetem
Debrecen, 2006

1. BEVEZETÉS

Az alumínium a földkéreg leggyakoribb fémeseleme (8,3% (m/m)), a szervetlen természeti környezet alapvető alkotója. Fémként ma már nélkülözhetetlen szerkezeti anyag, vegyületei is széleskörű alkalmazást nyertek az ipar számos területén, a katalizátoroktól az ivóvíz előállításán át az élelmiszeradalékokig. Az Al(III) vizes oldatokban való kutatásának elsősorban mégis egyes természetes vizekben a „savas esők” okozta jelentős Al-koncentráció növekedés adott jelentős lökést az elmúlt 20–25 évben. Az Al(III)-ion vizsgálata nem kínál könnyű kísérleti módszereket. Nincs UV-látható elnyelése, diamágneses, azaz ESR jelet nem ad, redoxireakciói vizes közegben nem játszódnak le, így a szokásos elektrokémiai mérések nem alkalmazhatók. A pH-potenciometria fontos vizsgálati módszer, de alkalmazását a lassú egyensúlyi folyamatok nehezítik. Az ^{27}Al izotóp ($I = 5/2$) ugyan 100%-ban van jelen a természetben, és pl. az $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ jele jól mérhető, de a kvadrupólus mag NMR jele nem szimmetrikus közegben kiszélesedik, esetenként nem is észlelhető. Az NMR-spektroszkópia gyakran az Al(III)-komplex ligandumainak jelen mérve hasznos igazán.

A periódusos rendszer 13. csoportjába tartozó alumínium vizes oldatban kizárólag Al(III) formában fordul elő. Az ion egyértelműen „hard”, stabilis komplexeket képez a „hard” donorumokat tartalmazó ligandumokkal, így jól ismeretesek az alumíniumnak a F^- -ionnal és O donorumot tartalmazó ligandumokkal, pl. hidroxiddal és szerves karbonsavakkal alkotott komplexei.

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

laikusok között is ismerté vált mérgező volta miatt. Nyilván csökkentették az érdeklődést az elem és vegyületeinek hanyatló technikai alkalmazásai is. Az alap kutatáson túl, a speciális orvosdiagnosztikai felhasználása mellett az anyagtudomány egyes területein azért fel-felbukkan a tallium. Az NMR-spektroszkópia meghatározóan fontos kísérleti módszer a tallium modern kémiájában. Az elem mindkét izotópja, ^{205}Tl (70,5%) és ^{203}Tl (29,5%), $I = 1/2$ spinű mag, az ^1H NMR-re vonatkoztatott abszolút érzékenységi arány a gyakorlatban használt ^{205}Tl esetében 0,13, azaz nagyon jól mérhető. Ráadásul a kémiai eltolódás több ezer ppm tartományban változhat, érzékenyen jelezve a finom kémiai különbségeket is. A ^{205}Tl nem mérhető minden NMR laborban, azonban a ^{205}Tl -X skaláris csatolási állandók az X-magon mérve is rendelkezésre állnak és értékes szerkezeti adatokat jelentenek.

Manapság a nehéz fématomok közötti kölcsönhatásokat nagy érdeklődéssel vizsgálják, talán azért is, mert a fém-fém kötést tartalmazó vegyületek előállítása nagy gyakorlati jelentőséggel bír. Az átmenetifémek komplexei, köztük a platinavegyületek, heterogén és homogén katalizátorként egyaránt jelen vannak az ipari gyakorlatban. A $\text{Tl(III)/Tl(I)} - \text{Pt(II)/Pt(IV)}$ redoxireakciók a kételektronos redoxireakciók fontos modell-rendszerei. Jól ismert egyes Pt-vegyületeknél (pl. a $\text{K}_{1,75}\text{Pt(CN)}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ esetében), hogy a fém-fém kötések vonalán egydimenziós vezetés alakulhat ki. Nagyon divatos kutatási terület manapság a fémklaszterek fotofizikai, fotokémiai és mágneses tulajdonságainak vizsgálata is.

