

Haladó Szervetlen Kémia

Farkas, Etelka

Gajda, Tamás

Tóth, Imre

Buglyó, Péter

Haladó Szervetlen Kémia

Farkas, Etelka

Gajda, Tamás

Tóth, Imre

Buglyó, Péter

TÁMOP-4.1.2.A/1-11/1 MSc Tananyagfejlesztés

Interdiszciplináris és komplex megközelítésű digitális tananyagfejlesztés a természettudományi képzési terület mesterszakjaihoz

Tartalom

Előszó	xiv
1. A komplex egyensúlyok termodinamikája, a komplexek stabilitását meghatározó tényezők	1
1. Stabilitási állandók típusai	1
1.1. Termodinamikai és sztöchiometriai egyensúlyi állandók	1
1.2. Stabilitási szorzat, lépcsőzetes állandók típusai kettő- és többkomponensű rendszerekben	1
1.2.1. Kétkomponensű (M, L) rendszerekben képződő komplexek és stabilitási állandók	2
1.2.2. Fémion-akva komplexben koordinált vízmolekula deprotonálódása, fémion hidroxó komplexének képződése	2
1.2.3. Komplexképződési egyensúlyok és a rájuk felírható stabilitási állandók több mint két komponenset tartalmazó rendszerek esetében	3
1.3. Makroállandó, mikroállandó	5
1.4. Látszólagos állandók (K' , pM , KD)	6
1.4.1. A K' és analitikai jelentősége	6
1.4.2. A pM jelentősége a fémion-megkötés mértékének megadására	8
1.4.3. A K_D látszólagos állandó	8
2. A komplexek stabilitását befolyásoló tényezők	10
1. A komplexek stabilitását befolyásoló tényezők	10
1.1. Statisztikai okok, a statisztikustól való eltérés okai	10
1.2. „Külső tényezők” (oldószer, ionerősség, hőmérséklet) hatása a komplexek stabilitására	12
1.3. „Belső tényezők” (a komponensek által determinált tényezők) hatása a komplexek stabilitására	15
1.3.1. Hard-szoft sajátosságok és azok illeszkedése a fémion – ligandum viszonylatban	15
1.3.2. A ligandum sajátosságai általi specifikus hatások (ligandum bázicitás, keláthatás, makrociklusos effektus)	16
1.3.3. Központi fémion általi specifikus hatások (ionsugár, elektronszerkezet)	18
3. Kísérleti módszerek az egyensúlyi állandók meghatározására. Adatbázisok. A koncentrációeloszlás alapvető törvényszerűségei	21
1. Módszerek a stabilitási állandó meghatározására	21
1.1. Elvi alapok	21
1.2. Példák konkrét módszerekre	21
1.2.1. A pH-potenciometriás titrálás módszer	21
1.2.2. Spektrofotometriás módszer	23
1.2.3. Az NMR és ESR módszer	25
1.2.4. Ciklikus voltammetria módszere	29
2. Számítógépes értékelő programok, adatbázisok (forrásmegjelölések)	30
3. A koncentrációeloszlás alapvető törvényszerűségei	31
3.1. A koncentrációeloszlás definíciója, a számolás kvantitatív alapjai és szoftver-támogatott számolási lehetőségek	31
3.2. A koncentrációeloszlást befolyásoló néhány tényező	33
4. Irodalomjegyzék	36
4. Az átmenetifém komplexek elektronszerkezete I (kristálytér elmélet, egyelektronos eset)	38
1. Kristálytér elmélet – egyelektronos eset	38
1.1. A d-pályák felhasadása (torzult) oktaéderes kristálytérben	40
1.2. A d-pályák felhasadása tetraéderes kristálytérben	42
1.3. A d-pályák felhasadása egyéb koordinációs geometriák esetén	44
1.4. A kristálytér felhasadás (Δ) mértékét megszabó tényezők	44
1.5. A kristálytér stabilizációs energia (KSE), nagy és kis spinszámú komplexek	45
1.6. Az átmenetifémek komplex vegyületeinek elektrongerjesztési spektruma	46
1.7. A Jahn-Teller hatás	49
1.8. Gyakorló kérdések	52
5. Az átmenetifém komplexek elektronszerkezete II (kristálytér elmélet, többelektronos eset)	53
1. Kristálytér elmélet – többelektronos eset	53

1.1. A d-pályán több elektront tartalmazó fémionok kölcsönhatása a kristálytérrel	54
1.2. Gyenge terű közelítés	56
1.3. Erős terű közelítés	60
2. Gyakorló kérdések	61
6. A kristálytér hatása a fizikai/kémiai paraméterekre, a ligandumtér elmélet (MO módszer)	64
1. Az átmenetifém komplexek fizikai, termodinamikai és kinetikai sajátosságainak értelmezése a kristálytér elmélet segítségével	64
2. Az átmenetifémek vegyületeinek mágneses sajátosságai	70
3. Az átmenetifém komplexek elektronszerkezetének értelmezése a molekulapálya (MO) elmélet alapján	74
3.1. Csak fém-ligandum σ -kötést tartalmazó oktaéderes és tetraéderes komplexek	75
3.2. Fém-ligandum π -kötést is tartalmazó oktaéderes komplexek	77
4. Gyakorló kérdések	80
7. Szerkezetvizsgálati módszerek lehetőségei és korlátai oldatfázisban	81
1. Időskálák a szerkezetvizsgálat során	87
8. Az NMR spektroszkópia alkalmazása a koordinációs kémiában	91
1. Mágneses magrezonancia-spektroszkópia (NMR)	91
9. Az átmenetifém komplexek szubsztitúciós és redoxi reakciói	120
1. Labilis és inert komplexek	120
2. Oktaéderes komplexek szubsztitúciós reakciói	120
2.1. A távozó és belépő ligandumok hatása	124
2.2. Az inert ligandum(ok) hatása	125
2.3. Az aktiválási térfogat	128
2.4. Oktaéderes komplexek lúgos közegű hidrolízise	128
3. Síknégyszetes komplexek szubsztitúciós reakciói	129
3.1. A belépő és távozó ligandum hatása	130
3.2. Az inert ligandum hatása	131
4. Az átmenetifém komplexeknek a fémcentrumok közötti közvetlen elektrontranszferrel járó redoxi reakciói	133
4.1. Belsősférás redoxi reakciók	133
4.2. Külsősférás redoxi reakciók	134
5. Ellenőrző kérdések	137
10. Klaszterek és kalitkák (elektronhiányos klaszterek)	139
1. Poliboránok	139
1.1. A poliboránok előállítása	139
1.2. A poliboránok szerkezete	140
1.3. A poliboránok kötésrendszere	143
2. Az izolobalitás és szerepe a klaszterek felépítésében	145
3. Heteroatomot tartalmazó poliboránok	148
3.1. Karboránok, metallokarboránok	148
3.2. Egyéb heteroatomot tartalmazó (kar)borán klaszterek	150
3.2.1. A p-mező elemeinek (bórt nem tartalmazó) elektronhiányos klaszterei ..	152
3.2.2. A Zintl-ionok	152
3.2.3. Az átmenetifémek (elektronhiányos) fémorganikus klaszterei	153
11. A elemorganikus vegyületek definíciója, csoportosításuk, előállításuk.	155
1. Az elemorganikus kémia tárgyköre, az elemorganikus vegyületek definíciója	155
2. Történeti áttekintés	155
3. Az elemorganikus vegyületek csoportosítása	156
4. Az elemorganikus vegyületekben levő E–C kötés jellemzése	157
5. Az elemorganikus vegyületek ligandumai és azok jellemzése	159
5.1. Anionos σ donor ligandumok	161
5.2. Semleges σ donor és π akceptor ligandumok	162
5.3. π donor ligandumok	165
6. A 18-elektronos szabály	168
7. Az elemorganikus vegyületek előállítási lehetőségei	169
7.1. Elemorganikus vegyületek előállítása redukzív helyettesítéssel	169
7.1.1. Fémorganikus vegyületek előállítása egy C–H sav és alkálifém reakciójával	170
7.1.2. Elemorganikus vegyületek előállítása RX és fém reakciójával	170
7.1.3. Elemorganikus vegyületek előállítása fématom redukzív helyettesítésével	170
7.2. Elemorganikus vegyületek előállítása kicserélési reakciókkal	171

7.2.1. M–C képződése M–H kicserélési reakcióval (metallálás)	171
7.2.2. M–C képződése M–X kicserélési reakcióval	171
7.2.3. M–C képződése M–M' kicserélési reakcióval (metatézis)	171
7.3. E–C kötés létesítése beékelődési reakcióval	171
7.3.1. Hidridek és alkének/alkinek reakciói	171
7.3.2. Elemorganikusok és alkének/alkinek reakciói	172
7.4. Elemorganikus vegyületek előállítása speciális reakciókkal	172
7.5. Átmenetifém-organikus vegyületek speciális előállítási lehetőségei	172
7.5.1. Az átmenetifém nukleofil támadásával	173
7.5.2. Az átmenetifém elektrofil támadásával	173
7.5.3. Oxidatív addícióval	174
7.5.4. Direkt szintézissel	174
7.5.5. Fémvegyületek és ligandumok reakciójával redukálószer jelenlétében ..	174
7.5.6. Helyettesítéssel reakcióval	174
8. Kérdések, feladatok	175
12. Az elemorganikus vegyületek legfontosabb képviselői, reakciótípusaik, alkalmazási lehetőségeik, biológiai vonatkozásaik	176
1. Lítium- és magnéziumorganikus vegyületek és felhasználási lehetőségeik	176
2. Alumíniumorganikus vegyületek és néhány alkalmazási lehetőségük	177
3. Szilikonok előállítása és felhasználási lehetőségeik	178
4. Kapcsolási reakciók palládium-alkil katalizátorokkal	180
5. Átmenetifém-karbonilok	182
5.1. Karbonilezési reakciók: a Monsanto-féle ecetsav szintézis	182
5.2. Az alkének hidroformilezése (oxosintézis)	183
6. Átmenetifém-alkének és felhasználási lehetőségeik	184
6.1. Oxovegyületek előállítása Pd-alkén komplexek felhasználásával (Wacker-oxidáció) ..	184
6.2. Alkének homogén fázisú hidrogénezése Wilkinson-komplexszel	185
6.3. Alkének kisnyomású polimerizációja Ziegler-Natta katalizátorral	187
7. Az elemorganikus vegyületek néhány biológiai vonatkozása	188
7.1. A B ₁₂ vitamin és Co-C kötésű koenzimjei	188
7.2. Kitekintés a biofémorganikus kémia néhány területére	189
8. Kérdések, feladatok	191

Az ábrák listája

1.1. A lizin M fémionnal történő protonált komplexének a képzése	3
1.2. Réz(II)-diglicin komplex deprotonálódása	4
1.3. A réz(II)-diglicin rendszerben képződő vegyes hidroxokomplex	4
1.4. Az α -alaninhidroxamát protonkomplexeire vonatkozó mikroegyensúlyok sémája	5
1.5. A konkuráló folyamatok és a látszólagos stabilitási állandó	7
1.6. A kadmium(II)-EDTA komplex látszólagos állandójának pH-függése	8
2.1. A réz(II)- és kobalt(II)-ammin komplexek (balra) és a vas(II)- és kobalt(II)-fenantrolin komplexek (jobbra) lépcsőzetes állandóinak logaritmusai a belépő ligandum sorszáma (n) függvényében	11
2.2. Koordinált ligandumok közötti kölcsönhatást mutató fémion-dimetilgioxim bisz-komplex	12
2.3. A glicin ammóniumcsoportja disszociációs állandóinak, valamint a réz(II)-glicinát mono- és bisz-komplexe egyensúlyi állandóinak (különböző sók mellett mért) ionerősségfüggése	13
2.4. A hőmérséklettől függően képződő bisz-komplexek nikkell(II)-2,3-diaminopropionát rendszerben	15
2.5. Különböző hard-soft sajátágat mutató fémionok halogeno-komplexeinek stabilitási állandója	15
2.6. Korreláció a ligandumok összbázicitása és vas(III)ionnal képezett komplexeik stabilitási állandója között	16
2.7. A monodentát metilamin (bal) és a kelátképző etiléndiamin (jobb) koordinációjának különbözősége réz(II)komplexeikben. A réz(II)ion négy ekvatoriális helyének betöltéséhez összesen négy metilamin, vagy két etiléndiamin szükséges	17
2.8. A réz(II)-trietilén-tetramin és réz(II)-ciklám komplexekbeli kötőmód és stabilitási állandójuk logaritmusai	18
2.9. a: Néhány 3d átmenetifémion etiléndiaminnal, EDTA-val és ammóniával képezett monokomplexeinek log stabilitási állandójának trendje; b: Az $M^{2+} 3d^5-10$ fémionok glicinát és etiléndiamin ligandumokkal képezett mono-komplexei ΔH értékeinek trendje	19
3.1. Különböző protonálódási állandójú ligandumok ($\log K_{HL} = -2$, illetve -6) titrálási görbéi és a fémkomplexeinek képződését kísérő pH-effektus a komplex stabilitása függvényében	22
3.2. Vas(III)-HOHN-OC-(CH ₂) ₂ -CONH-(CH ₂) ₅ -CONHOH 1:1 arányú rendszerben $c_{Fe}(I,II) = 4 \cdot 10^{-4}$ mol*dm ⁻³ -nél és a feltüntetett pH-értékeknél regisztrált spektrumok	24
3.3. N-tercier-butil-oxikarbonil-glicil-glicil-glicil-hisztamin (Boc-GGGHa) képlete	27
3.4. Mért (fekete vonal) és számított (piros vonal) ESR-spektrumok a Cu(II)-Boc-GGGHa egyensúlyi rendszer ekvimoláris vizes oldatában a pH függvényében	27
3.5. „Két-dimenziós” szimulációval nyert komponens ESR spektrumok	28
3.6. A Cu(II)-Boc-GGGHa egyensúlyi rendszerben, ekvimoláris vizes oldatában képződő komplexek koncentrációeloszlása és a komplexekre javasolt kötőmódok	29
3.7. Egy elektronátmenettel járó reverzibilis folyamatok	30
3.8. Koncentrációeloszlási görbék egy M fémiont és L ligandumot tartalmazó rendszerre, ahol lépcsőzetes komplexképződési egyensúlyokban [ML], [ML ₂], [ML ₃] és [ML ₄] képződik	32
3.9. Az állandók változtatásának hatása a koncentráció-eloszlásra	32
3.10. A réz(II)-glicin rendszerben különböző arányoknál spektrofotometriásan (a és b ábrák), valamint pH-metriás módszerrel (c és d ábrák) meghatározott réz(II)iont tartalmazó részecskék koncentrációeloszlása [1]	33
3.11. A réz(II)-glicin rendszerben képződő [ML] és [ML ₂] típusú komplexekbeli kötőmód	35
4.1. A kristálytér elmélet által figyelembe vett kölcsönhatások: (i) a fémion magjának és a ligandumok elektronjainak elektrosztatikus vonzása, (ii) a fémion és a ligandum elektronjainak elektrosztatikus taszítása, (iii) fémion d-alhéján lévő elektronok egymás közötti elektrosztatikus taszítása (ha több d-elektron van).	38
4.2. A 3d-pályák térbeli elrendeződése (a), és d _{z²-x²-y²} és d _{xy} pályák lineáris kombinációjából előálló d _{z²} pálya (b)	39
4.3. A d-pályák energiájának változása gömbszimmetrikus kristálytér kialakulásakor	39
4.4. A pontszerű töltések (a), valamint a d-pályák és ligandumok térbeli elrendeződése (b) oktaéderes szimmetria esetén	40
4.5. A d-pályák felhasadása oktaéderes térben (a fémion és a ligandum elektronjainak elektrosztatikus taszítás miatt)	41
4.6. A d-pályák felhasadása szabályos oktaéderes, megnyúlt oktaéderes és síknégyszetes kristálytérben	42
4.7. A d-pályák és ligandumok térbeli elrendeződése tetraéderes szimmetria esetén	43

4.8. A d-pályák felhasadása tetraédes kristálytérben	43
4.9. Egyszerű alapelemek, melyekből minden valós koordinációs geometria felépíthető	44
4.10. Az elektronok lehetséges eloszlása az e_g és t_{2g} alhéjak között a d^1 , d^2 , d^3 és d^4 elektronkonfigurációk esetén	45
4.11. Az elektrongerjesztési spektrum értelmezése d^1 elektronkonfigurációk esetén	47
4.12. Az oktaédes $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ és a tetraédes CoCl_4^{2-} komplexek elektrongerjesztési spektrumai	47
4.13. A NS d^5 ionoknál (pl. $\text{Mn}(\text{II})$) a d-d átmenetet két kiválasztási szabály is tiltja. Bár mindezek ellenére detektálhatóak d-d sávok a NS mangán(II) komplexek látható spektrumában (b), ezek rendkívül kis intenzitással bírnak	48
4.14. A felhasadt d-pályák energiáinak változása a Jahn-Teller torzulás során	49
4.15. A Jahn-Teller torzulás során kialakuló kötéstávolságok a $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ és $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$ komplexekben	50
4.16. A d-pályák energiaszintjeinek változása oktaédes $\rightarrow$ síknégyzetes geometria váltás során (a $d_{x^2-y^2}$ és d_z pályák energia szeparációja akár nagyobb is lehet, mint a spin párosítási energia, így a nagy kristálytér a d^8 ionoknál kis spinű, síknégyzetes komplexek kialakulását is előidézhetheti).	50
4.17. A d^1 elektronkonfigurációjú $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ elektrongerjesztési spektruma, és az aszimmetrikus szerkezet magyarázata a Jahn-Teller torzulás segítségével.	51
5.1. A 3d fémionok alap LS-termjei, és azok felhasadása gyenge, oktaédes kristálytérben (zárójelben a degeneráció foka)	56
5.2. A 3d ² fémionok LS-termjei, az elektronátmenetekben érintett termek felhasadása gyenge, oktaédes kristálytérben, valamint az egyes termeknek a Racah paraméterek és Dq segítségével megadott energiái	57
5.3. A $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ komplex elektrongerjesztési spektruma	57
5.4. A 3d ² fémionok elektronátmenetekben érintett termjeinek felhasadása gyenge, oktaédes kristálytérben, a term kölcsönhatások figyelembe vételével (az ábra érvényes az O_h d^7 , valamint a T_d d^3 és d^8 ionokra is!)	58
5.5. A d^2 elektronkonfiguráció oktaédes komplexeinek Tanabe-Sugano diagrammja	59
5.6. A d^2 elektronkonfiguráció gyenge ill. erős terű közelítés alapján nyerhető felhasadási sémájának összehasonlító (sematikus) ábrája oktaédes szimmetria esetén	60
5.7. A d^5 elektronkonfiguráció (pl. $\text{Mn}(\text{II})$) oktaédes komplexeinek egyszerűsített Tanabe-Sugano diagrammja, valamint a $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ komplex elektrongerjesztési spektruma	61
6.1. A 3d fémionok ionsugarainak változása nagy spinszámú oktaédes (A) és tetraédes (B) környezetben.	64
6.2. A 3d M(II) fémionok $\text{M}^{2+}(\text{g}) + \text{főlös } \text{H}_2\text{O} = [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ reakcióra vonatkozó hidratációs entalpiái	65
6.3. A 3d M(II) fémionok etiléndiamin (en) komplexeinek lépcsőzetes stabilitási állandói	65
6.4. A harmadik ligandum koordinációja a $\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ komplex szerkezeti átrendeződését eredményezi	66
6.5. Néhány oktaédes Co(II) komplex d-pályáinak felhasadása	67
6.6. A d-pályák felhasadás réz(II) és arany(II) esetén	67
6.7. A d-pályák felhasadásának változása oktaédes és síknégyzetes szerkezetek között	68
6.8. A d-pályák felhasadása oktaédes komplexekben, valamint azok disszociatív és asszociatív szubsztitúciós reakcióinak átmeneti állapotaiban	69
6.9. A Gouy mérleg alkalmazása a mágneses szuszceptibilitás meghatározására (mérleget kiegyensúlyozzuk a mágneses tér távollétében (a); a mágneses teret bekapcsolva diamágneses anyagoknál kisebb (b), paramágneses anyagoknál nagyobb súlyt (c) mérünk)	70
6.10. Elektronelrendeződések, ahol pályaimpulzus-momentum hozzájárulással kell számolni	71
6.11. A 3d fémionok komplexeire átlagosan mért, valamint Landé-féle egyenletből és a párosítatlan elektronok számából számolt effektív mágneses momentum értékek	72
6.12. A para-, ferro- és antiferromágneses anyagok mágneses szuszceptibilitásának hőmérséklet függése	72
6.13. A $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ szerkezete, a ligandumok által közvetített kicserélődési kölcsönhatás sematikus értelmezése, valamint a spinek hőmérséklettől függő elrendeződése	73
6.14. Két a 'spin cross-over' jelenségét mutató vas(III) komplex mágneses szuszceptibilitásának hőmérséklet függése	74
6.15. Két hasonló réz(II) komplex szobahőmérsékleten felvett EPR spektruma	74
6.16. Oktaédes, csak fém-ligandum σ -kötést tartalmazó komplexeknél a ligandumok irányába mutató hat atomi pálya (a_{1g} , t_{1u} , e_g) és a a ligandumok σ -kötés kialakítására képes atompályáinak lineáris kombinációjából előállított ún. szimmetriaorbitálok átfedése eredményezi a kötést (a t_{2g} alhéj nem vesz részt a kötésben).	75

