

## OTKA záró-beszámoló

„Többmagvú főcsoportbeli- és átmenetifém-komplexek előállítására, szerkezetük, fizikai tulajdonságaik és reaktivitásuk vizsgálata”

K 63388, 2006. 02. 01. – 2011. 01. 31.

Újraolvasva a saját előzménynek is tekinthető, 2007. elején írt OTKA zárójelentésemet, sajnálattal állapítom meg, hogy a mostani beszámolási időszakra messze nem mondható el az, amit akkor érvényesnek véltem. Azt írtam akkor: „Valószínűleg teljes szakmai pályafutásom legtermékenyebb periódusa volt ez a mostani. Ezt, a folyamatos intenzív munka mellett, több (nem nagy valószínűségű, mondhatni szerencsés) történés tette lehetővé. A teljesség igénye nélkül felsorolok néhányat: a külföldi partnerek szinte maradéktalanul elvégezték a rájuk eső munkát; a magyar résztvevőket sem akadályozta a munkájukban lényegesen külső körülmény (pl. elbocsátás, betegség, kényszernyugdíj stb.).” Ezzel szemben 2006 és 2011 között a legfontosabb külföldi partnerem, M. Maliarik a Linköping-i egyetem docense (a hallgatói létszám drámai csökkenése miatt) elvesztette az állását, J. Glaser professor (Stockholm) hasonló okok miatt félállásban folytatta, így a TI-kémiai vonalon teljesen egyedül maradtunk. Ehhez járult L. Pettersson professor (Umeå) tavaly tavaszi váratlan súlyos betegsége, ami miatt a közös vanádium-kémiai munkáink is lehetetlenné váltak, az egyik csaknem kész közlemény máig is befejezetlen. Természetesen ez a helyzet komoly közvetett anyagi forrásokat is negligált, amikre az együttműködés során joggal számíthattunk. Pozitív fejleményt jelentett viszont egy új kapcsolat Carlos Platas-Iglesias kollégával (Universidade da Coruña, Spain), aki elméleti, DFT számításokra tanított bennünket. Hazai munkatársaim közül valójában öröm Józai Róbert volt PhD hallgatóm gyors elhelyezkedése, Dr. Nagy Zoltán előretűtást jelentő állásváltoztatása, kevésbé pozitív viszont Dr. Király Róbert családi okok miatti korai nyugdíjazása. (Érthető az is, hogy Takács Zoltán hallgatóm anyagi okokra hivatkozva a svédországi doktorálás mellett döntött.) A csoport illetén „megfeleződése” miatt a lényegében három nagy területet jelentő pályázatban a vezető kutatóra és Purgel Mihály PhD hallgatóra maradt a munka java, így ránk nagyon nagy teher nehezedett. A futamidő hosszabbítására is rákényszerültem, de még így sem tudtunk minden közleményt megírni, min. 4-5 dolgozat vár 30-90% készütségben a szebb napokra. Így a jelen beszámoló, ha szívemhez mégoly közelálló eredményekről is adhat számot, nem említhet az előző periódushoz hasonlóan optimális körülményeket. Ha valami némiképp ellensúlyozhatja ezt, az (impakt faktorral ugyan nem bíró) hallgatói munkák (3 TDK dolgozat, 4 szak és diplomamunka, 2 PhD dolgozat) szép száma. Ezek anyagi feltételeit valójában

kizárólagosan ez az OTKA támogatás teremtette meg. Összességében a publikációs listát a konferencia-előadások egy részének kivételével mintegy 20 eleműre redukáltam, így azért még tükrözi az egyes tématerületeken folyó munkát is. Ebből a 6 referált cikk 17.0 impakt faktorral bír. A szakmai eredményeket a munkaterv felépítését követve sorolom fel.

## **A. Új fémkomplexek előállítása és jellemzése.**

### *A/I. Tallium komplexek.*

A Tl(III)/Tl(I) – I<sub>2</sub>/2I<sup>-</sup> rendszer vizsgálata: nagyszámú <sup>205</sup>Tl NMR mérést végeztünk, de sem a jelek egyértelmű azonosítása, sem az egyensúlyi modell megalkotása nem sikerült. Valószínűleg a piridin reagál a jóddal, irreverzibilis mellékreakciók teszik "kezelhetetlenné" a rendszert.

Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és edta kölcsönhatásában a várt Tl(III)edta komplex helyett egy részben dekarboxilezett, hattagú gyűrűt tartalmazó ligandum Tl(I) sója képződött. Ennek röntgen szerkezetét meghatároztuk.

