

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

**Structural and dynamic study of the aluminium(III)-, thallium(III)- and
lanthanide(III) complexes using DFT calculations and NMR spectroscopy**

Egyetemi doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

Purgel Mihály

Témavezető: Dr. Tóth Imre



DEBRECENI EGYETEM

Kémia Doktori Iskola

Debrecen, 2011

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 a későbbiekben vendégoktatóként kvantumkémiai kurzust is tartott a Debreceni Egyetemen. Ezután kettejük együttes irányításával folytattam munkámat, amihez 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.

Mіндеzen 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. ALKALMAZOTT VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

Kvantumkémiai számítások:

Munkám során a sűrűségfunkcionál-elmélet (DFT: Density Functional Theory) módszerét, azon belül is a B3LYP kicserélődési-korrelációs funkcionált alkalmaztam. Nehézfématomokra különböző ECP (Effective Core Potencial) és a hozzátartozó báziskészlet együttesét alkalmaztuk.

GIAO-DFT (Gauge-Including Atomic Orbitals - DFT) módszerrel számítottuk ki az komplexek szénatomjainak ^{13}C NMR kémiai eltolódás értékeit.

TD-DFT (Time Dependent - DFT) módszerét alkalmaztuk az UV-látható spektrumok szimulációjára.

Multinukleáris NMR spektroszkópia:

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

Az Al^{3+} -glifozát rendszerben a jelgazdag ^{31}P NMR spektrumok illetve a protonok foszforatommal való csatolása miatt bonyolult, számos átfedést tartalmazó ^1H NMR spektrumok tisztázására ^1H lecsatolt ^{31}P és ^{31}P lecsatolt ^1H NMR méréseket végeztünk. Az egyensúlyi modellt kombinált pH-potenciometria és ^{27}Al és ^{31}P NMR mérések alapján állítottuk fel.

A $[\text{La}(\text{DO}2\text{A}2\text{P})]^{3-}$ komplex cserefolyamatát ^1H és ^{13}C NMR mérésekkel vizsgáltuk, ahol a spektrumok jeleit kétdimenziós NMR (COSY, NOESY és HETCOR) technikák segítségével azonosítottuk. ^{31}P NMR spektrum alapján határoztuk meg a $^2\text{J}_{\text{HP}}$ csatolási állandót. Az aktiválási paramétereket a ^1H NMR

spektrumok különböző hőmérsékleten felvett spektrumai alapján teljes jelalak analízissel, a spektrumok szimulációjával számoltuk ki.

A platina-tallium fém-fém kötést tartalmazó vegyületcsalád vizsgálatára ^{13}C , ^{195}Pt és ^{205}Tl NMR méréseket is végeztünk, melyeknél a spin-spin csatolásokból tudtunk következtetni a lehetséges szerkezetre, illetve a képződő komplex egyensúlyi viszonyai is tanulmányozhattuk.

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.

UV-látható spektrofotometria:

A Pt-Tl fém-fém kötést tartalmazó komplex esetén egyensúlyi vizsgálatokat végeztünk UV-látható spektrofotometriás módszerrel, Varian Carry 1E két fényutas készüléken az egyensúlyi állandó meghatározására.

Electrospray ionizációs tömegspektroszkópia (ESI-MS):

ESI-MS mérésekkel kívántuk igazolni a dimer komplex jelenlétét az Al^{3+} -glifozát rendszerben. A méréseket a DE TTK Alkalmazott Kémiai Tanszék Bruker micrOTOF-Q ESI-TOF spektrométerén végeztük pozitív ionizációs módban.

Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS):

A $[(\text{CN})_4\text{Pt-Tl}(\text{DMSO})_x]$ komplex pontos összetételének meghatározására Pt és Tl L_3 -edge EXAFS méréseket végeztünk. A mérések Svédországban, a Lund University MAX-lab intézetében történtek.

A vizsgált vegyületeket a kutatócsoportban korábban alkalmazott, irodalomban leírt módszerekkel állítottuk elő.

3. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

Doktori munkám során komplexek oldatokban lejátszódó intramolekuláris átrendeződésének és izomerei egymásba alakulásának mechanizmusait tanulmányoztam illetve szerkezetvizsgálatokat végeztem. Munkám jelentős részét elméleti kémiai módszerekkel, kvantumkémiai számításokkal valósítottam meg,

melyek eredményeit a spektroszkópiai módszerekkel mért kísérleti eredményekkel vetettük össze.

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 vegyületcsalád egy, a dimetilszulfoxid (DMSO) oldószerben kialakuló újabb tagjának szerkezeti tanulmányozása.