6.17. A fémion atomi pályáinak és a ligandumok ún. szimmetriaorbitáljainak átfedéséből kialakuló kötő, lazító és nemkötő molekulapályák oktaédes szimmetria esetén.	75
6.18. Egy oktaédes komplex lehetséges elektronátmenetei: d-d átmenetek (fekete), fém→ ligandum (kék) és ligandum→ fém (piros) töltésátmenetek.	76
6.19. A fémion atomi pályáinak és a ligandumok ún. szimmetriaorbitáljainak átfedéséből kialakuló kötő, lazító és nemkötő molekulapályák tetraédes szimmetria esetén.	77
6.20. A π -kölsönhatás energetikai következménye oktaédes komplexekben: π -donor ligandumok (A) esetén Δ_o csökken, π -akceptor ligandumok (C) esetén Δ_o nő a p -kölsönhatást nem tartalmazó komplexekhez (B) képest.	78
7.1. Az elektromágneses sugárzás szinképe, a fontos spektroszkópiai módszerek és a sugárzás energiája, valamint hullámhossza közötti kapcsolat	87
8.1. 2 M $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ nehézvízes oldatának 85,6 MHz ^{195}Pt NMR spektruma. (Ismail és mts.-i, Chem. Com. 1980, 1175)	93
8.2. Origó középpontú négyszögfüggvény normalizált Fourier-transzfomáltja	94
8.3. A dekabórán-14 1D ^{11}B NMR spektruma.	95
8.4. A $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 2D COSY spektruma és a klaszter szerkezete. A fekete pontok H-atomokat, a nagyobb világos körök B-atomokat jeleznek.	95
8.5. 0,05 M Na^{13}CN oldatban mért ^{13}C NMR (100 MHz) kémiai eltolódás változása a pH-val. Az ionerősség 3 M LiClO_4 . (A savas mintákban megjelenő dublett a ^1H -csatolás eredménye, $^1J_{\text{C-H}} = 270 \text{ Hz.}$)	96
8.6. 470,5 MHz ^{19}F NMR spektrumok az $\text{Al}^{3+} - \text{F}^- - \text{H}^+$ rendszerben.	98
8.7. Az AAZTA ligandum	99
8.8. 96 MHz ^{69}Ga NMR spektrumok változása erősen savas (baloldal) és lúgos közegben (jobb oldal). ($c_{\text{Ga}} = c_{\text{AAZTA}} = 0,023 \text{ M}$, 25°C.)	99
8.9. 400 MHz ^1H NMR spektrumok változása a pH-val a $\text{Ga}^{3+} - \text{AAZTA}$ rendszerben. ($c_{\text{Ga}} = c_{\text{AAZTA}} = 0,023 \text{ M}$, $0,1 \text{ M KCl}$, 25°C.)	100
8.10. Részecske-eloszlás pH függése a $\text{Ga}^{3+} - \text{AAZTA}$ rendszerben. A vonalak a pH-metriás eredményekre alapozott modell-számolást mutatják, a $[\text{Ga}^{3+}_{\text{aq}}]$ (♦) és $[\text{Ga}(\text{OH})_4^-]$ (■) ^{69}Ga NMR-rel, a $[\text{Ga}(\text{AAZTA})\text{H}_{11}]$ (▲) és az $[\text{AAZTA}]$ (●) ^1H NMR-rel független mintákban mért adatok. ($c_{\text{Ga}} = c_{\text{AAZTA}} = 0,023 \text{ M}$, $0,1 \text{ M KCl}$, 25°C.)	100
8.11. Relatív intenzitások A-magon mérve AX_n spinrendszerben n ekvivalens $I = \frac{1}{2}$ spinű maggal való csatolás esetén.	100
8.12. 51,9 MHz ^{205}Tl NMR spektrumok eltérő $^{13}\text{CN}^-$ felesleg és savtartalom mellett ($c_{\text{Tl}} = 50 \text{ mM}$, 3 M NaClO_4 ionerősség).	101
8.13. Szimulált ^{14}N -csatolt ^1H NMR spektrumok.	102
8.14. 400 MHz ^1H spektrum egy savas, NH_4^+ tartalmú (Al(III)-citrát) oldatban felvéve.	103
8.15. A GeH_4^1H NMR spektruma. A ^{73}Ge ($I=9/2$)-nek 8% a természetes előfordulása.	104
8.16. A citrát ion 200 MHz ^1H NMR spektruma és a mágneses ekvivalencia hiányát értelmező Newman-projekció.	105
8.17. A kétmagvú Ru-komplex képlete (felső), a komplex ^{31}P NMR spektruma diamágneses (bal alsó) és oxidáció utáni paramágneses formában (jobb alsó).	105
8.18. A növekvő cseresebesség okozta jelalak változás szimulált NMR spektrumokban: két hely közötti csere.	106
8.19. A para-nitro-fenol deprotonálódást kísérő spektrális változások: UV-Vis („lassú csere”, balról) és ^1H NMR („gyors csere”, jobbról).	108
8.20. A koncentráció-eloszlás pH függése 54 mM Ti^{3+} és 232 mM Na^{13}CN oldatában. Az ionerősség 1 M NaClO_4 , $T = 298 \text{ K}$	108
8.21. Mért és számolt 289,4 MHz ^{205}Tl NMR (baloldal, pH = 6,08 és $k_{\text{obs}} = 176 \text{ s}^{-1}$, pH = 6,77 és $k_{\text{obs}} = 861 \text{ s}^{-1}$, pH = 6,98 és $k_{\text{obs}} = 1400 \text{ s}^{-1}$, pH = 7,16 és $k_{\text{obs}} = 2120 \text{ s}^{-1}$, pH = 9,15 and $k_{\text{obs}} = 18400 \text{ s}^{-1}$) és 125,8 MHz ^{13}C NMR spektrumok (jobb oldal, pH = 5,53, 6,08, 6,98, 7,16 és 9,82) pH függése 54 mM Ti^{3+} és 232 mM Na^{13}CN oldatában.	109
8.22. A Kaledta komplex 500 MHz ^1H NMR spektrumai 0,1 mol/dm ³ dmso- d_6 (80 %) - D_2O (20 %) elegyben különböző hőmérsékleten.	110
8.23. A jelölések értelmezése. A nagybetűk (Λ és Δ) az acetát karok ellentétes csavarodását, a kisbetűk (λ és δ) az edta etilén- CH_2 - csoportjainak eltérő konformációját jelölik.	111
8.24. Az Aledta komplex $\Lambda\delta$ és $\Delta\lambda$ enantiomerjei fluxionális átalakulásának javasolt mechanizmusa	111
8.25. Az edta etilén protonjai AB jelcsoportjának szimulált ^1H NMR spektrumai. A spektrumokat a 8.22 ábra 2,7 – 3,3 ppm tartományához kell hasonlítani. A számok k_{ex} cseresebességi állandókat jelentik (alulról felfele) 280, 290, 300, 310, 325 és 350 K hőmérsékleten.	112

8.26. 0,1 mol/dm ³ Kaledta 125 MHz ¹³ C NMR spektrumainak alifás régiója dmso-d ₆ (80 %) - D ₂ O (20 %) elegyben különböző hőmérsékleten. 61,5 és 63,5 ppm-nél a kétféle acetát –CH ₂ - jel, míg az etilén C-jel 55 ppm körül látható.	113
8.27. Mágneszettség átvitel, a relaxáció és kémiai csere sémája két hely között	114
8.28. Tipikus impulzus sorozat mágneszettség átviteli kísérletben, szelektív gerjesztés „soft” 180°-os impulzussal, változtatható kivárási idő, majd a kiolvasás 90°-os impulzussal.	114
8.29. 470.5 MHz ¹⁹ F NMR spektrum a jelek hozzárendelésével. A minta összetétele [UO ₂ ²⁺] _{tot} = 5 mM, [F ⁻] _{tot} = 5 mM, pH = 1, -5 °C	115
8.30. A mágneszettség megoszlás a HF, UO ₂ F ⁺ és UO ₂ F ₂ komplexek között növekvő várakozási idők mellett. A részspektrumok képe	115
8.31. Intenzitás (önkéntes egységben)- kivárási idő (s) görbék az UO ₂ F ⁺ , UO ₂ F ₂ , HF/F ⁻ rendszerben végzett mágneszettség átviteli kísérletben. A vonalak az illesztés eredményét, a pontok a kísérleti adatokat jelentik.	116
8.32. Ligandumcsere folyamatok a UO ₂ F ⁺ , UO ₂ F ₂ , HF/F ⁻ rendszerben	117
8.33. Az UO ₂ F ⁺ , UO ₂ F ₂ , HF/F ⁻ rendszerben mért ¹⁹ F 2D EXSY felvétel	118
9.1. Az oktaéderes komplexek szubsztitúciós reakcióinak három lehetséges mechanizmusa	120
9.2. Az oktaéderes komplexek asszociatív és disszociatív mechanizmusú szubsztitúciós reakcióinak sebességi egyenletei	121
9.3. Az oktaéderes komplexek 'interchange' mechanizmusú szubsztitúciós reakcióinak sebességi egyenlete az Eigen-Wilkins mechanizmus alapján	122
9.4. A [Co(NH ₃) ₅ H ₂ O] ³⁺ + X ⁻ = [Co(NH ₃) ₅ X] ²⁺ + H ₂ O reakcióra vonatkozó log k ₋₁ értékek a megfelelő egyensúlyi állandó függvényében ábrázolva	124
9.5. A trifenil-foszfín ún. Tolman-kúpszöge	125
9.6. Az inert ligandum sztérikus hatása az oktaéderes komplexek ID mechanizmusú szubsztitúciós reakcióinak sebességére	126
9.7. Az inert ligandum elektronikus hatása az oktaéderes komplexek I _D mechanizmusú szubsztitúciós reakcióinak sebességére (sp geometriájú átmeneti állapot esetén a távozó csoporthoz képest <i>cisz</i> helyzetű π-donor stabilizálni képes azt (a), a <i>transz</i> helyzetű π-donor az sp (b) és tbp (c) geometriájú átmeneti állapotok közül csak utóbbit képes stabilizálni).	127
9.8. A <i>cisz</i> és <i>transz</i> geometriájú oktaéderes komplexek szubsztitúciós reakciói során képződő termékek izoméria viszonyai (fontos megjegyezni, hogy a kristálytér aktiválási paraméterek alapján a KS d ⁶ kobalt(III) komplexek szubsztitúciós reakcióinál az sp átmeneti állapot jóval stabilabb mint a tbp; utóbbi csak <i>transz</i> helyzetű erős π-donor ligandum esetén válhat kedvezményezetté).	127
9.9. A [Co(NH ₃) ₅ X] ²⁺ komplex lúgos közegű hidrolízisének pentakoordinált intermediere	129
9.10.	129
9.11.	130
9.12. A [Pt(PEt) ₂ RCI] + py = [Pt(PEt) ₂ Rpy] ⁺ + Cl ⁻ reakció sebességi állandói különböző, a távozó csoporthoz képest <i>cisz</i> és <i>transz</i> helyzetű R ligandumok esetén, valamint a sztérikus gátlást bemutató sematikus ábrák	131
9.13. A nagy <i>transz</i> irányító hatású T ligandum jelenlétében lejátszódó szubsztitúciós reakció ...	132
9.14. A <i>transz</i> hatás eredete (a: T és X közel azonos σ-donor; b: T jóval erősebb σ-donor, mint X; c: T erős π-akceptor)	132
9.15. Síknégyzetes komplexek szubsztitúciós reakcióinak sematikus energiaprofilja (a: <i>transz</i> hatás nélkül; b: erős σ-donor T ligandum; c: erős π-akceptor T ligandum).	133
9.16. A belsősférás redoxi reakciók meghatározó lépései	133
9.17. A belsősférás elektrontranszfer gyorsabb könnyen polarizálható hidligandum esetén	134
9.18. A külsősférás redoxi reakciók meghatározó lépései (az elektrontranszfer akkor a legvalószínűbb, amikor a két reaktáns azonos (torzult) szerkezetet vesz fel)	134
10.1. Néhány poliborán pirolitikus előállításának optimális körülménye	139
10.2. Poliborán-anionok néhány klaszterbővüléssel járó reakciója	139
10.3. A leggyakoribb poliborán klozo klaszterek alapváza (n = 4 → tetraéder)	140
10.4. Egyre nyitottabb szerkezetek kialakítása a tagszám megtartásával ill. annak csökkenésével is lehetséges (a nagy negatív töltésű poliboránok nem stabilak, így az egyes szerkezetek protonfelvétellel stabilizálódnak, ami a klaszterváz elektronpopulációját nem változtatja meg).	141
10.5. A 4-12 B atomot tartalmazó klozo-, és a belőlük levezethető nido- és arachno-klaszterek szerkezeti kapcsolata	141
10.6. A B ₁₀ H ₁₄ elektronrendszere nyitott B-B-B (bal) ill. részleges centrális B-B-B háromcentrumos kötések feltételezésével	143
10.7. A klozo-B ₆ H ₆ ²⁻ dianion sematikus szerkezete és a BH egységeknek a klaszterváz kialakításához rendelkezésre álló elektrópályái	143

10.8. klozo-B ₆ H ₆ ²⁻ dianion molekulapályáinak sematikus energia diagramja	144
10.9. A vázkötő pályák delokalizált 3D elektrendszerének sematikus ábrája a klozo-B ₆ H ₆ ²⁻ dianionban	144
10.10. Az [MnH ₅] ⁵⁻ -anion és a CH ₃ -gyök határpályáinak sematikus ábrázolása	146
10.11. Izolobális analógok és az ezt igazoló reakciók	146
10.12. A CH fragmens és izolobális analógjainak hasonló vegyületei	147
10.13. Néhány példa dikarboránok előállítására	148
10.14. Az ikozaéderes klozo-C ₂ B ₁₀ H ₁₂ dikarborán izomerizációja, és az 1,2 -> 1,7-átrendeződés a feltételezett kuboktaéderes átmeneti terméken keresztül	149
10.15. A klozo-C ₂ B ₁₀ H ₁₂ dikarborán elektrofil szubsztitúciós reakciója klórral. Az egyes BH kötések reaktivitása: 8,10,9,12 > 4, 5, 7, 11 > 3, 6	149
10.16. A klozo-C ₂ B ₁₀ H ₁₂ dikarborán átalakítása a megfelelő nido-dikarboránná, s ennek szendvics-típusú komplexe Co(III)-mal	150
10.17. A nido-7,8-C ₂ B ₉ H ₁₁ ²⁻ dianion zárt (Fe(II)) és egy nido-dokozaéderrel analóg ún. 'elcsúszott' szendvics-típusú (Cu(II)) komplexének szerkezete	150
10.18. Az elektronhiányos klaszterekben előforduló ún. speciális pozíciók: tús (spiked, a), él-hidas (edge-bridged, b), fedett (capped, c), valamint centrális (d. fekete kör)	151
10.19. Néhány példa a Zintl-anionokra, s azok sematikus szerkezetére	152
10.20. Néhány példa a Zintl-anionokhoz hasonló polikationos klaszterekre	153
10.21. Néhány példa az átmenetifém-tartalmú elektronhiányos klaszterekre	153
11.1. Átmenetifém-alkén komplex kialakulása donor-akceptor kölcsönhatással	156
11.2. Az Al ₂ (CH ₃) ₆ szerkezete	157
11.3. Átmenetifém-alkilek bomlása β-H eliminációval	158
11.4. A [W(dmpe)(CH ₂ CMe ₃)(CHCMe ₃)(CCMe ₃)] szerkezete	158
11.5. A négyszeres fém-fém kötést tartalmazó Mo ₂ Ph ₄ szerkezete	158
11.6. A CO ligandum HOMO és LUMO pályái valamint a donor-akceptor kölcsönhatás kialakulása átmenetifém komplexekben	159
11.7. A ferrocén szerkezete	161
11.8. Néhány η ⁵ , η ³ és η ¹ kötésmódú Cp ⁻ ligandumot tartalmazó komplex szerkezete	161
11.9. A σ-kötés kialakulása anionos ligandumokkal	161
11.10. Néhány egymagvú biner fém-karbonil szerkezete	163
11.11. Többmagvú biner karbonilok szerkezete	163
11.12. Karbén ligandumok spinállapotai valamint a Fischer és Schrock típusú karbénkomplexek képződése	163
11.13. NHC karbén ligandumok képződése	164
11.14. Karbin ligandumok spinállapotai valamint a Fischer és Schrock típusú karbinkomplexek képződése	164
11.15. Átmenetifém-alkén komplexek határszerkezetei: Dewar-Chat-Duncanson modell (a), metallaciklopropán képződése teljes viszontkoordináció miatt (b)	166
11.16. Fémorganikus vegyületek aromás ligandumtípusai	167
11.17. Példák szendvics, félszendvics, hajlított szendvics és többretegű szendvics típusú fémorganikus vegyületekre	167
11.18. Elektronszám meghatározása fémorganikus vegyületekben	169
11.19. Nem 18-elektronos stabil komplexek	169
12.1. A [MeLi] ₄ szerkezete	176
12.2. Lítiumorganikus illetve Grignard vegyületek néhány felhasználási lehetősége	177
12.3. A propénből történő izoprén előállítás folyamatábrája	178
12.4. A Heck-reakció folyamatábrája	180
12.5. A keresztkapcsolási reakciók általános folyamatábrája (M = Ni(0), Pd(0); M': lásd a 4. táblázatot)	181
12.6. A Monsanto-féle esetsavelőállítás mechanizmusa	182
12.7. Az alkének hidroformilezésének általános mechanizmusa	183
12.8. A Wacker-eljárás folyamatábrája	185
12.9. A Wilkinson komplexszel megvalósított alkén hidrogénezés folyamatábrája	185
12.10. A királis DIPAMP foszfán ligandum szerkezeti képlete és a Rh(I)-DIPAMP katalizátorral megvalósított L-DOPA prekursor előállítása.	186
12.11. A biofémorganikus kémia kapcsolata más tudományterületekkel	188
12.12. A metilkobalamin szerkezete	188
12.13. Fémorganikus Tc komplexek: Cardiolite© (R = CH ₂ C(CH ₃) ₂ OCH ₃) (a) és a [Tc(CO) ₃ (H ₂ O) ₃] ⁺ kation (b) szerkezete.	190

12.14. A tamoxifen (a) és ferrocén-származéka (b) szerkezeti képlete	190
12.15. A klorokin (a) és egy ferrocén-származéka, a ferrokin (b) szerkezeti képlete	190
12.16. Kloridion megkötésre alkalmas bioszenzor (a) és ferrocenilmetil (Fem)-védett aminosav szerkezeti képlete	191