2. CÉLKITŰZÉSEK ÉS ALKALMAZOTT VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

Jelen munkánk során az Al(III) és a Tl(III) komplexeit vizsgáltuk, egyensúlyi és szerkezeti, valamint az oldatbéli fluxionalitásra vonatkozó adatokat kívántunk meghatározni. Célkítűzéseink, utalva a módszerekre és a kapott eredményekre is, röviden az alábbiak szerint foglalhatók össze.

Az Al(III) etiléndiamin- N,N'-2,2' -bisz(3-hidroxipropionsav)-val (H_2edbhp) való kölcsönhatását vizsgáltuk vizes oldatban. pH-potenciometria segítségével a

komplexek egyensúlyi állandóit, röntgendiffrakciós vizsgálatok alapján a szilárd komplex $(\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{edbhp})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, míg elektropray ionizációs tömegspektroszkópiás (ESI MS), ^1H , és ^{27}Al NMR mérések alapján az oldatban jelenlévő részecske szerkezetét kívántuk megtudni.

Az $\text{M}(\text{edta})^-$ (ahol $\text{M}=\text{Al}$, Ga , In és Tl) rendszerek vizsgálata oldatban ^1H , ^{13}C és ^{27}Al NMR alkalmazásával történt, követve a fluxionalitás alakulását a hőmérséklet, a pH és az oldószerek változtatásával. A kísérleti tapasztalatokat összevetettük DFT számolások végző együttműködő partnereink eredményeivel is.

A töltés nélküli $[(\text{CN})_5\text{Pt}-\text{Tl}_{(s)}]^0$ -vegyületből kiindulva előállítottunk olyan származékokat, melyek különböző aminopolikarboxilát ligandumokat tartalmaznak. A képződő komplexeket UV-VIS és ^1H , ^{13}C , ^{195}Pt , ^{205}Tl NMR-spektroszkópia, sikeres kristálynövesztés esetében röntgendiffrakció alkalmazásával, néhány esetben pedig DFT (density functional theory, sűrűségfunkcionál elmélet) segítségével kíséreltük meg minél alaposabban jellemezni.

A $\text{K}_2[\text{M}(\text{CN})_4]$ komplexek (ahol $\text{M} = \text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pt}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$) és a $\text{Hg}(\text{CN})_2$ közötti kölcsönhatást vizsgáltuk UV-látható, valamint ^{195}Pt és ^{13}C NMR-spektroszkópia alkalmazásával vizes oldatokban, míg a szilárd adduktumok vizsgálata elektronmikroszkópia, Raman-, lumineszcencia- és röntgen-fotoelektron spektroszkópia (XPS), valamint egykristály röntgendiffrakció segítségével történt a szerkezeti és kötésviszonyok tisztázására.

3. AZ ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK ÖSSZEFOGLALÁSA

3.1. Az edbhp ligandum stabilis komplexet képez Al(III)-mal vizes oldatban a 4–8 pH-tartományban ($c_{\text{Al}} = c_{\text{EDBHP}} \geq 0,1 \text{ mmol/dm}^3$). A pH-potenciometria, ^1H és ^{27}Al NMR, ESI MS és egykristály röntgendiffrakciós vizsgálatok jól leírják a komplex egyensúlyi viszonyait és szerkezetét. A pH-potenciometriás és ESI MS mérések szerint a semleges töltésű hidroxidhidas $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{L}_2$ dimer ($\lg \beta_{22-2} = 14,16 \pm 0,03$) a meghatározó részecske vizes

oldatban. A ligandum jó alumínium megkötő a 4–8 pH-tartományban. A szilárd fázisú $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{edbhp})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dimer komplex torzult oktaédes szerkezetű és két hídhelyzetű hidroxidsoporttal kötődik egymáshoz a két fémcentrum. Mindkét ligandum terminálisan koordinálódik a fémcentrumokhoz két karboxilátsoport és két N donortatom révén, három ötagú kelátgyűrűt alkotva. A ligandumok alkoholos hidroxilsoportjai nem deprotonálódnak és nem is koordinálódnak. A komplex összetétele és szerkezete minden bizonnyal hasonló oldatban is. (3. közlemény)