Az új tudományos eredményeket az alábbiakban foglalom össze:

3.1. Az alumínium(III)-EDTA rendszer

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

A folyamat pH függésének értelmében kis pH értékeknél, ahol a meghatározó forma az $[Al(H_2EDTA)]$, egy proton- és víz- (oldószer) katalizálta mechanizmust találtunk, amely több részlépésből 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 oktaéderes geometriába történő átrendeződéssel, illetve ennek folytán az acetát kar deformáció részlépés 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 $[\text{Al}(\text{EDTA})(\text{OH})]^{2-}$ vegyeskomplex átrendeződését is, ahol trigonális bipiramisos és oktaéderes geometriák közti átalakulással magyarázható az acetát karok cseréje, mely egy-egy Al–N kötés disszociációját jelenti. Összességében nyolc forma (négy oktaéderes 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.

3.2. Az alumínium(III)-glifozát rendszer

Az Al-glifozát rendszer esetében ^1H lecsatolt ^{31}P 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 kvantumkémiai 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.

3.3. Lantanoida(III)-makrociklusos ligandum rendszerek

Megvizsgáltuk az európium(III) és a lutécium(III) DOTA és annak metilénfoszfonát-származékaival képzett komplexeinek izomerarányát kvantumkémiai 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 $[\text{Lu}(\text{DOTA})]^-$ komplex izomerei közti 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 $[\text{Lu}(\text{DO2A2P})]^{3-}$ 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 mozgékonyaságával, a foszfonát funkciók 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 $[\text{Lu}(\text{DOTA})]^-$ esetén). Összességében itt is egy enantiomer pár két egymástól független részfolyamatban végbemenő, egymásba történő átalakulásáról van szó, 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 $[\text{Lu}(\text{DO2A2P})]^{3-}$ komplex esetében is az aktiválási paramétereket, melyek nem eredményeztek jelentős eltérést a $[\text{Lu}(\text{DO2A2P})]^{3-}$ komplexhez képest.

Kvantumkémiiai számításokkal megvizsgáltuk a $[\text{La}(\text{DO2A2P})]^{3-}$ 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 $[\text{La}(\text{DO2A2P})]^{3-}$ és a $[\text{Lu}(\text{DO2A2P})]^{3-}$ komplexek ^{13}C NMR spektrumait és összevetettük a kísérleti

eredményekkel. A jobb korreláció alapján igazoltuk a TSAP izomer jelenlétét oldatban mindkét komplex esetében.

Kvantumkémiaili 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.

3.4. 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 vegyületcsalád egy új tagjának szerkezetét. Ezek alapján a komplex egy platina és egy tallium atomot tartalmaz, továbbá 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.

Kvantumkémiaili 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 képződőektől való eltérő jellege magyarázatát adhatja annak, hogy az előbbieik 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.

1. INTRODUCTION

Although the theoretical chemistry is already an entire and important part of the modern science all over the world, at the Institute of Chemistry of the University of Debrecen it still is not widely used. Therefore I could only be introduced to the art of this methodology in collaborations with experts from other institutions.

The supervisor of my diploma work, Prof. Imre Tóth, introduced me to Dr. Imre Pápai, who is the head of the Department of Theoretical Chemistry, Chemical Research Center, Hungarian Academy of Sciences. Hereafter I continued my work under their supervision: the chemical problems raised and the multi-method experimental results are mainly originated from Debrecen, while the theoretical knowledge supported me from Budapest.

As a Ph.D. student I continued my Al(III)-projects (aluminium(III)EDTA, aluminium(III)PMG), but meantime I spent three months in La Coruña (Departamento de Química Fundamental, Universidade da Coruña) where my host Prof. Carlos Platas-Iglesias taught me more branches of theoretical chemistry. The aim was to do calculation for the MRI contrast agents because this project has had remarkable background in Debrecen at the research group of Prof. Ernő Brücher, and the Spanish colleague has been known as an ambitious scientist both in theoretical and experimental lanthanide-chemistry.

Another returnable and interesting project was the study of platinum-thallium metal-metal bonded complexes. Our experimental results were also supported with theoretical calculations through the collaboration with the Spanish group.

During my work I have investigated the fluxionality, the mechanism and the structures of several (quite) different complexes. The most useful experimental method to study exchange processes (i.e. ligand and/or central ion exchange) is the multinuclear NMR spectroscopy, it could also be used to study the stoichiometry and structure of the complexes. However short lived intermediates and transition states could not usually be identified with spectroscopy. At the same time theoretical calculations could help us to get information about these species.

In this short introduction I have tried explain the connection among the quite eclectic pieces of my thesis. The aim of my PhD work can be summarised as to learn application of different theoretical methods step by step in cooperation with

experts in order to study chemical systems selected from traditional research fields of our group in Debrecen.