A táblázatok listája

2.1. Lépcsőzetes állandók arányára néhány két- és többdonoratomos ligandum réz(II)- és króm(II)-komplexeinél	11
2.2. A geometriaváltás hatása a higany(II)- és kadmium(II)-halogeno (kloro és bromo) komplexeinek lépcsőzetes állandóira	11
2.3. A kadmium(II)-halogeno komplexek vízben és DMSO-ban meghatározott lépcsőzetes stabilitási állandói	12
2.4. A $[\text{Cd}(\text{MeNH}_2)_4]^{2+}$ és $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$ komplexek képződésének bruttó folyamataira vonatkozó termodinamikai adatok, valamint a koordinációs szférából kilépő víz és belépő ligandum molarányok	17
2.5. A kristálytér stabilizációs energia (CFSE) hatása az etiléndiamin (en) és EDTA néhány 3d átmenetifémionnal képezett komplexének stabilitására	19
3.1. A Cu(II)-Boc-GGGHa rendszerben képződő komplexek ESR paraméterei és a stabilitási állandók logaritmusai	28
4.1. A d-pályák energiáinak az elméleti gömbszimmetrikus kristálytérhez viszonyított relatív eltérése az különböző szerkezeti alapelemek esetén (az építőelemek hozzájárulása a végső energiaszintekhez additív, Krishnamurthy és Schaap nyomán)	44
4.2. A kristálytér stabilizációs energiák (KSE) értékei az egyes elektronkonfigurációk esetén A kristálytér stabilizációs energiák (KSE) értékei az egyes elektronkonfigurációk esetén	45
5.1. A d^2 elektronkonfiguráció lehetséges mikroállapotai* (a különböző betűtípusok különböző termeket jelentenek ($3F_4, 1D_2, 3P_2, 1S_0, 1G_4$)).	53
5.2. Az LS-termék gyenge, oktaédes kristálytérben történő felhasadásából kialakuló kristálytér termék (a spinmultiplicitás a felhasadás során nem változik)	55
5.3. A különböző betöltöttségű kristálytér-pályák energianívóinak felhasadása az elektron-elektron kölcsönhatás következtében	55
6.1. Néhány Co(III)/Co(II) redox rendszer standard redoxipotenciálja	66
6.2. Az oktaédes kristálytér felhasadási paraméterre (Δ_o) normált KAE értékek a dn elektronkonfigurációjú oktaédes komplexek disszociatív és asszociatív szubsztitúciós reakcióira, a lehetséges átmeneti állapot geometriák esetén (* tbp = trigonális bipiramis, sp = négyzetes piramis, fokt = fedett oktaéder, pbp = pentagonális bipiramis)	69
7.1. Néhány fizikai módszer felhasználhatósága szerkezet-meghatározásra kondenzált fázisban. ...	82
7.2. Spektroszkópiai és szerkezetvizsgáló módszerek betűszavainak szójegyzéke	82
7.3. Néhány spektroszkópiai módszer tipikus relaxációs idő adatai	89
8.1. Az 1D és 2D mágneszettség átviteli módszerrel nyert kinetikai adatok összehasonlítása. ...	118
9.1. A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+} + \text{X}^- = [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ reakció sebességi és egyensúlyi állandói különböző X ligandumok esetén	Hiba! A könyvjelző nem létezik.
9.2. A $[\text{Cr}(\text{L})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+} + \text{X}^- \rightarrow [\text{Cr}(\text{L})_5\text{X}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ reakció sebességi állandói néhány egyszerű X és L ligandum esetén	125
9.3. A $[\text{Co}(\text{en})_2\text{AX}] + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Co}(\text{en})_2\text{A}(\text{H}_2\text{O})] + \text{X}$ reakció során képződő cisz termék mennyisége különböző A-X pároknál	127
9.4. Aktiválási térfogatok néhány átmenetifémion akvakomplexének vízcseréi folyamataira vonatkozóan	128
9.5. Néhány ligandum n_{pt} értéke, valamint néhány olyan reakciójuk sebességi állandója ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$) amelyekben belépő ill. távozó csoportként vesznek részt.	130
9.6. Néhány belsősférás redoxi reakció sebességi állandója	134
9.7. Néhány 'self-exchange' reakció sebességi állandója, a résztvevő ionok elektronszerkezete, és a folyamat során bekövetkező kötéstávolság változás	136
10.1. A poliborán klaszterek szerkezete és összetétele közötti kapcsolat	140
10.2. A poliborán klaszterek szerkezete, összetétele és elektronszerkezete közötti kapcsolat	145
10.3. A speciális pozíciókra is kiterjesztett Wade-szabályok (a táblázatban csak a fedett pozíció szerepel, de valójában valamennyi speciális pozíció (tűs, élhidas, fedett) lehetséges)	150
11.1. Jelentősebb elemorganikus kémiai felfedezések és események	155
11.2. Néhány átmenetifém-organikus vegyület szerkezete	160
11.3. σ kötést kialakító anionos ligandumok	162
11.4. Semleges σ donor és π akceptor típusú ligandumok	162
11.5. Néhány π -donor ligandum és koordinációs módjaik	165

12.1. Keresztkapcsolási reakciótípusok és transzmetalláló reagensek	181
---	-----

Előszó

A jelen digitális tananyag a TÁMOP-4.1.2.A/1-11/1-2011-0025 számú, "Interdiszciplináris és komplex megközelítésű digitális tananyagfejlesztés a természettudományi képzési terület mesterszakjaihoz" című projekt részeként készült el.

A projekt általános célja a XXI. század igényeinek megfelelő természettudományos felsőoktatás alapjainak a megteremtése. A projekt konkrét célja a természettudományi mesterképzés kompetenciaalapú és módszertani megújítása, mely folyamatosan képes kezelni a társadalmi-gazdasági változásokat, a legújabb tudományos eredményeket, és az info-kommunikációs technológia (IKT) eszköztárát használja.



Jelen tananyag alapvetően az MSc hallgatók szervesen kémia tanulmányait hivatott segíteni, de a szerzők bíznak benne, hogy BSc hallgatók ill. végzett vegyészek is haszonnal forgatják majd e virtuális lapokat. A TÁMOP-4.1.2.A/1-11/1-2011-0025 sz. 'Interdiszciplináris és komplex megközelítésű digitális tananyagfejlesztés a természettudományi képzési terület mesterszakjaihoz' pályázata kiváló lehetőséget kínál, hogy egy oktatási segédanyag elkészítésével is kövessük a szervesen kémiának az elmúlt néhány évben, a többfokozatú képzés bevezetésével, alaposan megváltozott egyetemi oktatási rendjét. Elkészítését az is indokolta, hogy MSc szintű egyetemi tankönyv vagy jegyzet nem jelent meg az elmúlt 30 évben magyar nyelven, sőt az egy-egy részterületet bemutató szakkönyvek megjelenése is ritkaság számba ment.

Ezen digitális tananyag jelentős mértékben támaszkodik a BSc szervesen (valamint részben analitikai és fizikai) kémia alapkursuson megismert fogalmakra, alapvető kémiai ismeretekre. Az alapképzés leíró jellegű szervesen kémia előadásán és a hozzá tartozó laboron megismert sajátságok elméleti hátterét, valamint a modern szervesen kémia néhány speciális, az alapkursuson szóba nem kerülő területét kívánja bemutatni. Természetesen már csak terjedelmi okokból sem vállalkozhat a mai szervesen kémia minden részterületének tárgyalására. Ennek ellenére, az anyag két egyetem (DE, SZTE) három MSc kurzusának (Szervesen kémia haladóknak, Koordinációs kémia, Elemorganikus kémia) válogatott, oktatási segédanyagot igénylő fejezeteit foglalja össze. Jelen összeállítás egyik említett kurzus anyagát sem fedi le teljesen, és hiányzik belőle néhány, a mai szervesen kémiában meghatározó részterület is. Példa lehet erre a bioszervesen kémia, amely természetesen mindkét egyetem oktatásában megjelenik, de mivel erről a részterületről rendelkezésre áll egy viszonylag friss, magyar nyelvű egyetemi tankönyv (és digitális tananyag), így ennek tárgyalása nem került be tematikánkba.

Bár a szervesen kémia tárgyalt területei az önálló feldolgozáshoz elegendő részletességgel kerülnek bemutatásra, jelen tananyag mégis leginkább az előadásokhoz kapcsolódó segédanyagként hasznosítható.

Az anyag jelenleg 12 fejezetből áll, amely azonban terveink szerint még bővülni fog, hiszen vállaltuk annak folyamatos karbantartását, kiegészítését. A tananyag első három fejezete az oldategyensúlyi kémia alapvető összefüggéseit, kísérleti módszereit mutatja be. A következő három fejezet az átmenetifémek komplex vegyületeinek elektronszerkezeti sajátságait tárgyalja, hangsúlyt fektetve arra, hogyan alkalmazható az elmélet alapvető tulajdonságok (ionméret, redoxi potenciál, stabilitási állandó nagysága) értelmezésére. A következő két fejezet a szerkezetvizsgáló módszerek lehetőségeit és korlátait tárgyalja oldatfázisban, különös tekintettel az NMR alkalmazására. A 9. fejezetben az oktaéderes és síknégyszetes átmenetifém komplexek szubsztitúciós reakciói mellett a belső- és külsőszférás elektronátmenettel járó redoxi reakciók is tárgyalásra kerülnek. A 10. fejezet az elektronhiányos klaszterek sajátságait mutatja be, melyek páratlanul gazdag szerkezeti változatossága új fejezetet nyitott a szerkezeti szervesen kémia területén, de a kémiai kötés értelmezésében is. Az itt tárgyalt vegyületek egyúttal már átvezetést jelentenek a 11. és 12. fejezetben részletezett elemorganikus kémia területére. E vegyületcsalád előállítási módszerei és legfontosabb sajátságai mellett gyakorlati hasznosításuk is bemutatásra kerül. A fejezetek végén tudásuk felmérésére alkalmas kérdéseket találnak az érdeklődők.

A szerzők köszönetet mondanak Horváth Attilának (Professor Emeritus, Pannon Egyetem) a tananyag lektori feladatainak ellátásáért, akinek számos javító/jobbító megjegyzése segítette a szerzők munkáját.

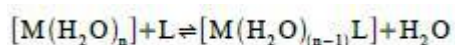
A szerzők (2013. április)

1. fejezet - A komplex egyensúlyok termodinamikája, a komplexek stabilitását meghatározó tényezők

1. Stabilitási állandók típusai

1.1. Termodinamikai és sztöchiometriai egyensúlyi állandók

A komplexképződés során szubsztitúciós reakcióban a fémionhoz (M) koordinált oldószer molekulá(ka)t (vizes oldatban a fémion akva komplex vízmolekuláit) kiszorítva koordinálódik a ligandum (L). Az alábbi egyenlet az első ligandum belépésével képződő komplex egyensúlyi folyamatát mutatja:



A jelölések egyszerűsítése érdekében, a továbbiakban a fémionhoz koordinált vízmolekulák nem lesznek feltüntetve, tehát a $[M(H_2O)_n]$ komplexet minden esetben M jelöli. Ugyancsak az egyszerűsítés érdekében a töltések sem jelölődnek. Egyszerűsítve tehát a fenti egyensúly $M + L \rightleftharpoons ML$ formában adható meg, melyre, szigorúan véve, a tömeghatás törvénye alapján az aktivitásokkal felírt egyensúlyi állandó (termodinamikai állandó) vonatkozik:

$$K_a = \frac{a_{ML}}{a_M a_L}$$

ahol: a_{ML} = a komplex aktivitása, a_M és a_L az M és L komponensek aktivitásai. A termodinamikai állandó tehát az I (ionerősség) = 0 és f (aktivitási koefficiens) = 1 standard állapotra vonatkozik és dimenziómentes. A koordinációs kémiában viszont általános az egyensúlyi koncentrációkkal megadható sztöchiometriai állandók használata, mivel az aktivitás az egyensúlyi koncentráció és aktivitási koefficiens szorzata.

$$K_a = \frac{a_{ML}}{a_M a_L} = \frac{[ML]}{[M][L]} \frac{f_{ML}}{f_M f_L}, \text{ azaz a sztöchiometriai állandó } K = K_a \frac{f_M f_L}{f_{ML}}$$

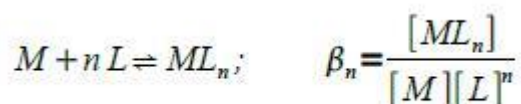
A termodinamikai stabilitási állandó meghatározása történhet: (1) olyan híg oldatokban (az elektrolit teljes koncentráció $< 10^{-3}$ M), ahol az aktivitási koefficiensek értéke közelítőleg 1-nek vehető, (2) olyan híg oldatokban, ahol az aktivitási koefficiens elméleti (szemiempírikus összefüggések alapján történő) számítása lehetséges (Debye, Hückel, illetve módosított Debye-Hückel egyenletek), (3) különböző ionerősségek mellett a sztöchiometriai állandót meghatározva, majd I = 0 értékre extrapolálva.

A sztöchiometriai állandó meghatározása azt igényli, hogy az aktivitási koefficiensek a mérés során állandók maradjanak, amit kellően nagy és állandó koncentrációjú inert elektrolit alkalmazása biztosíthat. Ilyen esetben a teljes (totál) elektrolit koncentrációhoz képest az oldatban kis koncentrációban jelen lévő részecskék aktivitási koefficiense állandó. A nulla ionerősségre történő extrapolálás, illetve a meghatározás körülményétől eltérő ionerősségre történő állandó átszámításhoz az aktivitási koefficiens számítható a „kiterjesztett” Debye-Hückel egyenlet alapján, ami azonban csak $< 0,1$ M esetében alkalmazható. Általánosabban alkalmazott a Brönstedt-Guggenheim-Scatchard modell (Specific Ion-interaction Theory, SIT) modell.

1.2. Stabilitási szorzat, lépcsőzetes állandók típusai kettő- és többkomponensű rendszerekben

1.2.1. Kétkomponensű (M, L) rendszerekben képződő komplexek és stabilitási állandók

A legegyszerűbb esetet az jelenti, amikor az egyensúlyi rendszerben egyféle fémion (M) és egyféle ligandum (L) van (azaz a rendszer kétkomponensű) és a képződő komplexek egy központi fémiont tartalmaznak. Ilyen esetben a tömeghatás törvénye alapján általánosan felírható egyensúlyi folyamat és stabilitási állandó az alábbiak szerint definiálható



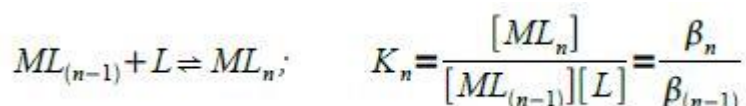
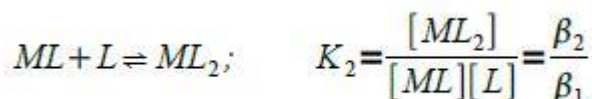
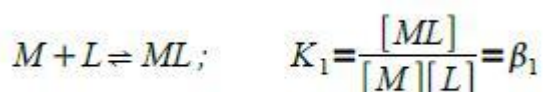
ahol:

β_n : a koordinálódó ligandumok száma, értéke 1 és a maximális koordinációs szám (N) között változhat.

n: a bruttó stabilitási állandó, vagy stabilitási szorzat

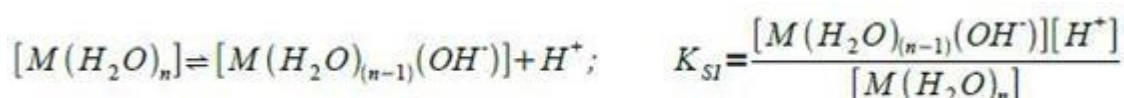
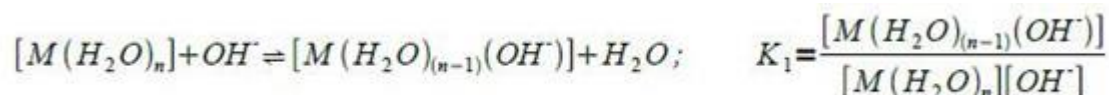
$[ML_n]$, $[M]$ és $[L]$ a komplex(ek) és a két komponens egyensúlyi koncentrációja

Tekintettel arra, hogy a komplexképződés során a ligandumok (amennyiben $N > 1$) lépcsőzetes komplexképződési folyamatokban telítik a központi fémion koordinációs helyeit, ezekre a lépcsőzetes folyamatokra az ún. lépcsőzetes stabilitási állandók vonatkoznak, melyek az alábbiak szerint definiáljuk:



1.2.2. Fémion-akva komplexben koordinált vízmolekula deprotonálódása, fémion hidroxó komplexének képződése

Vizes oldatokban a kétkomponensű rendszerek közül kiemelkedő jelentőségű a fémionok akva-komplexének deprotonálódása. A legegyszerűbb eset, ha az első lépcsőzetes folyamatban, a fémion akva-komplexe egy protont veszít és ezáltal a monohidroxó komplex képződik. Ezen komplex képződésének jellemzésére általánosan felírható kétféle egyensúlyi folyamat és a megfelelő állandók az alábbiak:

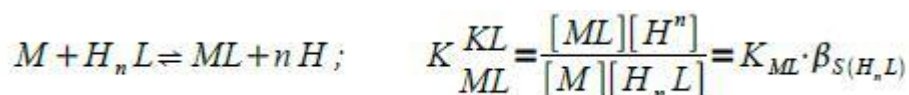


ahol K_1 adja meg a fémion monohidroxo komplexének stabilitási állandóját, a K_{s1} pedig a fémion akva-komplexének az első disszociációs állandóját. A két állandó összevetéséből megállapítható, hogy a $K_{s1}/K_1 = K_w$ (ahol K_w a vízionszorzat). A K_1 a fémion és a hidroxidion ligandum kölcsönhatás erősségét mutatja, míg a K_{s1} egyértelműen megmutatja a monohidroxo-komplex képződésének pH-tartományát (ahol 50-50%-ban van jelen az akva- és a monohidroxo-komplex ott a $pH = pK_{s1}$).

A hidroxo komplexek képződését eredményező egyensúlyi folyamatok kvantitatív kezelése során, mivel a hidroxidion a vízből egy protont elvéve ($-H$) képeztethető, az OH részecske H_{-1} -ként definiálódik.

1.2.3. Komplexképződési egyensúlyok és a rájuk felírható stabilitási állandók több mint két komponenst tartalmazó rendszerek esetében

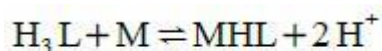
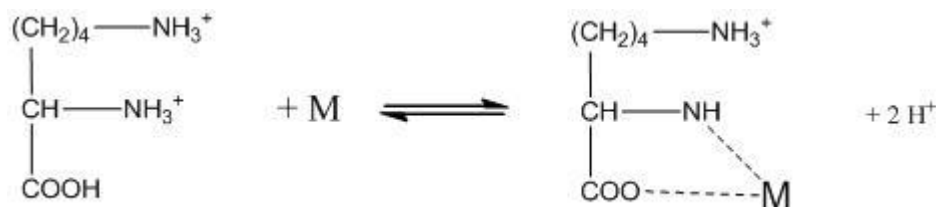
Ebben a kategóriában a legegyszerűbb esetet a háromkomponensű rendszerek jelentik, de ezen belül is több alcsoportba sorolhatóan igen sokféle komplex képződhet. Például háromkomponensűként definiálható az a rendszer is (a komponensek M , L és H), melyben ugyan csak egyféle ligandum vesz részt a komplexképzésben, de a ligandum gyenge sav konjugált bázisa, ezért széles pH-tartományban protonált formában létezik és a fémion a protonált ligandummal lép kölcsönhatásba. Ilyen kölcsönhatás esetén a ténylegesen lejátszódó folyamatot kifejező egyensúly és az arra vonatkozó állandó általánosan az alábbiak szerint definiálható:



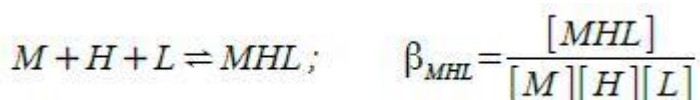
ahol K_{ML} az $[ML]$ komplex stabilitási állandója, β_S a $H_n L$ bruttó disszociációs állandója és n a komplexképződés során leszorított protonok száma.