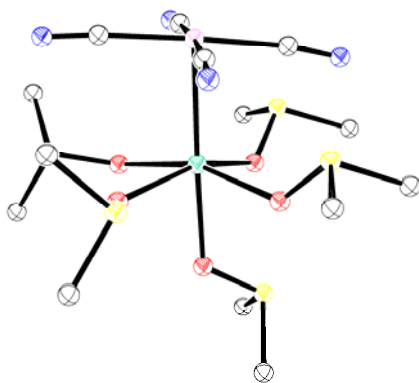
Megvizsgáltuk a Tl(DOTA)<sup>-</sup> komplex stabilitási viszonyait spektrofotometria és <sup>205</sup>Tl NMR alkalmazásával. Kompetíciós módszerrel megállapítottuk, hogy a komplex kivételesen nagy stabilitású, a lgK értéke kb. 60. A Tl(DOTA)-, ellentétben a Tledta<sup>-</sup> komplexszel, nem képez sem hidroxó, sem bromo vegyeskomplexet, csak egy kis stabilitású (K= 8±2, szemben az Tledta(CN)<sup>2-</sup> **logK** = 8,8 állandójával)) ciano-vegyeskomplexet sikerült azonosítani. Ez vélhetően a DOTA mind a 8 donoratomjának a kapcsolódása miatt van, vízmolekula nem marad benne. Sikerült egykristályt is növesztetni, de a szerkezet meghatározás még nincs készen, nem szokványos pontcsoportra ill. elemi cellára utalnak az eddigi eredmények.

### *A/II. Nem támogatott fém-fém kötést tartalmazó komplexek.*

A Tl-centrumhoz kötött cianid-csoportok helyett APK ligandumot (imda, nta, edta) tartalmazó komplexek egyensúlyi és oldatszerkezeti leírása megtörtént. Előállítottuk a (CN)<sub>5</sub>Pt-Tl(нта))H<sub>2</sub>O)<sup>3-</sup> anion quanidium sóját egykristályként, szerkezetét meghatároztuk. Az nta ligandum karboxilát karjainak cseréje oldatban gyors, így a karok eltérő szimmetriája az NMR spektrumban nem észlelhető.

Flash-fotolízis vizsgálatokat végeztünk a  $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl-Pt}(\text{CN})_5$  komplexszel. A bomlás két rövid élettartamú intermedieren át történik. (A végtermék egy új vegyület,  $(\text{CN})_5\text{Pt(III)-Pt(III)}(\text{CN})_5^{4-}$ , ezt oldatban azonosítottuk.)

Nagyon részletesen megvizsgáltuk a  $(\text{CN})_4\text{Pt-Tl}(\text{dms})_5^+$  kationos komplex képződését dimetilszulfoxid oldószerben multinukleáris NMR, UV-VIS spektroszkópia alkalmazásával. Megállapítottuk a  $(\text{CN})_4\text{Pt-Tl}$  váz térszerkezetét, a komplex stabilitási állandóját. EXAFS mérésekkel felderítettük oldatban az atom-atom távolságokat és a kötésszögeket, a koordinálódó dmsó molekulák számát és elhelyezkedését. DFT és TDDFT számolásokkal reprodukáltuk a kísérleti eredményeket, MO módszerrel értelmeztük a komplex kötésrendszerét, leírtuk az UV-VIS spektrumot. Értelmeztük azt a szokatlan jelenséget, hogy  $(\text{CN})_4\text{Pt-Tl}(\text{dms})_5^+$  komplex nem reagál cianid ionokkal, így az egyébként létező  $(\text{CN})_5\text{Pt-Tl}(\text{dms})_4$  termék belőle közvetlenül nem állítható elő.



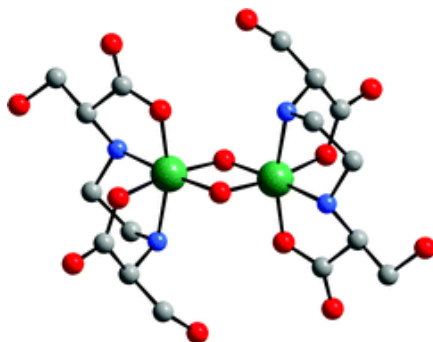
*A/III. Híd-ligandumokkal támogatott fém-fém kötést tartalmazó komplexek előállítása.*

Két eltérő fémet tartalmazó (Pt-ligandum-Tl) analógok előállítására tett kísérleteink nem jártak eredménnyel sem a pop, sem az amid-típusú ligandumokkal.

#### **A. Alumínium-komplexek vizsgálata.**

Az Al(III)- etiléndiamin-*N,N'*-bis(3-hidroxi-2-propionát) (EDBHP<sup>2-</sup>) rendszerben pH-potenciometria <sup>27</sup>Al NMR, ESI MS és röntgen-diffrakció alkalmazásával egy

érdekes dimert, az  $\text{Al}_2\text{L}_2(\text{OH})_2$  ( $\log\beta_{22-2} = 14.16 \pm 0.03$ ) írtunk le oldatban és szilárd fázisban is.