2. METHODS

Quantum chemical calculations:

We have used the DFT (Density Functional Theory) method, especially the B3LYP exchange-correlation functional. For the heavy weight metal ions we have used the ECP (Effective Core Potential) application.

GIAO DFT (Gauge-Including Atomic Orbitals – DFT) method has been used to simulate ^{13}C NMR spectra of the complexes.

TD DFT (Time Dependent – DFT) calculations have been applied for simulating the UV-VIS spectra.

Multinuclear NMR spectroscopy:

For the Al^{3+} -glyphosate system we recorded both ^1H decoupled ^{31}P and ^{31}P decoupled ^1H spectra in order to simplify the overlapping ^{31}P and ^1H NMR spectra.

The exchange process of the $[\text{La}(\text{DO}2\text{A}2\text{P})]^{3-}$ complex was investigated by means of ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy, where the assignment was accomplished with the use of different 2D NMR (COSY, NOESY and HETCOR) techniques. The $^2J_{\text{HP}}$ coupling-constant was obtained from the ^{31}P NMR data. The activation parameters were calculated from ^1H NMR spectra recorded at different temperatures.

^{13}C , ^{195}Pt and ^{205}Tl NMR measurements were made in order to investigate the platinum-thallium metal-metal bonded system. The structure was elucidated from the spin-spin scalar coupling constants, while the signal intensities were used for the calculation of the equilibrium constant

Data processing was performed with the use of Bruker WinNMR program packages, such as 1D WINNMR and TOPSPIN softwares developed by Bruker Biospin Co. The complete band shape analysis was executed with the NMR-Sim program (part of the Bruker WINNMR software).

UV-VIS spectroscopy:

UV-VIS measurements were done to determine the equilibria constant for the the platinum-thallium metal-metal bonded system. For this purpose Varian Carry

1E double beam UV-VIS spectrophotometer and quartz cells of different pathlength were used.

Electrospray Ionization Mass Spectroscopy (ESI-MS):

ESI-MS measurements were done to verify the presence of the dimer complex species in the Al(III)-PMG system. The experiments were performed at the Department of Applied Chemistry (University of Debrecen) with Bruker micrOTOF-Q ESI-TOF spectrometer in positive detection mode.

Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS):

Pt and Tl L₃-edge EXAFS measurements were done to define the stoichiometry and structure of the [(CN)₄Pt-Tl(DMSO)_x] complex. The experiments were performed at the MAX-lab (University of Lund) in Sweden.

The complexes examined in the current thesis were prepared according to the literature published methods and procedures used in our group..

3. NEW SCIENTIFIC RESULTS

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:

3.1. 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 Al(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 Al(EDTA)(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.

3.2. 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 assignment 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 ML_2 and M_2L_2 complexes. Six isomers for ML_2 , 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 ^{31}P 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 (^{31}P) NMR time scale.

3.3. 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 $\text{Lu}(\text{DOTA})^-$ for both pathways known in the literature. According to the first scenario the four acetate arms turn simultaneously in a concerted process and the C_4 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 C_2 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 (methylenephosphonate₁, acetate₁, acetate₂, methylenephosphonate₂). 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.

3.4. 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 ^{13}C and ^{205}Tl 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 $[(\text{CN})_4\text{Pt}-\text{Tl}(\text{DMSO})_5]^-$ using both UV-VIS and ^{13}C NMR spectroscopy and the values are $\log K = 3.38 \pm 0.02$ and $\log K = 2.9 \pm 0.2$, 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 $5d(z^2)$ 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.

4. FÜGGELÉK

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. Józai, 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. Maliarik, 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. Józai, I. Pápai, I. Tóth: **Multinuclear NMR and DFT Studies of the Structure and Fluxionality of the Al(edta)⁻ complex**, *közlésre előkészítve*

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. Komplexkémiai Kollokvium, 2009. május 27-29, Siófok, Magyarország
2. Purgel M. és Tóth I.: **Platina-tallium fém-fém kötést tartalmazó vegyületek dimetilszulfoxidban**
XLIII. Komplexkémiai Kollokvium, 2008. május 28-30, Siófok, Magyarország
3. Purgel M., Pápai I., Józai R. és Tóth I.: **Az Al(III)edta komplex intramolekuláris átrendeződése: NMR és DFT eredmények**
XLII. Komplexkémiai Kollokvium, 2007. május 23-25, Mátrafüred, Magyarország

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, Magyarország

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, 2009. január 22.

6. I. Tóth, **M. Purgel**, M. Maliarik, J. Glaser: **Naked Tl-Pt Bonded Cyano Complexes: New Results**

30th ICSC, Australia, Perth, 2007. július 16-20

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**

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 intramolecular 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