Lehetséges eset, hogy a fémion a ligandumról nem szorítja le annak valamennyi disszociálabilis protonját és un. protonált komplex képződik. Például, a lizin aminosavval történő fémkomplexek képződése során (1. ábra), mivel a láncvégi aminocsoport távol van a kelátképző α -aminosav molekularésztől, általában nem koordinálódik a fémionhoz, nagy pH értékig protonált marad és lényegében csak azon pH-tartományban veszíti el a protont, ahol az a szabad ligandumban is megtörténik.

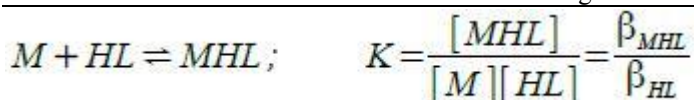
1.1. ábra - A lizin M fémionnal történő protonált komplexének a képzése



Ebben az esetben a bruttó folyamat és állandó (β_{MHL}) az alábbi:

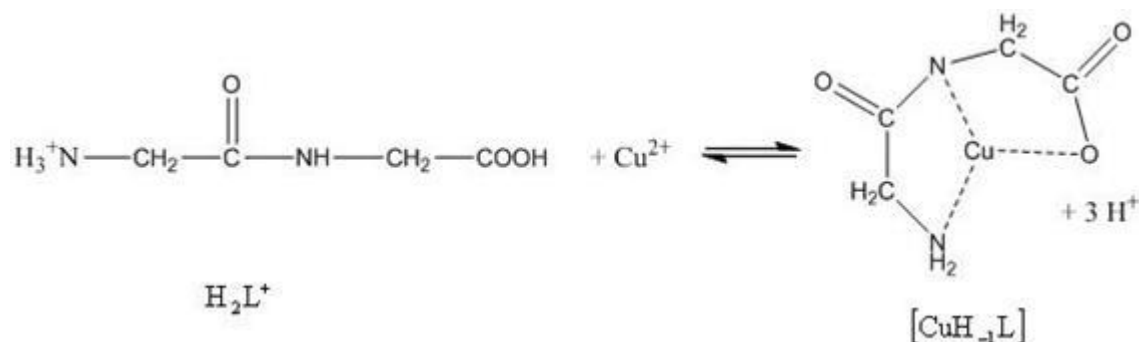


Könnyen belátható, hogy a protonált komplex bruttó állandója (β_{MHL}) magában foglalja a protonált formában maradó csoport (jelen esetben a láncvégi aminocsoport) protonálódási állandóját is azaz a $H + L \rightleftharpoons HL$ folyamatra vonatkozó β_{HL} állandót. Ezért, ilyen esetben, a fémion – ligandum kölcsönhatára jellemző stabilitási állandó az alábbi „lépcsőzetes állandó” által adható meg:



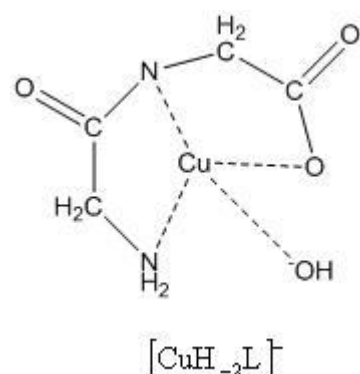
A fémion általi proton leszorítás további típusa, amikor olyan proton disszociációja is bekövetkezik a komplexképződés során, mely fémion távollétében nem következne be (pl. peptideknél a peptidcsoport amid-NH csoportjának fémion-indukált protonvesztése Cu^{2+} , Ni^{2+} fémionokkal, de más, erős kölcsönhatást kialakítani képes fémionokkal alkotott komplexeiknél is). Egyik legegyszerűbb példát szolgáltatja erre a Cu^{2+} és a diglicin közötti komplexképződési sorban a $[\text{CuH}_{-1}\text{L}]$ típusú komplex képződése (2. ábra):

1.2. ábra - Réz(II)-diglicin komplex deprotonálódása



Ebben a rendszerben a réz(II)ion a diglicin peptidcsoportjának nitrogénjéről már $\text{pH} = 3$ fölött elkezd ileszorítani a protont, mely a szabad ligandumban $\text{pH} = 14$ -ig sem következik be. Tehát a szabad ligandum teljesen protonált H_2L^+ formájához képest egy „extra protont” is leszorít a fémion, ami miatt a komplex képletében ez a hidrogén negatív sztöchiometriai együtthatóval szerepel. Ebben a CuH_{-1}L komplexben a síkbeli negyedik koordinációs helyet egy vízmolekula foglalja el, mely $\text{pH} \sim 7$ felett protont veszít és a $[\text{CuH}_{-2}\text{L}]$, valójában $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})(\text{OH})]^-$ vegyes hidroxokomplex képződik (3. ábra):

1.3. ábra - A réz(II)-diglicin rendszerben képződő vegyes hidroxokomplex



A példában szereplő $[\text{CuH}_{-2}\text{L}]^-$ komplexben negatív együtthatóval szereplő két hidrogén tehát két különböző folyamatra vonatkozik (egyik a szabad ligandumban nem deprotonálódó csoportnak a protonvesztése, míg a másik egy koordinált vízmolekula protonvesztése). Ilyen esetekben, mivel a komplexek képződésére vonatkozó stabilitási szorzatok ($\beta_{\text{CuH}_{-1}\text{L}}$ és $\beta_{\text{CuH}_{-2}\text{L}}$) egy, illetve két disszociációs folyamatot is magukban foglaló egyensúlyokra vonatkoznak, az állandók számszerű értéke közvetlenül nem mutatja a komplexekbeni kölcsönhatások erősségét. Ez jól szemléltethető a példában szereplő konkrét rendszerrel, ahol a $[\text{CuL}]$, $[\text{CuH}_{-1}\text{L}]$ és $[\text{CuH}_{-2}\text{L}]$ sorrendben egyre stabilabb komplexre egyre kisebb a vonatkozó stabilitási szorzat számértéke. A $\log \beta_{\text{CuL}}$, $\log \beta_{\text{CuH}_{-1}\text{L}}$ és $\log \beta_{\text{CuH}_{-2}\text{L}}$ rendre: 5.56, 1.33 és -8.04. Valójában itt a koncentrációeloszlás ismerete szükséges a komplexek képződése mértékének megállapítására.

Egyféle fémion kétféle ligandum (együttesen három komponens) részvétele a komplexképződésben vegyes ligandumú komplex(ek) képződését eredményezi. Ilyen pl. $[\text{M}(\text{L}_1)_x(\text{L}_2)_y]$, melyre az un. bruttó folyamat és a stabilitási szorzat az alábbi módon írható fel:

$$M + x L_1 + y L_2 \rightleftharpoons [M(L_1)_x(L_2)_y]; \quad \beta_{M(L_1)_x(L_2)_y} = \frac{[M(L_1)_x(L_2)_y]}{[M][L_1]^x[L_2]^y}$$

Ilyen esetben, ha lépcsőzetes egyensúlyra vonatkozó állandót adunk meg, különösen fontos, hogy az egyensúlyi állandó jelölése egyértelműen definiálja azt az egyensúlyi folyamatot, melyre vonatkozik. Például, ha $x = y = 1$ és az egyik ligandumot már tartalmazó komplexhez a második belépésére vonatkozóan számolunk állandót:

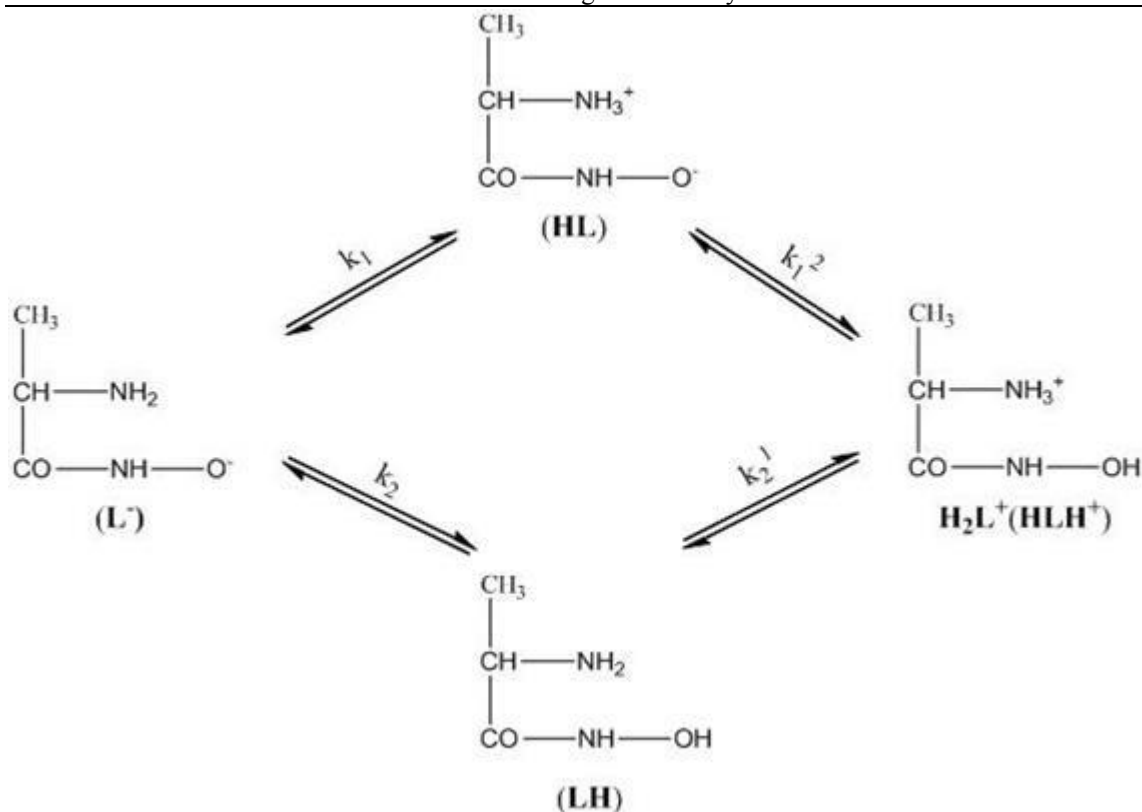
$$ML_1 + L_2 \rightleftharpoons ML_1L_2; \quad K \frac{ML_1}{ML_1L_2} = \frac{[ML_1L_2]}{[ML_1][L_2]}$$

Egyidejűleg több fémionhoz koordinálódni képes ligandumokkal, többféle fémion jelenlétében vegyes fémkomplexek is képződhetnek pl. $[M_1M_2L]$

1.3. Makroállandó, mikroállandó

Lehetséges, hogy egy egyensúlyi folyamatban több olyan, kémiaiilag különböző, részecske képződik, melyeknek a sztöchiometriai képlete azonos. Ilyen lehet, például: (i) amikor egy fémion – ambidentát ligandum rendszerben azonos összegképletű, de a ligandumot különböző koordinációs módban tartalmazó komplexek képződnek; (ii) több protont felvenni képes ligandum esetén a köztes protonáltságú részecskéknél lehetőség van kötési izomerek képződésére. A fém-, illetve protonkomplexek képződését makroszinten jellemző állandó (makroállandó) összecszerűen „együtt kezeli” az azonos összegképlettel jellemezhető komplexeket. A különböző izomerekre egyedileg vonatkozó állandók az ún. mikroállandók, melyek meghatározásához nem elegendő ugyanannyi termodinamikai adat, mint a makroállandók meghatározásához, további adatok ismerete szükséges. A kérdéskör részletesebb megvilágosításához az alábbi példa az $L^- = \alpha$ -alaninhidroxamát protonkomplexeire vonatkozó mikroegyensúlyokat, a mikroállandók definiálását, illetőleg a makroállandó-mikroállandó kvantitatív kapcsolatot mutatja be.

1.4. ábra - Az α -alaninhidroxamát protonkomplexeire vonatkozó mikroegyensúlyok sémája



Makroállandók:

$$K_1 = \frac{[HL] + [LH]}{[H^+][L]} \quad K_2 = \frac{[H_2L^+]}{([HL] + [LH])[H^+]}$$

Mikroállandók:

$$k_1 = \frac{[HL]}{[H^+][L]} \quad k_2 = \frac{[LH]}{[H^+][L]} \quad k_1^2 = \frac{[H_2L^+]}{[HL][H^+]} \quad k_2^1 = \frac{[H_2L^+]}{[LH][H^+]}$$

Mikro- és makroállandók viszonya:

$$K_1 = k_1 + k_2; \quad \frac{1}{K_2} = \frac{1}{k_1^2} + \frac{1}{k_2^1}$$

1.4. Látszólagos állandók (K' , pM, KD)

1.4.1. A K' és analitikai jelentősége

Látszólagos állandó (K') : Reális rendszerben mind a fémion (pl. hidrolízis, vagy más komplexképzőkkel való reakció), mind a ligandum (pl. protonálódás, vagy a rendszerben jelenlévő más fémionokkal való komplexképzés), mind pedig a képződő komplex (pl. protonált komplex, vagy más ligandumú komplex képződése) részt vehet a (19) egyenletbeli komplexképződési reakcióval konkuráló folyamatokban. A látszólagos stabilitási állandó a konkuráló folyamatok hatását figyelembe véve jellemzi a komplexképződés

mértékét az adott körülmények között. Például, a fémionok és a mennyiségi analitika komplexometriás ágában általánosan használt mérőoldat alapanyag, EDTA, közötti komplexképződéssel is konkurálhatnak a rendszerben lejátszódó egyéb folyamatok amint azt az alábbi példa is bemutatja. A (19) egyenletben szereplő folyamattal konkurálhatnak pl. az EDTA protonálódási folyamatai, a fémion hidrolízise, más komplexképzők kölcsönhatása a fémionnal, stb.



Az 5. ábrán, a jobb áttekinthetőség végett, csak az M-nek és egy maximálisan két proton felvételére képes L-nek szerepelnek, de az ML-nek nem konkuráló folyamatai.

1.5. ábra - A konkuráló folyamatok és a látszólagos stabilitási állandó



A K és K' közötti összefüggés:

$[L]'$ = a fémionhoz nem koordinálódott ligandum teljes koncentrációja és mivel a konkrét esetben egy kétértékű savról van szó, ezért

$$[L]' = [L] + [HL] + [H_2L] = [L] + \frac{[H][L]}{K_{S2}} + \frac{[H]^2[L]}{K_{S1}K_{S2}} = L \left(1 + \frac{[H]}{K_{S2}} + \frac{[H]^2}{K_{S1}K_{S2}} \right)$$

$$\alpha_H = \frac{[L]'}{[L]} = 1 + \frac{[H]}{K_{S2}} + \frac{[H]^2}{K_{S1}K_{S2}}$$

$$\alpha_M = \frac{[M]'}{[M]}$$

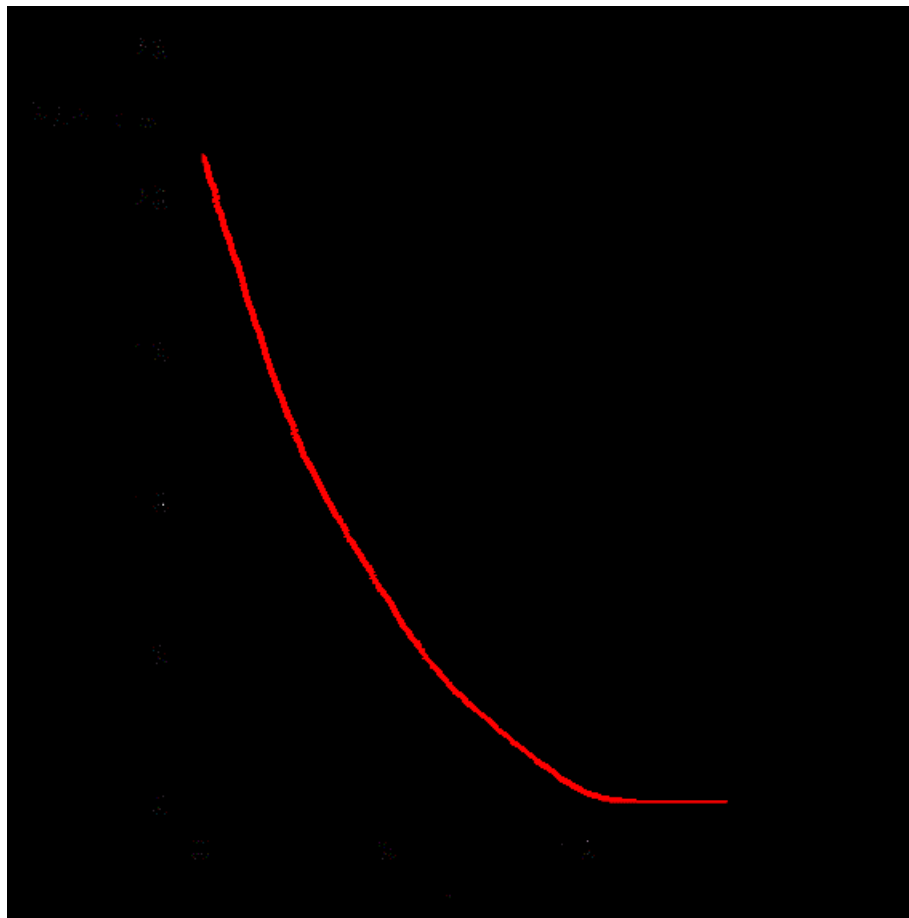
$[M]'$ = az L ligandumhoz nem kötött fémion teljes koncentrációja (magában foglalja tehát az un. szabad fémion, plusz más komplexképző(k)hoz pl. hidroxidhoz kötött fémion egyensúlyi koncentrációját).

A K' és K összefüggését tehát az alábbi egyenlet adja meg:

$$K' = \frac{[ML]}{\alpha_M[M]\alpha_L[L]} = \frac{K}{\alpha_M\alpha_L}$$

Mivel a komplexképződés mértékét az adott körülmények mellett igaz látszólagos állandó határozza meg, így ezen típusú állandónak nagy gyakorlati jelentősége van pl. egy adott fémion komplexometriás meghatározási pH-jának kiválasztásában (a meghatározhatóság a $K' \geq 10^6$ értéket igényli). Az EDTA esetén természetesen négy protonálódási folyamat hatását kell figyelembe venni az α_M számolása során. A kadmium(II)-EDTA komplex látszólagos állandójának pH-függését bemutató animáció az alábbi ábrán látható.

1.6. ábra - A kadmium(II)-EDTA komplex látszólagos állandójának pH-függése



1.4.2. A pM jelentősége a fémion-megkötés mértékének megadására

A sztöchiometriai stabilitási állandók nem dimenzió nélküli számok ezért a különböző ligandumokkal képződő, eltérő koordinációs számú komplexek állandói különböző dimenziójúak és számértékeik összevetése nem megengedett. Továbbá, különböző ligandumokkal való komplexképződés mértékére pl. a konkuráló ligandum-protonálódási folyamatok eltérően hathatnak, tehát a sztöchiometriai állandóik összevetése ugyancsak nem feltétlenül mutatja a ligandumok egymáshoz viszonyított fémmegkötését. A fémion-megkötés mértékét pl. biológiai szempontból fontos különféle ligandumokkal a pM (a szabad fémion egyensúlyi koncentrációjának negatív logaritmus) értékek összevetésével adják meg. Mivel a pM adott körülmény mellett jellemzi a rendszert, csakis azonos kísérleti körülmények mellett számolt pM értékek vethetők össze. Megállapodás szerint az értéket legtöbbször $c_L/c_M = 10$, $c_M = 10^{-6}$ M és pH = 7.4 esetére (hőmérséklet, ionerősség megjelölése mellett) adják meg.

1.4.3. A K_D látszólagos állandó

A komplex egyensúlyok
termodinamikája, a komplexek
stabilitását meghatározó tényezők

A biokémiában egy kismolekulának, vagy egy fémionnak egy szubsztrátummal (P) (pl. egy proteinnel) való kölcsönhatása (MP adduktum létezése) mértékének jellemzésére leginkább a K_D disszociációs állandó használatos. A K_D látszólagos állandó, azaz adott kísérleti körülmény mellett jellemzi a disszociáció mértékét, az alábbi egyensúlyra vonatkozik és dimenziója M^{-1}

$$MP \rightleftharpoons M + P; \quad K_D = \frac{[MP]}{[M][P]}$$

ahol: P a szabad protein, M a szabad fémion egyensúlyi koncentrációja. Belátható, hogy a K_D a szabad fémion koncentrációval egyenlő, ha a protein éppen 50-50%-ban van szabad P és MP formában. Ez alapján megállapítható, hogy egy adott protein és fémion kölcsönhatása csak akkor lehet jelentős mértékű, ha a $K_D < T_M$ (T_M = a fémion adott rendszerbeli teljes koncentrációja). Például, ha a fémion μM nagyságrend koncentrációban van jelen, akkor a fémion - protein komplex számottevő arányú jelenlétével csak akkor számolhatunk, ha a K_D is maximum ilyen nagyságrendű.