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

Az $\text{In}(\text{edta})^-$ és a $\text{Tl}(\text{edta})^-$ -komplex szilárd szerkezete különbözik, az előbbiben trigonális hasáb, a $\text{Tl}^I\text{Tl}^{III}(\text{edta}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristályban az általunk meghatározott módon, **erősen torzult oktaédes térszerkezet** szerint helyezkednek el az edta donortatomjai. Oldatban azonban ez a különbség nem tapasztalható, a ^1H és ^{13}C NMR spektrumok hasonlóak, a karboxilátsoportok mindkét esetben ekvivalensek, nem tapasztalható fluxionalitás az adott NMR időskálákon.

Az NMR spektrumok pH-val való változása egyértelműen tükrözi a $M(\text{edta})(\text{OH})^{2-}$ vegyes komplexek kialakulását ($M = \text{Ga}, \text{In}$ és Tl), meghatároztuk a pK értékeket D_2O oldószerben, ezek rendre $6,08 \pm 0,06$, $9,17 \pm 0,07$ és $6,63 \pm 0,05$. (4. közlemény, 6. és 7. kézirat)

3.3. A $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{APK})$ -vegyületek oldatbeli szerkezetét multinukleáris NMR spektroszkópiával jellemeztük, meghatároztuk a rájuk vonatkozó NMR paramétereket. A $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}_{(s)}]^0$ -komplex jól oldódik 1 ekvivalens APK ligandum vizes oldatában, de **a fém-fém kötés megmarad a mimda és nta ligandumok esetében.** A $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})^{4-}$ rendszerben viszont **az edta⁴⁻ lassú egyensúlyi reakcióban részben felszakítja a vegyületben lévő fém-fém kötést.** Ugyanakkor a Pt-Tl kötés a $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ és $\text{Tl}(\text{edta})\text{CN}^{2-}$ bomlástermékek oldataiból kiindulva is kialakul, így a $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})^{4-}$ egy valós egyensúlyi folyamat intermediérének tekinthető. Megadtuk e folyamat egyensúlyi állandóját, a képződés és bomlás kinetikáját, mechanizmusát. Meghatároztuk a **$(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{nta})^{3-}$** szilárd szerkezetét egykristály röntgendiffrakciós méréssel. A szilárd anyagban mindkét fémcentrum enyhén torzult oktaéderes, a Pt-hoz öt cianidion a C-atomokon át és a Tl-atom kötődik, a talliumhoz a Pt-atom, az nta ligandum három karboxilátcsoportja egy-egy O-atomon át, a N-atom és egy vízmolekula is koordinálódik. A szerkezet vizes oldatban fluxionális, kiátlagolódik. Az MTA Kémiai Kutató Intézetében végzett elméleti számolások szerint a $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})^{4-}$ komplexben az edta egyik imda csoportjának csak egy karboxilátcsoportja koordinálódik. A komplex oldatban fluxionális, így az NMR spektrumok szimmetrikus szerkezetet jeleznek. (5. kézirat)

3.4. Szilárd fázisú, $\text{M(I)}_2\text{M(II)Hg}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1-3) ($\text{M(I)} = \text{Na}$ vagy K , $\text{M(II)} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) **adduktumokat állítottunk elő** $\text{Hg}(\text{CN})_2$ és a síknégyszetes $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ d^8 átmenetifémek cianokomplexei közötti reakcióban, meghatároztuk szerkezetüket egykristály röntgendiffrakciós mérésekkel. A **$\text{K}_2\text{PtHg}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