Az Al(III)-N-foszfometil-glicin (PMG/H(3)L, a nevezetes totális gyomírtószer) komplexek savas közegben képződnek, az egyensúly sokkal összetettebb, mint azt az irodalmi előzmények mutatták. pH-potenciometria,  $^1\text{H}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR és ESI MS mérésekkel egymagvú  $\text{AlH}(2)\text{L}(2+)$ ,  $\text{Al}(\text{H}(2)\text{L})(\text{HL})$ ,  $\text{Al}(\text{HL})(2)(-)$  és  $\text{Al}(\text{HL})\text{L}(2-)$ , dimer  $\text{Al}(2)(\text{HL})\text{L}(+)$  és trinukleáris  $\text{Al}(3)\text{H}(5)\text{L}(4)(2+)$  komplexeket azonosítottunk.  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumok összevetése azt mutatta, hogy oldatban az egyes komplexek többféle izomerje van egyidejűleg jelen. DFT számolásokkal ezek szerkezetére kaptunk információt, és az energia-adatok és az izomerizáció mechanizmusának, az energiagátaknak a vizsgálata alapján értelmezni tudtuk ezt a jelenséget.

Kísérleteket végeztünk Al(III), Zr(IV) és Nb(V)-citrátok előállítására is.  $^1\text{H}$  és  $^{17}\text{O}$  NMR mérések igazolják az erős kölcsönhatást a fémes komponens (ion/oxoanion/klaszter) és a ligandum között. A citrát vélhetően úgy kötődik a Nb-hoz, hogy a hexanióbát klaszter nem esik szét monomer komplexekké.

Kísérleteket végzünk az  $\text{Al}(\text{edta})\text{F}^{2-}$  vegyeskomplex szerkezetének meghatározására, egykristály növesztésére. Sajnos csak már ismert szerkezetű Al(III)-fluoro-komplexet sikerült kikristályosítani.

Befejeztük és közöltük az  $\text{Aledta}^-$ ,  $\text{Gaedta}^-$ ,  $\text{Inedta}^-$ ,  $\text{Tledta}^-$  szerkezeti és dinamikai vizsgálatát. Megállapítottuk, hogy szerkezetileg a négy komplex két csoportba sorolható, a két könnyebb elem komplexe oktaéderes, míg a két nehezebbé trigonális hasáb oldatban is, csakúgy mint szilárd fázisban.

Elvégeztük az  $\text{Aledta}^-$  komplex belső átalakulásai, az enantiomerizáció mechanizmusának  $^1\text{H}$  és  $^{13}\text{C}$  NMR, valamint részletes DFT vizsgálatát. Értelmeztük a proton-katalizált és az anélkül lezajló átalakulást is.

A PET képalkotásban használatos Ga-68 izotóp elterjedése miatt mutatkozó fokozott érdeklődést érzelve elkezdtük néhány (az Al(III)-hoz nagyon sok

hasonlóságot mutató) Ga(III)-1,4,7-triazaciklononon ligandumokkal (acetát és metil-foszfónát származékok) alkotott rendszer egyensúlyi vizsgálatát. Ezek a ligandumok igen nagy stabilitású komplexeket képezhetnek ilyen méretű kationokkal, ráadásul általában lassan beálló egyensúlyi reakciókban, ezért vizsgálatuk nagyon precíz kísérleti munkát kíván. Túl vagyunk néhány igen időigényes metodikai kérdés tisztázásán. A 1,4,7-Triazaciklononon-1,4-bis(metilénfoszfónát)-7-acetát Ga(III)-komplexének stabilitása pH-metria, ill. hidroxid kompetíció és  $^{69}\text{Ga}$  NMR együttes alkalmazásával  $\log K = 34$  értékűnek adódott. NMR és DFT módszerrel megvizsgáltuk néhány acetát és metilénfoszfónát oldalláncot egyaránt tartalmazó ritkaföldfém-komplex konformáció változását, ez a vonal is folytatható lesz Al(III) és Ga(III) esetében is.

### **C. Polyoxometallát – ligandum - $\text{H}_2\text{O}_2$ rendszerek egyensúlyi és szerkezeti vizsgálata.**

Olasz és svéd partnerekkel, COST-keretekben, V(V)-peroxo komplexek vizsgálatát végeztük el ionos folyadékokban  $^{51}\text{V}$  NMR mérésekkel. Fontos megállapítás, hogy a V(V) képes fluoridot elvonni az ionos folyadék alkotóitól.

Befejeztük Umeå-i együttműködésben a V(V)- N-hydroxyimino-2,2'-dipropionate-  $\text{H}_2\text{O}_2$  rendszer egyensúlyi pH-metriás és  $^{51}\text{V}$  NMR, és a fontos VLX ( X = peroxid) részecske szerkezeti vizsgálatát  $^{17}\text{O}$  NMR mérésekkel, ami kiegészült néhány DFT számolással. A bomlás-kinetika vizsgálata tovább folyik. (A szerzett tapasztalatok alapján elkezdődött egy másik pályázat keretében V(V)-szerves ligandum- peroxid rendszerek segítségével környezeti kockázatot jelentő klórozott szénhidrogének katalitikus oxidációjának vizsgálata is.)

Debrecen, 2011. március 8.