2. fejezet - A komplexek stabilitását befolyásoló tényezők

1. A komplexek stabilitását befolyásoló tényezők

1.1. Statisztikai okok, a statisztikustól való eltérés okai

Egy komplex disszociációjának valószínűsége arányos a kötött ligandumok számával, míg egy újabb ligandum bekötésének valószínűsége arányos a szabad koordinációs helyek számával. Egy-donoratomos ligandum és N = maximális koordinációs szám esetén tehát

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\frac{N}{1}}{\frac{N-1}{2}}; \text{ illetve általánosan felírva } \frac{K_j}{K_{j+1}} = \frac{\frac{N-j+1}{j}}{\frac{N-j}{j+1}}$$

A fentiekből következik, hogy $K_1 > K_2 > K_3 > K_4 > \dots > K_N$, de a statisztikus különbség függ a geometriától, a koordinációs számtól. Pl. $N = 2$ esetén $K_1/K_2 = 4$; $N = 4$ esetén $K_1/K_2 = 2.67$, $K_2/K_3 = 2.25$, $K_3/K_4 = 2.67$, azaz $K_1/K_4 = 16$

Természetesen, ha a koordinációs helyekre nem azonos típusú, egy-donoratomos ligandumok koordinálódnak, akkor a valószínűségi faktor is változik. Pl. ha egy $N = 6$ esetben a koordinációs helyekre két azonos donoratomot tartalmazó ligandum molekulái lépnek be:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\frac{12}{1}}{\frac{5}{2}} = 4.8$$

Többféle ligandum jelenlétében, a „vegyes ligandumú” komplexek képződése statisztikailag kedvezményezettebb. Pl. ha $N = 6$ és a hat helyet hat különféle egy-donoratomú ligandum foglalja el, az $M(L_1)(L_2)(L_3)(L_4)(L_5)(L_6)$ képződési valószínűsége az $M(L_x)_6$ -hoz képest 720-szoros.

$$\frac{6!}{(L_1)!(L_2)!(L_3)!(L_4)!(L_5)!(L_6)!} = 720$$

A megfontolásokból következik, hogy egy vegyes ligandumú komplex (pl. MAB) képződése statisztikusan mindig kedvezményezettebb a megfelelő törzskomplexekéhez (MA_2 és MB_2) képest.

A lépcsőzetes állandók matematikailag számolt statisztikus különbségeinél a kísérletileg meghatározottak sokszor nagyobbak. Ennek oka lehet pl., hogy a belépő ligandum révén a fémionon megnövekedett elektronsűrűség miatt is kedvezményezettebbé válik a következő ligandum belépése. Ugyancsak hatással van az arányra pl. a fémion mérete, a donoratomszám (mely akkor különösen jelentős tényező, ha a másodikként belépő ligandum már nem tud ugyanolyan módon, ugyanannyi donoratomjával koordinálódni), vagy a kelátgyűrű tagszáma is. Néhány példát mutatnak mindezekre az 1. táblázat adatai.

2.1. táblázat - Lépcsőzetes állandók arányára néhány két- és többdonoratomos ligandum réz(II)- és króm(II)-komplexeinél

Ligandum	$\log(K_1/K_2)$		Donoratom száma	Kelátgyűrű tagszáma
Cu^{2+} (69 pm)	Cr^{2+} (82 pm)			
Glicinát	1.31	1.15	2	5
Etilén-diamin	1.38	1.34		
Malonát	2.56	1.65		
Iminodiacetát	4.58	1.83	3	csatolt 5-tagú kelátok
Nitrilotriacetát	8.46	3.18	4	

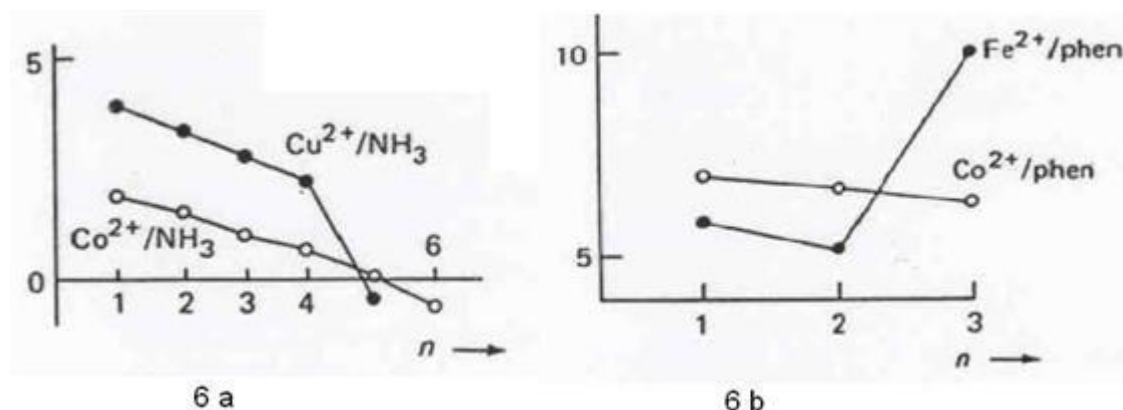
Számos olyan ok is lehet, ami miatt egy lépcsőzetes komplexképződési sor trendjében „törés” következik be. Példákat mutat erre a 2. táblázat és a 6. ábra

2.2. táblázat - A geometriaváltás hatása a higany(II)- és kadmium(II)-halogeno (kloro és bromo) komplexeinek lépcsőzetes állandóira

Rendszer	$\log(K_1/K_2)$	$\log(K_2/K_3)$	$\log(K_3/K_4)$	Geometria
$\text{Hg}^{2+}-\text{Cl}^-$	0.26	5.63	-0.15	oktaéderes, lineáris tetraéderes
$\text{Hg}^{2+}-\text{I}^-$	1.92	7.17	1.55	
$\text{Cd}^{2+}-\text{Br}^-$	1.16	-0.39	0.60	oktaéderes, tetraéderes
$\text{Cd}^{2+}-\text{I}^-$	1.38	-1.43	0.53	

A 2. táblázatban látható „rendhagyó” trendet a higany(II)-halogeno komplexek esetén az okozza, hogy a kezdeti oktaéderes geometria a második belépő ligandummal (jelentős koordinációs szám csökkenés mellett) lineáris lesz, ami miatt ez a lépés kedvezményezett. Egy harmadik ligandum belépése viszont már a koordinációs szám növekedését eredményező geometriaváltást igényli (tetraéderes lesz), ami miatt a harmadik lépés kedvezményezetlen. Változatlan geometria mellett a negyedik ligandum belépése már preferálttá válik. A kadmium(II)-halogeno komplexek állandóinak trendje a második lépcsőzetes folyamatnál utal geometriaváltásra (az oktaéderes geometria változik tetraéderesre). További példákat mutat a 1. a és 1. b ábra.

2.1. ábra - A réz(II)- és kobalt(II)-ammin komplexek (balra) és a vas(II)- és kobalt(II)-fenantrolin komplexek (jobbra) lépcsőzetes állandóinak logaritmusai a belépő ligandum sorszáma (n) függvényében

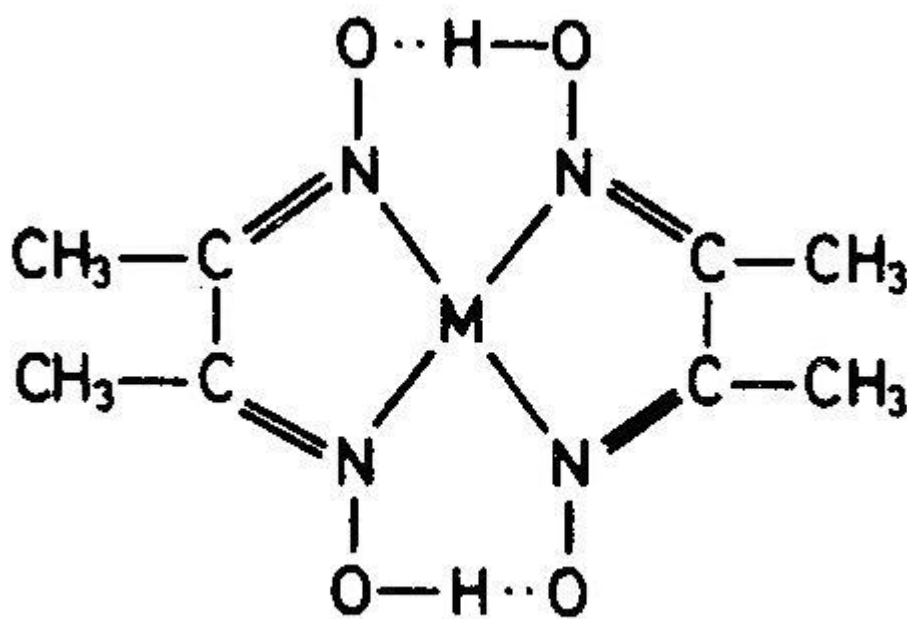


1a: A Jahn-Teller effektus hatása következtében a réz(II)komplexekben az ötödik és hatodik koordinációs helyen általában gyenge a kölcsönhatás. Ez megmutatkozik a K_5 stabilitási állandó K_4 -hez viszonyított drasztikus csökkenésében is ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]$ komplex vizes oldatban nem, hanem csak folyékony ammóniában képes kialakulni).

1b: A vas(II)ionnal nagy-spinszámú mono- és bisz-komplexet követően egy erős ligandumterű kis-spinszámú trisz-komplex képződése következik. A kobalt(II)ionnal a harmadik ligandum belépése után is nagy-spinszámú marad a komplex.

A képződött komplexben a koordinált ligandumok közötti különféle nem-kovalens kölcsönhatások (pl. H-kötés, elektrosztatikus, vagy stacking-kölcsönhatások) ugyancsak befolyásolhatják a lépcsőzetes állandók trendjét. Például, jól ismert a dimetil-glioximmal képződő bisz-komplex kitüntetett stabilitása, amit a két koordinált ligandum egy-egy OH-csoportjának deprotonálódása révén kialakuló H-kötések eredményeznek. ($\log(K_1 / K_2) < 0$)

2.2. ábra - Koordinált ligandumok közötti kölcsönhatást mutató fémion-dimetilglioxim bisz-komplex



1.2. „Külső tényezők” (oldószer, ionerősség, hőmérséklet) hatása a komplexek stabilitására

Az oldószerhatás elemzése során abból az alapvető tényből kell kiindulni, hogy oldatban mind a komplexképző komponensek, mind pedig a képződő komplex szolvatált formában vannak. A fémion és a ligandum közötti kölcsönhatást pedig az oldószer sajátosságaitól is függő szolvatáció jelentősen befolyásolja. Az oldószerek lehetnek protikusak (pl. víz, metanol), melyek H-kötés kialakítására is képesek, illetve aprotikusak. Utóbbiak lehetnek poláris aprotikusak (pl. dimetilszulfoxid, aceton, piridin), illetve apoláris aprotikusak (pl. benzol, széntetraklorid). A kérdéskör kapcsán példaként válasszuk ki a víz és dimetilszulfidot (DMSO), mint oldószereket. Az előbbi protikus, míg az utóbbi aprotikus, poláris oldószer. A kadmium(II)-halogenokomplexek ezen két oldószerben meghatározott stabilitási állandóit a 3. táblázat mutatja.

2.3. táblázat - A kadmium(II)-halogeno komplexek vízben és DMSO-ban meghatározott lépcsőzetes stabilitási állandói

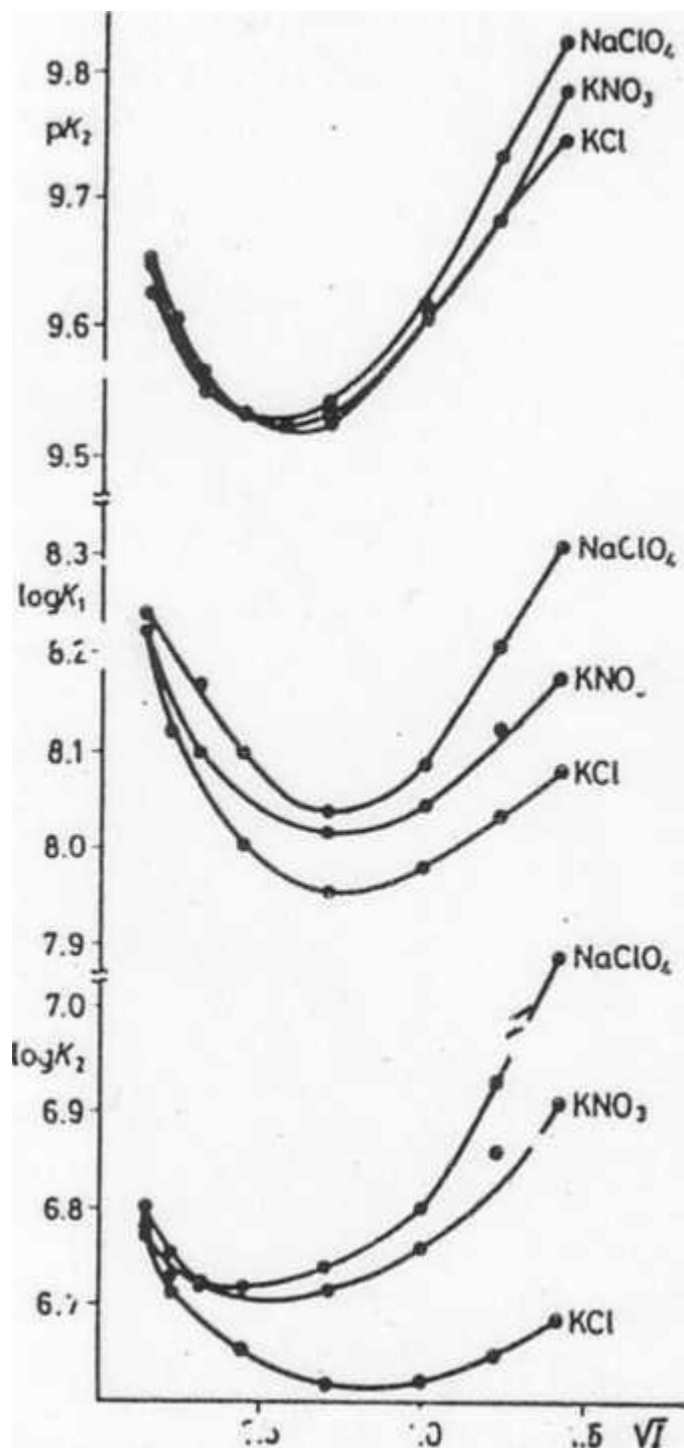
A lépcsőzetes állandók logaritmus értéke	Vízben	DMSO-ban

A lépcsőzetes állandók logaritmus értéke	Vízben			DMSO-ban		
	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
log K ₁	1.35	1.56	1.88	3.20	2.93	2.19
log K ₂	0.43	0.46	0.78	1.88	1.77	1.41
log K ₃	-0.37	0.23	1.69	2.63	2.86	2.90
log K ₄		0.41	1.28	1.72	1.64	1.18

Amint a 3. táblázat mutatja, nem csupán az állandók számszerű értékei, de a különböző halogenidekkel képződő komplexek állandóinak trendje sem azonos a két oldószerben. A víz, mint oldószer egyrészt képes a nemkötő elektronpárját donálva a fémionhoz koordinálódni (akvakomplex), másrészt H-kötést kialakítva további vízmolekulákkal, második (esetleg harmadik) koordinációs szférát létrehozni. H-kötés DMSO-val nem alakulhat ki, így, habár a DMSO erősebb e⁻pár donor mint a víz, összességében a fémion solvatációja DMSO-ban kisebb mértékű, ami a ligandummal való kölcsönhatást kevésbé „akadályozza”. A Cl⁻ > Br⁻ >> I⁻ sorrendben a halogenidekkel is kialakíthat a víz H-kötést, ami ugyanezen sorrendben határozza meg az anion solvatációjának mértékét. A részletezett kölcsönhatások eredményeképpen a DMSO-ban mért stabilitási állandók nagyobbak és a különböző halogenidekkel képezett komplexek állandói DMSO-ban követik a ligandumok Lewis bázis erősségének sorrendjét (vízben a sorrend a H-kötések erősségének trendje miatt megfordul).

Az ionerősség stabilitási állandóra gyakorolt hatása egyrészt az aktivitási koefficiensre gyakorolt hatásra, másrészt specifikus kölcsönhatásra vezethető vissza. (A kérdés már érintve lett az 1.1.1. pontban is). Példaként, a 3. ábra a glicin ammóniumcsoportja disszociációs állandóinak, valamint a réz(II)-glicinát mono- és bisz-komplexe egyensúlyi állandóinak (különböző sók mellett mért) ionerősségfüggését mutatja.

2.3. ábra - A glicin ammóniumcsoportja disszociációs állandóinak, valamint a réz(II)-glicinát mono- és bisz-komplexe egyensúlyi állandóinak (különböző sók mellett mért) ionerősségfüggése



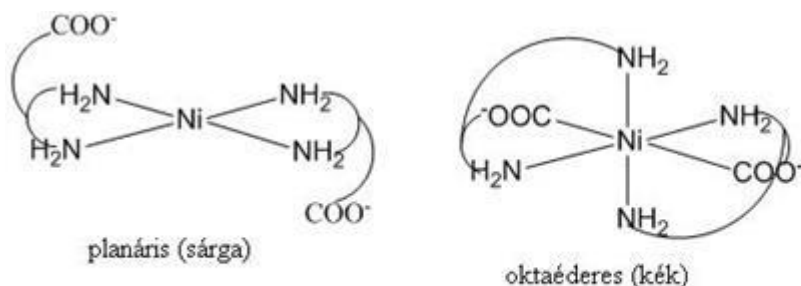
A hőmérsékletfüggést a van't Hoff egyenlet írja le

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H_m^\ominus}{RT^2}$$

ahol R a gázállandó, T a hőmérséklet (K), $\Delta H_m^\ominus$ a standard entalpia változás, K a stabilitási állandó. Belátható, hogy ha a koordinációt kísérő standard entalpiaváltozás negatív, akkor a hőmérséklet növelésével az állandó csökken, ellenkező esetben nő. Az utóbbi esetben az entrópiánövekedés a kölcsönhatás hajtóereje. ($\Delta G = -RT \ln$

K és $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). A 4. ábrában mutatott példa a hőmérsékletnöveléssel bekövetkező érdekes koordinációszám és geometria váltásra vonatkozik.