(1) kristályban az „egydimenziós” elektromos vezetőkre jellemző módon egymástól 5,607 Å távolságra végtelen $(-\text{Pt}-\text{Hg}-)_n$ „**egyatomos drótok**” vannak, a fémcentrumok között nincsenek cianidhidak. A tökéletesen lineáris polimer láncban a Pt–Hg távolság viszonylag rövid, 3,460 Å. A lumineszcencia élettartamok elemzése alapján az a következtetés vonható le, hogy a $\text{Hg}(\text{CN})_2$ egység elektronbefogóként hat, és ez a szerkezeti elem a felelős az (1) adduktumban mind a hosszabb, mind a rövidebb lecsengési idejű gerjesztett állapot élettartamának a $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ anyaghoz viszonyított csökkenéséért. A lumineszcencia kioltás (quenching) nagy valószínűséggel elektrontranszfer mechanizmus szerint valósulhat meg. A **$\text{Na}_2\text{PdHg}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)** és **$\text{K}_2\text{NiHg}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3)** adduktumok szerkezete eltérő az (1) vegyületétől. A szilárd szerkezetek **kettős sók** képződését bizonyítják, a fémcentrumok közötti távolság nagy ($d_{\text{Hg-Pd}} = 4,92 \text{ Å}$; $d_{\text{Hg-Ni}} = 4,61 \text{ Å}$), és köztük nincs kölcsönhatás. Meghatároztuk a fémionok elektronkötési energiáit az adduktumokban XPS mérésekkel, az eredmények kizárják a fémcentrumok közötti elektrontranszfer folyamatok jelenlétét. A $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -komplex és a síknégyszetes $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ d^8 átmenetifémek cianokomplexei közötti kölcsönhatások következtében vizes oldatban nem alakul ki fém-fém kötés, ellentétben az izoelektronos $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-} - \text{Tl}^{\text{III}}(\text{CN})_n^{+3-n}$ rendszerben tapasztaltakkal, ahol jellemző az erős, „csupasz” Pt–Tl fém-fém kötés kialakulása. (2. közlemény)

4. KÖZLEMÉNYEK JEGYZÉKE

7. M. Purgel, **R. Józai**, I. Pápai, L. Zékány, I. Bányai and I. Tóth:
 ^1H , ^{13}C NMR and DFT Study of the Al(III)-ethylenediamine-tetraacetate Complex in Solution. Mechanism of the Proton and/or Water Assisted Fluxionality.
Manuscript in preparation
6. **R. Józai**, A. C. Bényei, L. Zékány I. Pápai and I. Tóth:
Multinuclear NMR and DFT Studies of the Structure for Tl(III)-ethylenediamine-tetraacetate Complex in Solution. X-ray Structure of $\text{Tl}^{\text{I}}[\text{Tl}^{\text{III}}(\text{edta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
Manuscript in preparation
5. **R. Józai**, A. Fischer, M. Malariik, J. Glaser and I. Tóth:
Modification of the metal-metal bonded cluster, $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{CN})_n$: the reaction of the Tl-center with aminopolycarboxylate ligands.
Manuscript in preparation
4. **Róbert Józai**, Mihály Purgel, Imre Pápai, Hisanobu Wakita and Imre Tóth
Multinuclear NMR and DFT Studies of the Structure and Fluxionality for M^{III} -ethylenediamine-tetraacetate Complexes ($\text{M}(\text{edta})^-$, $\text{M} = \text{Al, Ga and In}$) in Solution.
J. of Molecular Liquids, **2006**, in press
3. **Róbert Józai**, Imola Kerekes, Igarashi Satoshi, Kiyoshi Sawada, László Zékány and Imre Tóth
Equilibrium and Structure of the Al(III)–Ethylenediamine-N,N'–bis 3-hydroxy–2–propionate (EDBHP) Complex. A Multi-method Study by Potentiometry, NMR, ESI MS and X-ray Diffraction.
Dalton Trans. **2006**, DOI:10.1039/b517192
2. **Róbert Józai**, Imre Beszeda, Attila C. Bényei, Andreas Fisher, Margit Kovács, Mikhail Malariik, Péter Nagy, Andrey Shchukarev and Imre Tóth
Metal–metal bond or isolated metal centers? Reaction of $\text{Hg}(\text{CN})_2$ with square planar transition metal cyanides.
Inorg. Chem., **2005**, *44*, 9643-9651.
1. Péter Nagy, **Róbert Józai**, István Fábián, Imre Tóth and Julius Glaser
The Decomposition and Formation of the Platinum–Thallium Bond in the $[(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{edta})]^{4-}$ Complex. Kinetics and Mechanism.
Juornal of Molecular Liquids, **2005**, *118*, 195-207.