2.4. ábra - A hőmérséklettől függően képződő bisz-komplexek nikkel(II)-2,3-diaminopropionát rendszerben



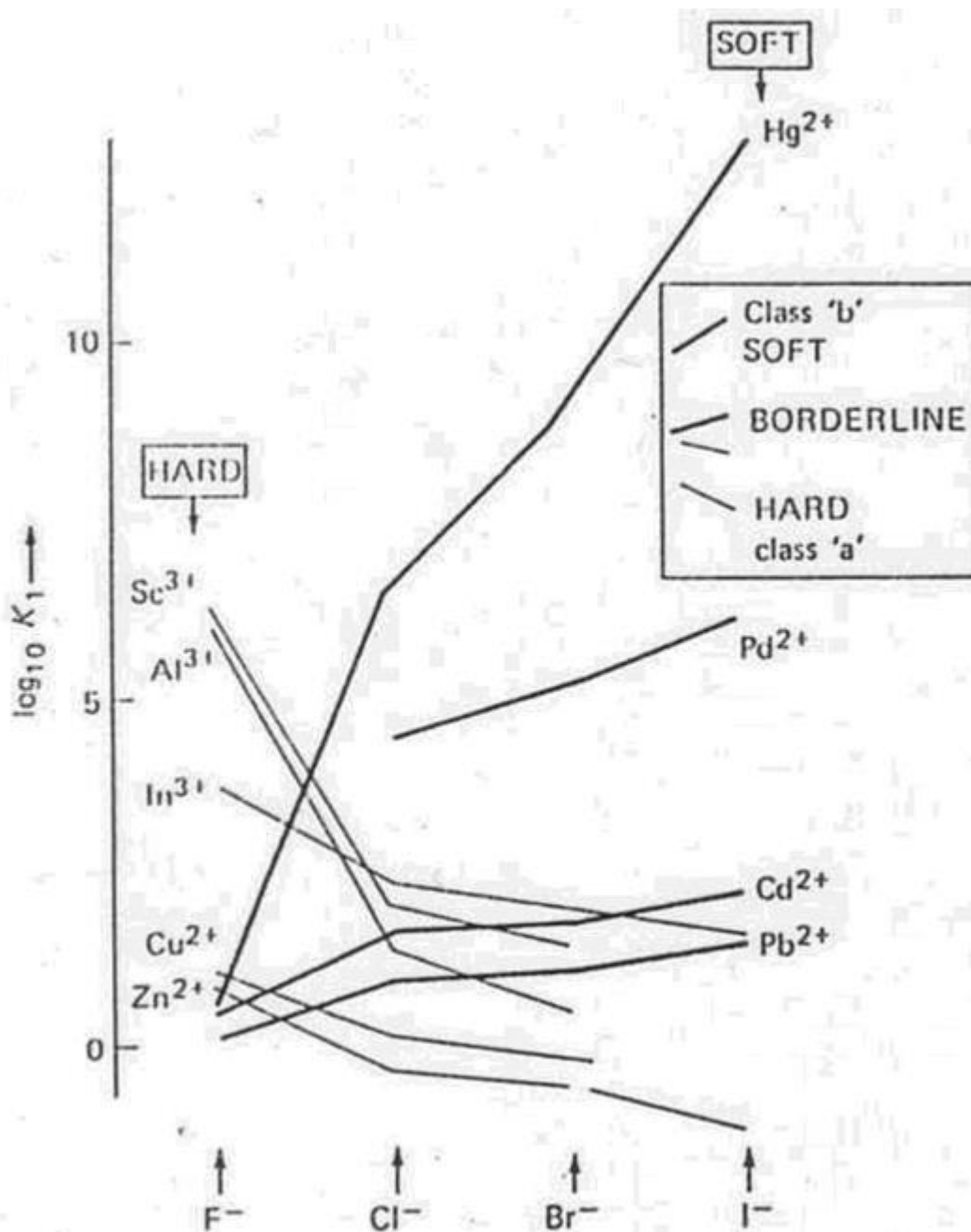
A 2,3-diaminopropionát három donoratomja közül a két nitrogén öttagú (N,N)-kelát, míg a karboxilát oxigén a szomszédos szénatomhoz kapcsolódó nitrogénnel egy öttagú (N,O)-kelát kialakítására képes. A nikkel(II)ionnal képződő (N,N)-kelátos bisz-komplekre a $\Delta H(N,N)_2 = -40$ kJ/mol, míg az (N,O)-kelátosra a $\Delta H(N,COO)_2 = -20$ kJ/mol, amiből látható, hogy a karboxilát általi jelentősen elektrosztatikus kölcsönhatás ΔH hozzájárulása 0 kJ/mol körüli érték. Emiatt a nikkel(II)-2,3-diaminopropionát két különféle lehetséges kelátja stabilitásának eltérő a hőmérsékletfüggése. Szobahőmérsékleten spektrálisan jól bizonyítható a planáris geometriájú komplex (csak a nitrogének koordinálódnak) jelenléte. A hőmérséklet emelésével azonban a szín fokozatosan kékbe megy át és a 4. ábra szerinti koordinációval oktaéderez komplex képződik.

1.3. „Belső tényezők” (a komponensek által determinált tényezők) hatása a komplexek stabilitására

1.3.1. Hard-szoft sajátságok és azok illeszkedése a fémion – ligandum viszonylatban

A fémeknek Ahrland, Chatt és Davies azon sajátság szerinti csoportosítása, hogy milyen donoratomú ligandumokkal képeznek nagyobb stabilitású komplexeket, jól ismert. Az **A** csoportbeli fémek a N, O, vagy F donoratomú ligandumokkal nagyobb stabilitású komplexeket képeznek, mint a P, S vagy Cl donoratomúakkal, míg a **B** csoportbeliek esetében fordított a helyzet. Például, a nikkel(II)ion például stabilisabb komplexeket képez aminosavakkal, mint foszfínokkal, de a palládium(II) éppen fordítva. Később Pearson meghatározásában az **A** csoportbeli fémek hard, míg a **B** csoportbeliek szoft elnevezést kaptak (HSAB félempirikus elmélet). Sok fém mutat viszont „borderline” (köztes) sajátságot. A fémionok hard-szoft sajátsága függ az oxidációs állapottól is. A hard fémionok erősebb kölcsönhatást képesek kialakítani a hard bázis ligandumokkal mint a szoftakkal, míg a szoft fémionok a szoft bázis ligandumokat preferálják. Továbbá, a hard-hard kölcsönhatás döntően elektrosztatikus, míg a szoft-szoft döntően kovalens jellegű. Példaként néhány fémion halogenidekkel képezett komplexének stabilitási állandóját mutatja a 5. ábra. Egyértelműen látható, hogy egy adott fémionnal képezett komplexek stabilitási trendje a halogenidek hard-szoft karakterének a fémion karakterével való illeszkedése szerint változik.

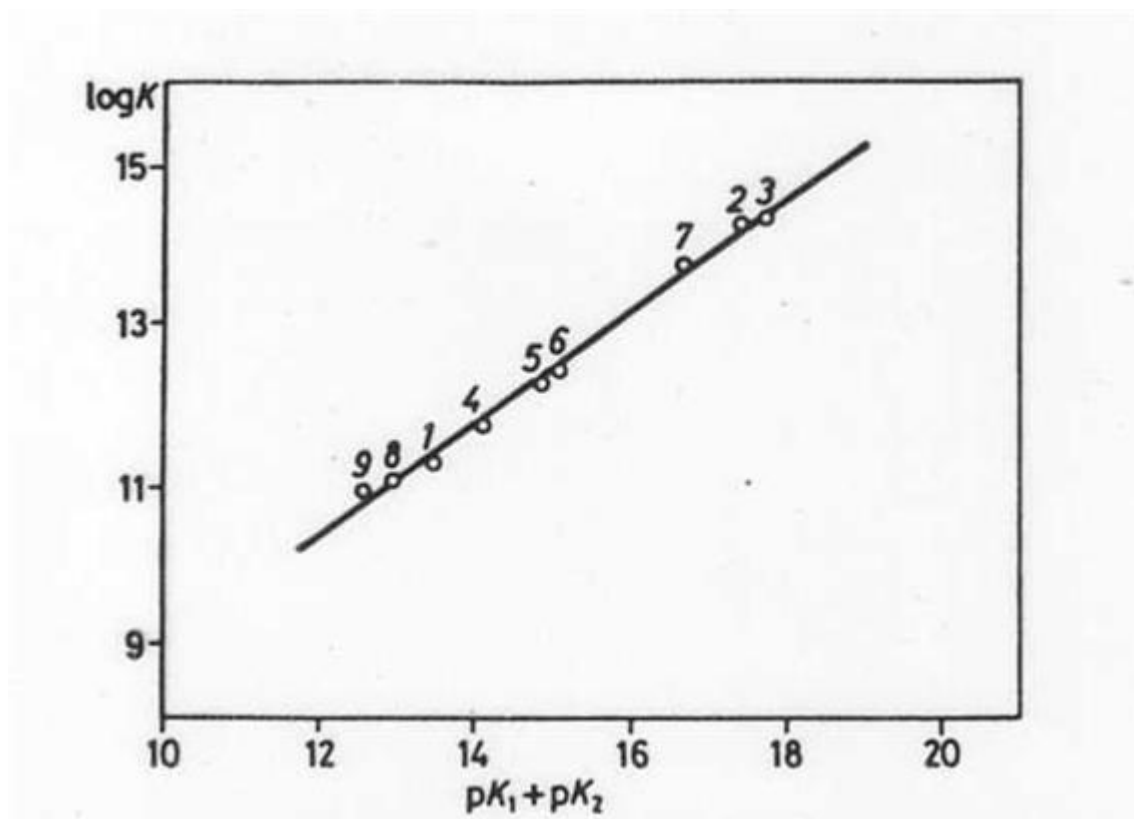
2.5. ábra - Különböző hard-szoft sajátságot mutató fémionok halogeno-komplexeinek stabilitási állandója



1.3.2. A ligandum sajátosságai általi specifikus hatások (ligandum bázicitás, keláthatás, makrociklusos effektus)

A ligandum bázicitása: Hasonló ligandumok esetén minél erősebb bázis a ligandum (minél erősebb elektronpár-donor), annál nagyobb stabilitású komplexet képez. (Több donoratómú ligandumnál a koordinációban résztvevő donorok összbázicitása a mérvadó.) A korrelációt néhány szalicilsav származék vas(III)komplexeinek stabilitási állandója és az összbázicitás között a 6. ábra mutatja.

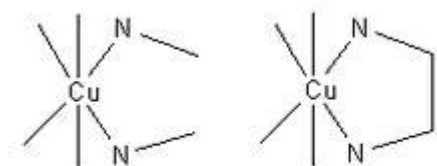
2.6. ábra - Korreláció a ligandumok összbázicitása és vas(III)ionnal képezett komplexeik stabilitási állandója között



Az ábrán szereplő pontok: 1 – 3-Bróm-szalicilsav; 2 – 4-hidroxi-szalicilsav; 3 – 4-amino-szalicilsav; 4 – 5-szulfon-szalicilsav; 5 – 5-klór-szalicilsav; 6 – 5-jód-szalicilsav; 7 – 5-hidroxi-szalicilsav; 8 – 3,5-dibróm-szalicilsav; 9 – 3,5-diklór-szalicilsav.

A keláteffektus:

2.7. ábra - A monodentát metilamin (bal) és a kelátképző etiléndiamin (jobb) koordinációjának különbözősége réz(II)komplexeikben. A réz(II)ion négy ekvatoriális helyének betöltéséhez összesen négy metilamin, vagy két etiléndiamin szükséges



A kelátképződés komplexstabilitásra gyakorolt hatásának illusztrálásaként a 4. táblázat a 7. ábrában is szereplő két ligandum kadmium(II)ionnal képezett komplexeinek bruttó folyamataira vonatkozó termodinamikai állandóit mutatja.

2.4. táblázat - A $[\text{Cd}(\text{MeNH}_2)_4]^{2+}$ és $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$ komplexek képződésének bruttó folyamataira vonatkozó termodinamikai adatok, valamint a koordinációs szférából kilépő víz és belépő ligandum molarányok

Egyensúlyi folyamat	$\log \beta$	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	$T\Delta S^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	kilépő víz/belépő ligandum
$\text{Cd}^{2+} + 4 \text{ MeNH}_2 \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{MeNH}_2)_4]^{2+}$	6.55	-37.4	-57.3	-19.9	4/4

Egyensúlyi folyamat	log β	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	$T\Delta S^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	kilépő víz/belépő ligandum
$4]^{2+}$					
$Cd^{2+} + 2 en \rightleftharpoons [Cd(en)_2]^{2+}$	10.62	-60.67	-56.48	4.19	4/2

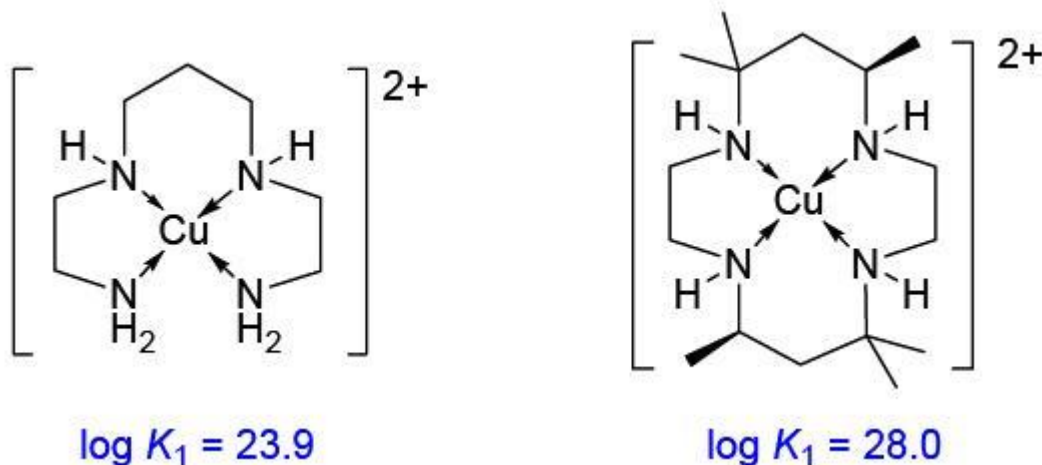
Látható a táblázat adataiból, hogy a kelátképzővel képezett bisz-komplex $\log\beta_2$ értéke (és természetesen a ΔG°) számottevően nagyobb, mint a metilaminnal képződött komplex $\log\beta_4$ értéke. Látható a táblázatból, hogy a keláteffektusnak nevezett stabilitásnövekedés termodinamikai oka döntően az entrópiaváltozás különbsége. Kelátképzővel ugyanis a folyamat molszám növekedéssel jár.

A keláteffektusnak természetesen kinetikai okai is vannak, mivel pl. kelátképző ligandum esetén a második M-L kötés kialakulásának sebessége extrém nagy a második egyfogú ligandum kötődéséhez képest, mivel a kelátképző ligandum esetén a második donorcsoport 'effektív koncentrációja' a fémion környezetében nagyon nagy. Ugyanakkor, ha a második ligandum belépési sebessége nagy, akkor a ligandum disszociációja szükségszerűen lassú, hiszen a kelát első donorcsoportjának esetleges disszociációját nagyon nagy valószínűséggel a kötés újra alakulása követi.

A keláteffektus nő a kelátgyűrűk számával. Jól ismert a hatdonoratomú (összességében öt kelátgyűrűt kialakítani képes) EDTA-val képződő fémkomplexek sokszor igen nagy stabilitása. A kelátgyűrű tagszámát illetően az 5-tagú és 6-tagú a legstabilisabb, kevésbé stabilis egy 7-tagú kelát, de ismert rá az irodalomban több példa, míg a 8-tagú, ha képződik is, már csak nagyon kis stabilitású lehet.

A makrociklusos effektus

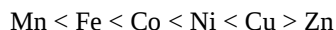
2.8. ábra - A réz(II)-trietilén-tetramin és réz(II)-ciklám komplexekbeli kötésmód és stabilitási állandójuk logaritmusai



A 8. ábrabeli stabilitási állandók jól mutatják, hogy a réz(II)ion a makrociklusos ciklammal (1,4,8,11-tetraazacyclotetradekán) sokkal nagyobb stabilitású komplexet képez, mint a megfelelő nyíltláncú tetraamin analóg. A makrociklussal jelentkező ezen hatást "makrociklusos effektusnak" nevezzük. A keláteffektus kapcsán már tárgyalt entrópia-hozzájárulás mellett entalpia-tényező is hozzájárul a "makrociklusos effektushoz" (Bázicitásbeli változás, a szolvatáció mértékének különbözősége, ...) Lényeges fémion-szelektivitás különbség figyelhető meg a makrociklusos ligandumok és nyíltláncú analógjaik között. A szelektivitás azon fémion irányába nyilvánul meg, melynek ionmérete éppen illeszkedik a makrociklus üregméretébe. Ilyen esetben a fémion jól illeszkedően be tud kerülni az üregbe a komplexképződés során. Példa erre, hogy a 18-korona-6 koronaéter sokkal nagyobb stabilitású komplexet képez a kálium(I)ionnal, mint a jóval kisebb méretű nátrium(I)ionnal.

1.3.3. Központi fémion általi specifikus hatások (ionsugár, elektronszerkezet)

A képződő komplex stabilitását a fémion számos sajátossága befolyásolja. A már említett hard-szoft sajátosság mellett az ionsugár mérete, az ionizációs potenciál és elektronegativitás, a külső elektronhéj szerkezete egyaránt meghatározó tényezők. Ha tisztán ionos kölcsönhatás lenne a fémion és a ligandum között, akkor egy adott ligandum különböző, de azonos töltésű fémionokkal képezett komplexeinek stabilitása az ionsugár reciprokéval mutatna egyenes arányosságot. Az eltérés a kovalencia mértéke szerinti. Mivel mind az ionizációs potenciál, mind az elektronegativitás egyértelműen korrelálnak a fémionok elektronvonzó képességével, így természetesen ezen paraméterek a stabilitási állandóval is korrelálnak. A $2+$ oxidációs számú $3d$ átmeneti fémionok nagyspínszámú, oktaéderes komplexeinek stabilitási állandója, sok ligandummal az ún. Irving-Williams trendet mutatja, ami a $3d^5 - 3d^{10}$ vonatkozásában az alábbi:



Ebben a trendben három különböző hatás eredője jelentkezik:

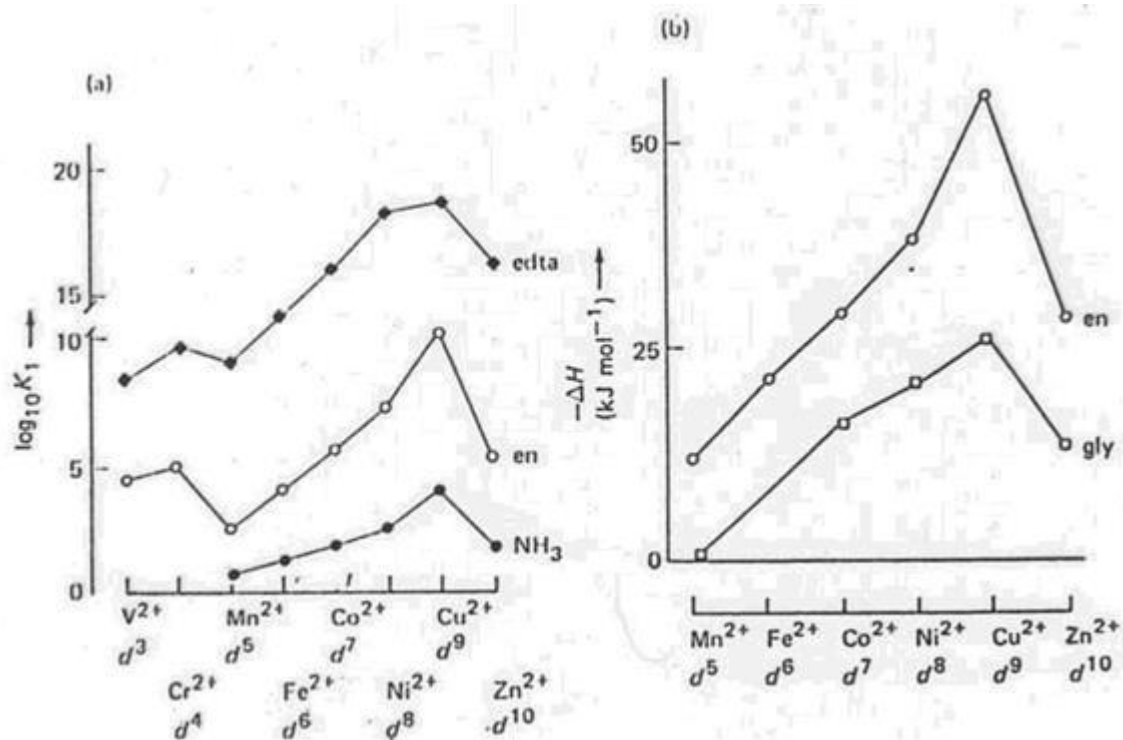
- 1: Az ionsugár a mangán(II)-től a cink(II)-ig rendre csökken, ami önmagában ugyanezen sorrendben egyre nagyobb stabilitási állandót eredményezne.
- 2: A kristálytér stabilizációs energia, ami nulla a d^5 mangán(II) esetén, egyre növekvő, majd maximumot ér el a d^8 -as nikkel(II)-nél, majd csökkenve ismét nulla lesz a d^{10} , azaz a cink(II) esetén.
- 3: Habár a kristálytér stabilizációs energia a réz(II) esetén kisebb, mint a nikkel(II)-nél, de az oktaéderes réz(II)komplexeinél a Jahn-Teller hatás miatt extrastabilitás jelentkezik.

Konkrét példát mutat minderre az 5. táblázat és 9. ábra

2.5. táblázat - A kristálytér stabilizációs energia (CFSE) hatása az etiléndiamin (en) és EDTA néhány $3d$ átmenetifémionnal képezett komplexének stabilitására

Fémion	V^{2+}	Cr^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
Konfiguráció	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
CFSE	12 Dq	6 Dq	0 Dq	4 Dq	8 Dq	12 Dq	6 Dq	0 Dq
$\log K_1(\text{en})$	4.6	5.2	2.7	4.3	5.9	7.6	10.7	5.9
$\log K(\text{EDTA})$	12.7	12.8	12.3	14.2	16.1	18.5	18.8	16.5

2.9. ábra - a: Néhány $3d$ átmenetifémion etiléndiaminnal, EDTA-val és ammóniával képezett monokomplexének log stabilitási állandójának trendje; b: Az M^{2+} $3d^5$ - d^{10} fémionok glicinát és etiléndiamin ligandumokkal képezett mono-komplexei ΔH értékeinek trendje



3. fejezet - Kísérleti módszerek az egyensúlyi állandók meghatározására. Adatbázisok. A koncentrációeloszlás alapvető törvényszerűségei

1. Módszerek a stabilitási állandó meghatározására

1.1. Elvi alapok

Számos fizikai-kémiai paraméter megváltozása kíséri az oldatbeli komplexképződést. Ezen paraméterek közül elvileg mindazok alkalmasak lehetnek stabilitási állandó meghatározásra, melyek az alábbi kritériumoknak megfelelnek:

- a) a komplexképződés által okozott változásnak ismert a matematikai összefüggése
- b) a paraméter nyomonkövetésének módszere nem változtatja meg az egyensúly helyzetét
- c) a változás mértéke szignifikánsan meghaladja az adott módszer kísérleti hibáját
- d) a komplexképződés mértéke jól mérhető ($\geq 10\%$), de a folyamat nem teljes ($\leq 90\%$).

Sokféle módszerrel határoztak már meg fémkomplexekre stabilitási állandókat [1], de a legáltalánosabban alkalmazott módszerek a pH-potenciometria, az UV-látható spektrofotometria, továbbá az NMR, ESR módszerek, illetve elválasztási módszerek (pl. extrakció), valamint a kalorimetria. Utóbbi különösen nagy jelentőségűvé vált makrociklusok alkálifém komplexei stabilitási állandójának meghatározásánál, mivel ezeknél a rendszereknél más vizsgálati módszerek döntő többsége nem alkalmazható. Az elektrokémiai módszerek közül korábban a polarográfia, újabban elsősorban a ciklikus voltammetriával (CV) határoznak meg stabilitási állandókat.

1.2. Példák konkrét módszerekre

1.2.1. A pH-potenciometriás titrálás módszer

A potenciometria, megfelelő ionszelektív elektród alkalmazása révén lehetőséget teremthet valamely komponens (fémion, ligandum, vagy $[H^+]$) egyensúlyi aktivitásának (illetőleg megfelelő kalibrációs módszerek által egyensúlyi koncentrációjának) meghatározására. A pH-potenciometriás titrálási technika az egyik legáltalánosabban alkalmazott módszer stabilitási állandó meghatározására. A gyakorlatban vizsgált ligandumok nagy többsége ugyanis gyenge bázis, tehát fémion távollétében széles pH-tartományban protonált formában léteznek. A fémkomplex képződése során a koordinálódó csoportról protonleszorítás történik. Ez, amint az I. fejezet 1.1.2.3. pontjának (10) egyenlete mutatja, közvetett pH-effektus révén lehetőséget teremt a stabilitási pH-potenciometriás módszerrel történő meghatározásra.

Az alkalmazott technikák szerint a műszer kijelezhet pH-t, vagy feszültséget (mV). A kalibrálás az előbbi esetben alkalmas pufferek segítségével történik, és a műszeren kijelzett (aktivitás által meghatározott) értéket koncentráció által meghatározottra legáltalánosabban az Irving és munkatársai által javasolt módszerrel számítják át [2] Ennek a módszernek az alapja az, hogy erős sav – erős bázis titrálás során abban a tartományban, amelyben az erős sav koncentrációjának negatív logaritmususa szerint számolható a pH ($pH \sim 2 - 3.5$ tartomány), a műszer által kijelzett pH és a számolt pH különbsége egy állandó, amellyel minden mért pH-t korrigálva a konvencióval kifejezett pH-t kapjuk. A másik technikában, erős sav – erős bázis titrálással kapott potenciálértékeket regisztrálva a módosított Nernst-egyenlet segítségével történik a kalibrálás [3].

$$E = E_o + K * \log[H^+] + J_H * [H^+] + J_{OH} * K_w / [H^+]$$

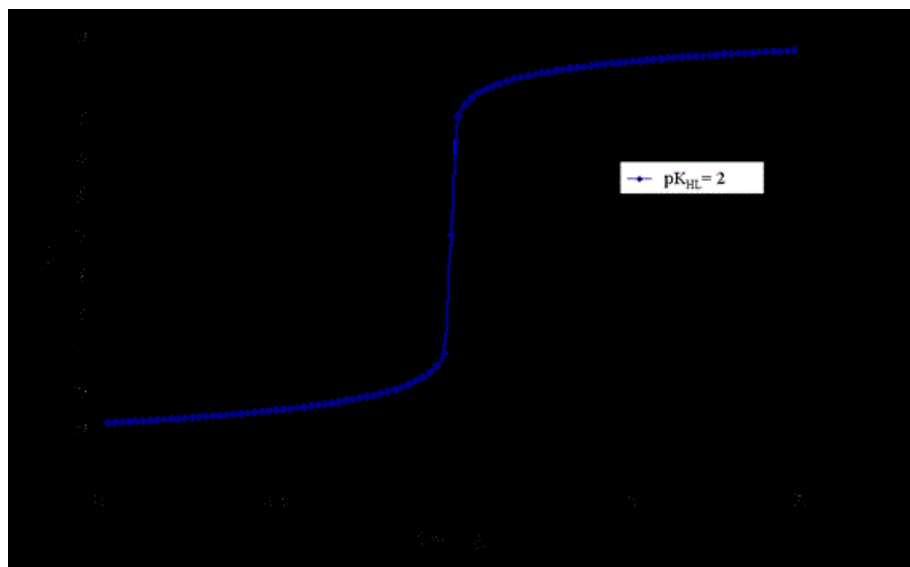
ahol: J_H és J_{OH} az üvegelektrod savas, illetve lúgos közegbeli hibájának, illetve a folyadék-folyadék határfelületi potenciálból eredő hibának a korrekciójára szolgáló savas, illetve lúgos közegbeli illesztési paraméterek, a K_w a víz mérési körülmények mellett érvényes ionszorzata.

Egy pH-potenciometriás mérés tervezésénél figyelembe veendő tények a következők:

(a) A mérések során indikátorelektrodként általánosan alkalmazott üvegelektrod a savas tartományban $pH \geq 2$ -nél alkalmazható, a lúgos tartományban pedig az oldatban jelenlévő alkálifémion anyagi minőségétől függ, hogy milyen pH-értékig mérhetünk (az alkáli hiba nátriumion esetén $pH \sim 10$ -10.5 felett, káliumion esetén $pH \sim 11$ -11.5 felett már számottevő mértékű).

(b) Az 1.1.2.3. fejezet 10. egyenlete mutatja a komplexképződést kísérő közvetett pH-effektus eredetét, illetőleg azt is, hogy a 10. egyenletnek megfelelő kompetíciós egyensúlyi folyamat lejátszódásának mértéke függ a fémkomplex stabilitási állandójának és a ligandum protonálódási (ill. disszociációs) állandójának viszonyától. Az 1. animációs ábra titrálási görbéi demonstrálják, hogy az ML komplex képződését kísérő pH-effektus hogyan függ az L ligandum protonálódási állandójának értékétől és ezen belül hogyan függ a ligandum protonálódási állandójának és a fémkomplex stabilitási állandójának arányától. (pH-metriás titrálási görbék szerkesztésére [internetes portálon megtalálható demonstrációs program:](http://www.acadsoft.co.uk/download/aq_solutions.zip) http://www.acadsoft.co.uk/download/aq_solutions.zip)

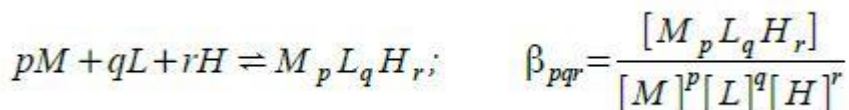
3.1. ábra - Különböző protonálódási állandójú ligandumok ($\log K_{HL} = -2$, illetőleg -6) titrálási görbéi és a fémkomplexeinek képződését kísérő pH-effektus a komplex stabilitása függvényében



Megállapítható az ábra alapján, hogy minél erősebb sav konjugált bázisa a ligandum, annál kisebb pH-n veszíti el protonját a szabad ligandum és annál kisebb lehet a fémkomplex képződését kísérő pH-effektus. Továbbá, amennyiben a fémkomplex stabilitási állandója mintegy két nagyságrenddel nagyobb mint a ligandum protonálódási állandója ($\log K_{ML} - \log K_{HL} \sim 2$), az $M + HL \rightarrow ML + H$ folyamat teljessé válik, a komplexképződést kísérő pH-effektus eléri maximumát, tehát ennél nagyobb stabilitási állandó esetén is ugyanez marad a pH-effektus értéke. Következésképpen, ha $\log K_{ML} - \log K_{HL} > 2$, a fémkomplex stabilitási állandója nem határozható meg ezzel a kísérleti technikával. A meghatározhatóság tekintetében a stabilitási állandó minimumot természetesen itt is az az érték jelenti, mely mellett a mért pH-effektus a pH-mérés adott körülmények közötti hibájának min. 4-5-szöröse.

A komplex(ek) stabilitási állandójának számítása a titrálási görbék illesztésével történhet. A számoláshoz szükséges a ligandum protonálódási állandójának (állandóinak), valamint a komplexképződéssel konkuráló egyéb folyamatok (pl. fémion hidrolízis) egyensúlyi állandóinak pontos ismerete és figyelembe vétele. A

stabilitási állandók pH-metriás titrálási görbék illesztésén alapuló meghatározására több számítógépes eljárást is kidolgoztak (pl. [4-6]). Például, egy háromkomponensű (M, L, H) rendszerre a (2) általános egyenlet szerinti stabilitási szorzatokat a (3)-(5) egyenletekben szereplő általános anyagmérlegek megoldása alapján számíthatjuk.



$$c_H = [H^+] + \sum_{i=1}^n r_i \beta_{pqr} [M]^p [L]^q [H]^r$$

$$c_M = [M] + \sum_{i=1}^n p_i \beta_{pqr} [M]^p [L]^q [H]^r$$

$$c_L = [L] + \sum_{i=1}^n q_i \beta_{pqr} [M]^p [L]^q [H]^r$$

(c) Többértékű savakból származtatható, alternatív koordinációs módokra képes ligandumok esetén a pH-metria által nyerhető kísérleti adatok alapján mikroállandók nem, hanem csupán makroállandók számíthatók, mivel a pH-effektus nem függ attól, hogy egy adott folyamatban a lehetséges helyek közül honnan kerül le a proton.

1.2.2. Spektrofotometriás módszer

Stabilitási állandó meghatározásának lehetőségei spektrofotometriás módszer segítségével. Elsősorban átmenetifémek komplexeinek látható tartománybeli d-d átmenete, valamint a töltésátviteli komplexeknél (legtöbbször a látható-UV tartomány határán) megjelenő töltésátviteli (CT) sáv, de esetenként az UV-tartományban megjelenő ligandumsáv is szolgálhat stabilitási állandó meghatározás alapjául. A számítás az adott rendszerbeli valamennyi komponensre felírható anyagmérleg egyenletek (lásd pl. 2-4. egyenleteket) és a Bouguert-Lambert-Beer törvény alapján az abszorbanciára felírható (6) egyenlet megoldásával történik

$$A_{\lambda} = \log\left(\frac{I_0}{I_{\lambda}}\right) = d \sum_{j=1}^n \varepsilon_{j\lambda} \beta_j [k_1]^{\alpha_{j1}} \dots [k_n]^{\alpha_{jn}}$$

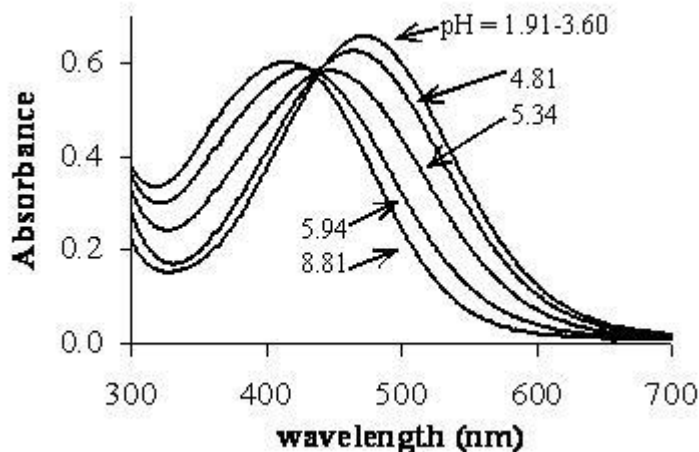
ahol: A_{λ} = a λ -val jelölt hullámhossznál mért abszorbancia, d = a fény úthossza a mintában, n = az adott hullámhosszon fényelnyelést mutató részecskék száma $\varepsilon_{j\lambda}$ = a j -edik részecske moláris abszorbanciája a λ -val jelölt hullámhossznál, β_j = a j -edik részecske stabilitási szorzata $k_1 \dots k_n$ = a rendszerbeli komponensek (az (6) egyenletben az összetétel szerinti hatványon vett egyensúlyi koncentrációik szorzata szerepel)

Az abszorbanciát legtöbbször több hullámhosszon mérik (az abszorpció maximumon és annak környezetében). A kísérleti megvalósítás során alkalmazható az ún. batch-módszer (mérés egyedi mintákon), de a titrálós technika is jól ismert.

(a) Amennyiben a ligandum (ligandumok) gyenge Brönsted savhoz konjugált bázis(ok) a spektrumok különböző pH-értékeken regisztrálják (kombinált pH-spektrofotometria) és a számolás során a különböző pH-kon regisztrált spectrumok illesztését végzik, pl. a PSEQUAD számítógépes módszer segítségével [4].

Példaként egy vas(III)-dihidroxámsav (HOHN-OC-(CH₂)₂-CONH-(CH₂)₅-CONHOH) rendszer 1:1 arányú mintájánál a pH-függvényében regisztrált töltésátviteli sáv változását mutatja a 2. ábra

3.2. ábra - Vas(III)- HOHN-OC-(CH₂)₂-CONH-(CH₂)₅-CONHOH 1:1 arányú rendszerben $c_{\text{Fe(I,II)}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ -nél és a feltüntetett pH-értékeknél regisztrált spektrumok



A rendszerben pH 2 alatt már létező töltésátviteli komplex pH 4 felett alakul át egy új részecskévé. Az 2. ábrabeli spektrumok illesztésével az utóbbi komplex stabilitási állandója számítható [7].

(b) A spektrofotometria alkalmazható a Brönsted bázissajátságot nem mutató ligandumok komplexeinél (pl. halogenokomplexek) is. Ilyen esetekben, a mérések kísérleti kivitelezésénél gyakran alkalmazott technikák a mólarány és a folytonos variációs módszer. Az előbbinél a mintákban az egyik komponens állandó analitikai koncentrációja mellett a másikat a koncentrációját változtatjuk és regisztráljuk a spektrumokat. A folytonos variációs módszernél, a komponensek koncentrációjának összege a különböző mintákban állandó, de arányuk változik.

(c) A spektrofotometria olyan savas tartományban is alkalmazható, ahol a pH-metria a hidrogénion-szelektív üvegelektrod nem megfelelő válasza miatt ($\text{pH} < 2$) már nem.

(d) Amennyiben a mérés nagy moláris abszorbanciájú CT-, vagy ligandsávon történik, a pH-metriához képest lényegesen kisebb koncentrációk mellett is lehetséges a stabilitási állandó meghatározás.

(e) A spektrofotometria segítségével, kompetíciós módszerek révén (ligandum, vagy fémion kompetíció) a sztöchiometrikus (teljesen lejátszódó) folyamatban képződő komplexek (ML_b , illetve M_bL) állandóit is meghatározhatjuk számos esetben..



A meghatározáshoz természetesen ismernünk kell a kompetitor ligandummal (L_1), vagy fémionnal (M_1) képződő komplexnek az azonos körülmények mellett meghatározott stabilitási állandóját, mely maximum két nagyságrenddel lehet kisebb, mint a meghatározandó komplex (ML_2 , illetve M_2L) állandója.

(f) Mikroállandók (lásd I. fejezet 4. ábrája és 16-18. egyenletek) meghatározására is lehetőséget biztosít a spektrofotometria, amennyiben spektrálisan lehetőség van a ligandum egy adott koordinációs módjának szelektív nyomonkövetésére. Ligandum protonálódási (illetve disszociációs) mikroállandóit több esetben (elsősorban fenol-, tiol- és aromás aminocsoportokat tartalmazó molekuláknál) határozták meg ezzel a módszerrel, ugyanis ha egy protonálható csoport egyben a molekula kromofór része is, a pH-függő UV-látható spektrumsorozatban gyakran találhatunk olyan hullámhosszt (λ), amelyen a fényelnyelést a többi donatorom protonfelvétele nem befolyásolja. Ennek megfelelően, az I. fejezet 1. sémáján látható négy mikroállandó egyike a kombinált pH-spektrofotometriás kísérleti eredmények alapján az alábbiak szerint számítható:

$$x_{(pH)} = \frac{A_{(L)} - A_{(pH)}}{A_{(L)} - A_{(H_2O)}}$$

$$k = \frac{x_{(pH)}(1 + K_1[H^+] + K_1K_2[H^+]^2) - K_1K_2[H^+]^2}{[H^+]}$$

ahol $x_{(pH)}$ a vizsgált csoport protonálási móltörtje az adott pH-n, A_L és A_{H_2L} a teljesen protonátlan, illetve protonált forma abszorbanciája, $A_{(pH)}$ az adott pH-jú oldat abszorbanciája, K_1 és K_2 a pH-metriás mérési eredményekből számolható makroállandók, k a titrálás során meghatározható mikroállandó, melynek ismeretében, felhasználva az I. fejezet (18) egyenletében ismertetett makro- és mikroállandók közötti összefüggéseket, a további mikroállandók számíthatók.

1.2.3. Az NMR és ESR módszer

Az **NMR és ESR módszerek** kiterjedt alkalmazási területeinek részletes bemutatása a 9. fejezetben található. Oldategyensúlyi, illetve stabilitási állandó meghatározási lehetőségeket tekintve megállapítható, hogy az NMR technikáknál alapvetően két eset különböztethető meg:

(a) A lassú csere esete, amikor a különböző részecskék jelei az NMR spektrumban elkülönülve jelennek meg. Ekkor a megfelelő jelek alatti területarányok azonosak a részecskék koncentrációarányaival. Ez alapján egyensúlyi koncentrációk, illetve stabilitási állandók számíthatók.

(b) A gyors csere esetében az adott NMR-aktív magot tartalmazó különböző részecskékhez a spektrumban egyetlen jel tartozik, melynek kémiai eltolódás (vagy relaxációs idő) értéke az adott NMR-aktív magot tartalmazó részecskék kémiai eltolódásának (relaxációs idejének) móltört szerinti súlyozott átlaga. A matematikai összefüggések, melyek alapján egyszerű esetekben egyensúlyi állandók számíthatók, az alábbiak. Protonálódási állandó (K) számítása:

$$v_{mért} = x_{HL} v_{HL} + x_L v_L$$

$$\frac{1}{K} = [H] \frac{v_{exp} - v_{HL}}{v_L - v_{exp}}$$

ahol: $v_{mért}$ = a mért kémiai eltolódás értéke, v_{HL} = a protonált részecske kémiai eltolódás értéke, v_L = a deprotonált részecske kémiai eltolódás értéke, x_{HL} , illetve x_L = a HL és az L részecskék móltörtje.