ELŐADÁSOK ÉS POSZTEREK

17. **R. Józai**, I. Bányai, A. Béneyi, M. Purgel, I. Pápai, H. Wakita and I. Tóth
Multinuclear NMR Study of the Structure and Fluxionality of M^{III} -ethylenediamine-tetraacetate ($M(edta)$, $M=Al, Ga, In$ and Tl) Complexes in solution.

29 ICSC, Szlovénia, Portoroz, **2005**, Book of Abstracts, AP18, p. 81.

16. **R. Józai**, I. Bányai, A. Béneyi, M. Purgel, I. Pápai, H. Wakita and I. Tóth
Multinuclear NMR Study of the Structure and Fluxionality of M^{III} -ethylenediamine-tetraacetate ($M(edta)$, $M=Al, Ga, In$ and Tl) Complexes in solution.

MPG/MOEL-Symposium Magnetic Resonance in Physics, Chemistry, Biology and Medicine, Berlin-Dresden, 22.-25. May **2005**, Book of Abstracts, P 4.

15. **I. Tóth**, **R. Józai**, P. Nagy, I. Fábián, M. Maliarik and J. Glaser
Naked Tl -Pt Bonded Small Cyano Clusters: New Results.

Euresco Conference, Inorganic Chemistry, EuroConference on New Theoretical and Spectroscopical Approaches to Inorganic Chemistry, San Feliu de Guixols **2004**, Book of Abstracts, 75, p. 86.

14. **R. Józai**, I. Kerekes, I. Satoshi, K. Sawada and I. Tóth
Equilibrium and Structure of $Al(EDDHP)$ Complex.

Euresco Conference, Inorganic Chemistry, EuroConference on New Theoretical and Spectroscopical Approaches to Inorganic Chemistry, **2004**, Book of Abstracts, 37, p. 56.

13. **Józai Róbert**, Kerekes Imola, Igarashi Satoshi, Sawada Kiyoshi és Tóth Imre
Az $Al(EDDHP)$ komplex oldategyensúlyi és szerkezeti vizsgálata.

XXXIX. Komplexkémiái Kollokvium, Agárd-Gárdony, **2004**, Book of Abstracts p. 18.

12. **P. Nagy**, **R. Józai**, I. Fábián, I. Tóth and J. Glaser

Kinetics and mechanism of formation and decomposition of $(CN)_5PtTl(edta)^{4-}$.

Inorganic Reaction Mechanism Meeting, Athens, Greece, **2004**, Book of Abstracts, p. P37.

11. **P. Nagy**, **R. Józai**, I. Fábián, and I. Tóth

Formation kinetic studies on the $(CN)_5PtTl(edta)^{4-}$ complex.

Inorganic Mechanism Discussion Group, Newcastle, England, **2003**.

10. **R. Józai** and I. Tóth

Measuring pH in the NMR tube: combination pH-potentiometry with multinuclear NMR.

Ifjú analitikusok napja, Budapest, November 25, 2003.

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

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

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

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

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

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

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

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

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