Fémkomplex (ML) stabilitási állandó számítása olyan esetben, amikor a rendszerben ez az egyetlen komplex képződik:

$$v_{mért} = x_L v_L + x_{ML} v_{ML}$$

$$x_L = 1 - x_{ML}$$

$$x_{ML} = \frac{v_{mért} - v_L}{v_{ML} - v_L}$$

$$[ML] = x_{ML} T_M$$

ahol: $v_{\text{mért}}$ = a mért kémiai eltolódás értéke v_{ML} = a fémkomplex kémiai eltolódás értéke v_L = a szabad ligandum kémiai eltolódás értéke x_{ML} , illetve x_L = az ML és az L részecskék móltörtje

Ismerve az anyagmérlegeket ($T_M = [M] + [ML]$; $T_L = [L] + [ML]$), valamint a stabilitási állandóra vonatkozó $K = [ML]/([M][L])$ összefüggést, illetve azt a tényt, hogy a v_L független kísérletben meghatározható, belátható, hogy ha különböző M:L arányok mellett mérjük a kémiai eltolódást, a K és v_{ML} a kísérleti adatok illesztésével számítható. Konkrét példák a protonálódási állandó és fémkomplex stabilitási állandó számolásra a 9. fejezetben találhatók.

Minden valószínűség szerint az eddig meghatározott protonálódási mikroállandók legtöbbjét NMR módszer segítségével nyerték, amire interneten is találhatunk példákat számos PhD dolgozatban és pályázati összefoglalókban is, pl.:

phd.sote.hu/mwp/phd_live/vedes/export/kocziankristof.d.pdf

phd.sote.hu/mwp/phd_live/vedes/export/kovacszsuzsanna.pdf, real.mtak.hu/1817

A mikroállandókkal kapcsolatos elméleti megfontolásokat az 1. fejezet tárgyalja. (1.1.3. fejezet 4. ábra és 16-18. egyenletek). Az alábbi példa a két disszociábilis protont tartalmazó ligandum (HLH) disszociációs makroállandóinak (K_1 és K_2) ismeretében (amit legtöbbször pH-potenciometriásan határoznak meg) a mikroállandók számításának matematikai alapjait mutatja be. A legegyszerűbb eset az, ha a két csoport deprotonálódása szelektíven nyomon követhető (p_1 illetve p_2 kísérleti paraméterek, például a különböző pH-értékeken regisztrált kémiai eltolódások által). Ilyen esetben, minden egyes kísérleti pontban a

$$p_1^{\text{mért}} = x^{\text{HLH}} * p_1^{\text{HLH}} + x^{\text{HL}} * p_1^{\text{HL}} + x^{\text{LH}} * p_1^{\text{LH}} + x^{\text{L}} * p_1^{\text{L}}$$

$$p_2^{\text{mért}} = x^{\text{HLH}} * p_2^{\text{HLH}} + x^{\text{HL}} * p_2^{\text{HL}} + x^{\text{LH}} * p_2^{\text{LH}} + x^{\text{L}} * p_2^{\text{L}}$$

Ahol: $p_1^{\text{mért}}$ és $p_2^{\text{mért}}$: az egyes csoportok deprotonálódásának szelektív nyomon követésére alkalmas kísérleti adat (paraméter). x : a felső indexben jelölt részecske móltörtje az adott kísérleti pontban, p_1 és p_2 : a felső indexben jelöltrészecske moláris paramétere. Közülük külön kísérletben a p_1^{HLH} , p_2^{HLH} , p_1^{L} és p_2^{L} meghatározható. Feltételezve, hogy az egyes csoportokra vonatkozó moláris paraméter értékek függetlenek attól, hogy a másik csoport protonált, vagy deprotonált, az összefüggés egyszerűsödik (a felső indexben p a protonált, d a deprotonált formát jelöli):

$$p_1^{\text{HLH}} = p_1^{\text{HL}} = p_1^{\text{p}}; p_1^{\text{LH}} = p_1^{\text{L}} = p_1^{\text{d}}$$

$$p_2^{\text{HLH}} = p_2^{\text{HL}} = p_2^{\text{p}}; p_2^{\text{LH}} = p_2^{\text{L}} = p_2^{\text{d}}$$

$$x_1^{\text{p}} = x^{\text{HLH}} + x^{\text{HL}}; x_1^{\text{d}} = x^{\text{LH}} + x^{\text{L}}; x_1^{\text{p}} + x_1^{\text{d}} = 1$$

$$x_2^{\text{p}} = x^{\text{HLH}} + x^{\text{HL}}; x_2^{\text{d}} = x^{\text{LH}} + x^{\text{L}}; x_2^{\text{p}} + x_2^{\text{d}} = 1$$

$$x_1^{\text{p}} = (p_1^{\text{mért}} - p_1^{\text{d}}) / (p_1^{\text{p}} - p_1^{\text{d}}); x_1^{\text{d}} = (p_1^{\text{mért}} - p_1^{\text{p}}) / (p_1^{\text{d}} - p_1^{\text{p}})$$

$$x_2^{\text{p}} = (p_2^{\text{mért}} - p_2^{\text{d}}) / (p_2^{\text{p}} - p_2^{\text{d}}); x_2^{\text{d}} = (p_2^{\text{mért}} - p_2^{\text{p}}) / (p_2^{\text{d}} - p_2^{\text{p}})$$

A móltörtök és a K_1 és K_2 makroállandók ismeretében, valamint a makro és mikroállandók közötti matematikai összefüggést ($K_1 = k_1 + k_2$ és $1/K_2 = 1/k_1^2 + 1/k_2^1$) figyelembe véve a mikroállandók számíthatók:

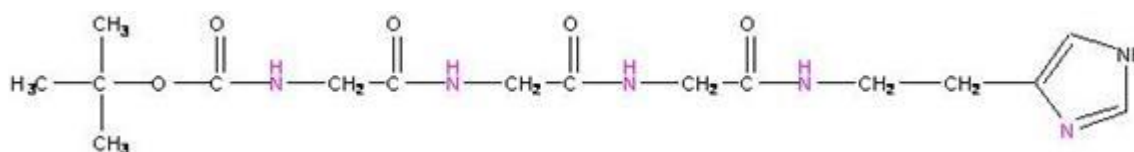
$$x_1^{\text{d}} = \frac{[HL] + [L]}{[HLH] + [LH] + [HL] + [L]} = \frac{k_1[H] + k_1 k_1^2}{[H]^2 + (k_1 + k_2)[H] + k_1 k_1^2}$$

$$x_1^d = \frac{[HL] + [L]}{[HLH] + [LH] + [HL] + [L]} = \frac{k_1[H] + k_1 k_1^2}{[H]^2 + (k_1 + k_2)[H] + k_1 k_1^2}$$

Amennyiben az egyes csoportok deprotonálódását nem lehet szelektíven nyomon követni, a másik csoport hatását is figyelembe kell venni a mért paraméterben, az összefüggések bonyolultabbak, melyeket itt nem mutatunk be.

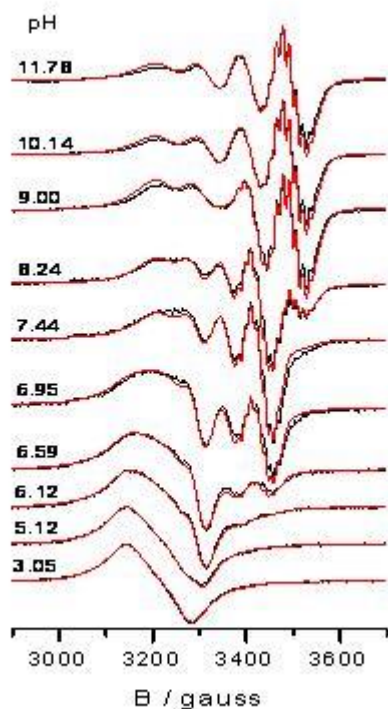
Paramágneses fémiont tartalmazó komplexeknél, illetve szabad gyököknél az ESR módszer is alkalmas lehet speciáció vizsgálatára, illetve stabilitási állandók meghatározására. Kiemelkedően sok eredmény született Cu(II)komplexekre főleg a Rockenbauer és munkatársai által kifejlesztett ún. „kétdimenziós” ESR szimulációs programot alkalmazva [8]. Az alábbi példa egy, biológiai szempontból érdekes ligandum, N-tercier-butil-oxikarbonil-glicil-glicil-glicil-hisztamin (Boc- mutaGGGHa)- réz(II)komplexeinek vizsgálatát elemzi:

3.3. ábra - N-tercier-butil-oxikarbonil-glicil-glicil-glicil-hisztamin (Boc-GGGHa) képlete

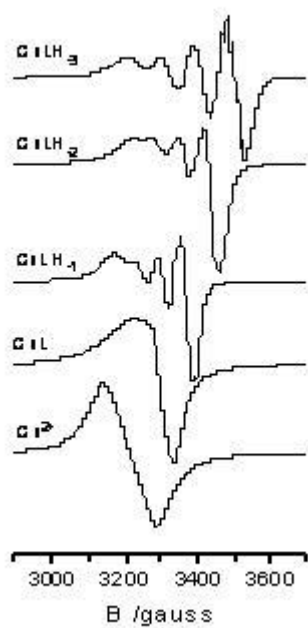


Egy kombinált pH-ESR méréssorozatot követően az értékelés során a teljes spektrumsorozat szimulációja egyszerre történik. A program a komponens ESR spektrumok felépítéséhez szükséges ESR paramétereket (g , A_o^{Cu} réz hiperfinom csatolási állandó, a_o^N nitrogén szuperhiperfinom csatolási állandó és a vonalszélességet leíró paraméterek), valamint a komplexek képződési állandóit ($\log\beta$) együttesen illeszti. A különböző pH-kon regisztrált spektrumokat és az illesztés eredményeként számított spektrumokat a 4. ábra, míg az egyes részecskékhez rendelhető individuális spektrumokat a 5. ábra, a számolt eredményeket az 1. táblázat mutatja.

3.4. ábra - Mért (fekete vonal) és számított (piros vonal) ESR-spektrumok a Cu(II)-Boc-GGGHa egyensúlyi rendszer ekvimoláris vizes oldatában a pH függvényében



3.5. ábra - „Két-dimenziós” szimulációval nyert komponens ESR spektrumok

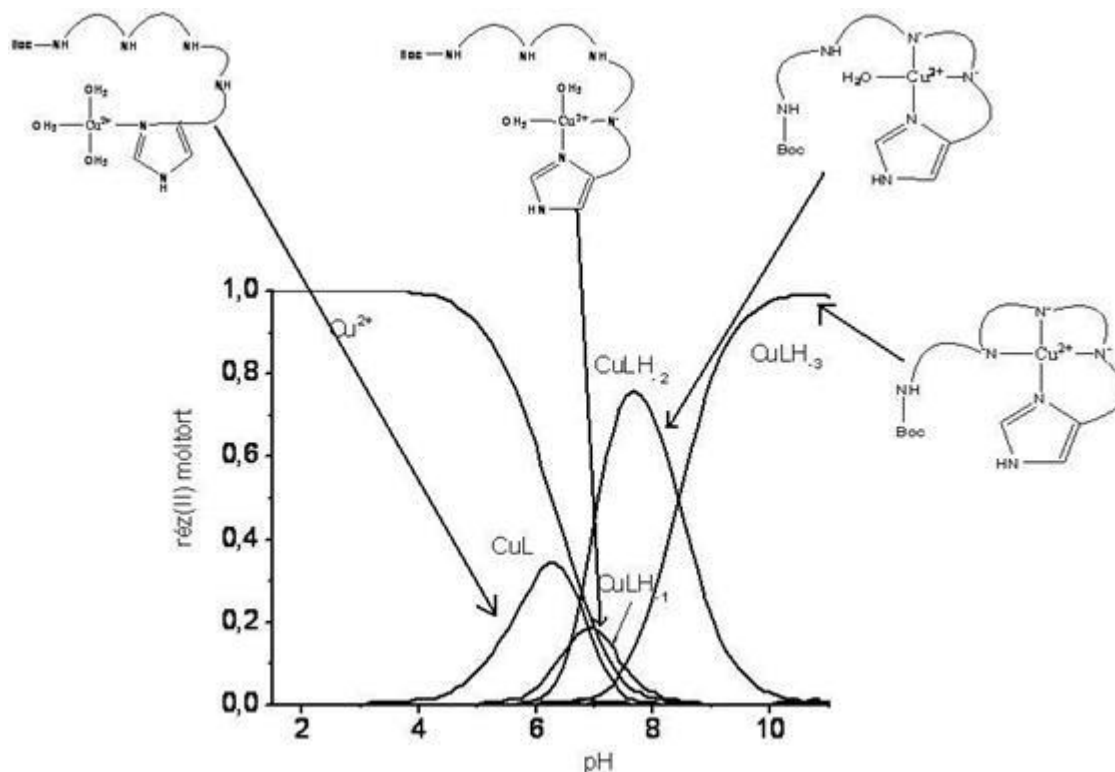


3.1. táblázat - A Cu(II)-Boc-GGGHa rendszerben képződő komplexek ESR paramétereit és a stabilitási állandók logaritmusait

Komplex	g_0	A_0^{Cu}/G	a_0^N/G	$\log\beta$
Cu^{2+}	2,194	35		
CuL	2,165	31	17	4,06
$CuLH_1$	2,148	56	15, 11	-2,82
$CuLH_2$	2,109	60	16, 15, 11	-9,42
$CuLH_3$	2,089	85	15, 13, 13, 13	-17,84

A ligandum peptidcsoportjainak lépcsőzetes deprotonálódásával újabb és újabb nitrogén atomok koordinálódnak a réz(II)ion ekvatoriális kötőhelyeire, ezt mutatja a ligandumtér erősségének növekedése, amely a g_0 érték csökkenésében és az A^{Cu} növekedésében követhető nyomon (1. táblázat). A nitrogén donatoratomok okozta felhasadás a legkeskenyebb réz vonalon is megjelenik, ami alapján a koordinálódó nitrogén atomok számára következtethetünk. A stabilitási állandók alapján számolt koncentrációeloszlás és az egyes részecskék feltételezett kötémódja a 6. ábrán látható.

3.6. ábra - A Cu(II)-Boc-GGGHa egyensúlyi rendszerben, ekvimoláris vizes oldatában képződő komplexek koncentrációeloszlása és a komplexekre javasolt kötémódok

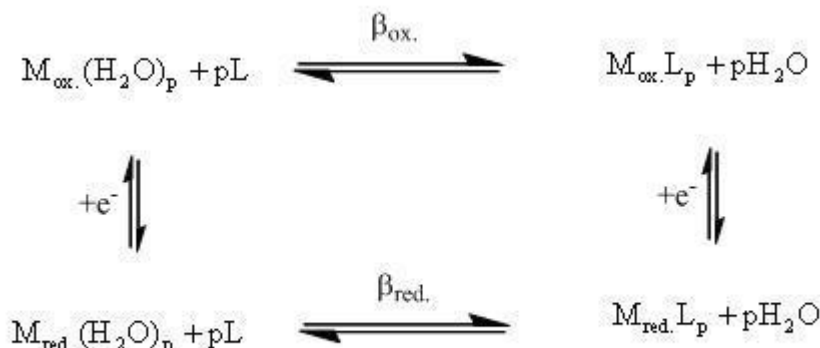


1.2.4. Ciklikus voltammetria módszere

Az elektrokémiai módszerek közül korábban polarográfias módszerrel, jelenleg inkább **ciklikus voltammetria** (CV) segítségével határoznak meg több egyensúlyi állandót. A ciklikus voltammetria viszonylag egyszerű elektrokémiai módszer. Gyorsan nyerhetők vele mennyiségi és minőségi információk az elektronátmenetel járó folyamatokról. Redoxi aktív fémionok komplexeinél, amennyiben reverzibilis az elektronátmenet a központi fémion két oxidációs állapota között, akkor az egyik oxidációs állapotú fémiont tartalmazó komplex stabilitási állandójának ismeretében, az aktuális formálpotenciált CV-módszerrel meghatározva, a másik oxidációs állapotú fémiont tartalmazó komplex állandója számítható. Az aktuális körülmények között a rendszerre jellemző formálpotenciál és a standardpotenciál különbsége ugyanis a fémion kétféle oxidációs állapotú formájával képződő komplexek stabilitási állandójának arányától függ.

Egyetlen elektronátmenettel járó reverzibilis redoxi reakciókra általánosan felírható folyamatok (7. ábra) és a számolás alapját jelentő Nernst-egyenlet (19. egyenlet) az alábbiakban láthatók.

3.7. ábra - Egy elektronátmenettel járó reverzibilis folyamatok



$$E^0(M_{\text{ox}}L_p/M_{\text{red}}L_p) = E^0(M_{\text{ox}}(H_2O)_p/M_{\text{red}}(H_2O)_p) + \frac{RT}{nF} \ln(\beta_{\text{red}}/\beta_{\text{ox}})$$

ahol: $E^0(M_{\text{ox}}L_p/M_{\text{red}}L_p)$ = a komplex oldatában érvényes formálpotenciál, $E^0(M_{\text{ox}}(H_2O)_p/M_{\text{red}}(H_2O)_p)$ = az M_{akva} redoxi párra érvényes standardpotenciál, β_{ox} és β_{red} = a fémiont redukált, illetve oxidált formában tartalmazó komplex stabilitási szorzata.

Akkor van a CV általi stabilitási állandó meghatározás lehetőségének különös jelentősége, ha közvetlen méréssel a kettő közül az egyik oxidációs állapotú fémiont tartalmazó komplex állandójának meghatározásra pl. a komplex bomlékonysága miatt nincs lehetőség.

2. Számítógépes értékelő programok, adatbázisok (forrásmegjelölések)

Egyensúlyi állandó számítására több számítógépes program ismert. Ilyenek pl. a Nagypál István, Zékány László által kifejlesztett PSEQUAD program, mely pH-metriás, UV-látható spektrofotometriás, NMR kísérleti adatok értékelésére egyaránt alkalmas [4]. A P. Gans, A. Sabatini és A. Vacca [5,6] által kifejlesztett programcsomag (<http://www.hyperquad.co.uk>) külön programot kínál a pH-metriás kísérleti adatok értékelésére (Hyperquad2008), spektrofotometriás adatokból egyensúlyi állandó számításra (HypSpec), NMR adatok értékelésére (HypNMR2006), valamint stabilitási állandók és képződési entalpiák történő számítására kalorimetriás adatokból (HypDH).

Az irodalomban eddig már közölt stabilitási állandók száma óriási. Közelítőleg minden fémionnal, valamint szinte megszámlálhatatlanul nagyszámú ligandummal képződő komplexekre megtalálható már több, vagy kevesebb stabilitási állandó adat az adatbázisokban. Az adatok rendszerezésére, illetve kritikai elemzésére már régóta van igény és ilyen munkák már a huszadik század közepétől rendszeresen folytak (néhány példát erre a hivatkozásokban találunk [10-12]).

Az IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry. Commission on Equilibrium Data) Egyensúlyi Állandó Bizottsága már a 70-es években is végzett kritikai elemzést. Elsősorban a gyakorlati élet szempontjából fontos ligandumok (etiléndiamin, nitrilotriecetsav, poliamino-karbonsavak, alfa-hidroxi savak, koronaéterek, foszfonsavak, imidazol és hisztamin, aminosavak poláris oldalláncsal, nukleotidok, acetilacetone) fémkomplexei [13-24], illetve szervetlen ligandumok (klorid, hidroxid, karbonát, szulfát, foszfát) toxikus nehézfém-ionokkal (Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) képzett komplexeire vonatkozó adatokat [24-28] gyűjtötték össze és értékelték ki.

Az IUPAC elektronikus stabilitási adatbázisban (SC-Database) igen nagyszámú adat, kb. 24000 közleményből összegyűjtve, közel 10000 ligandum fémkomplexeire vonatkozóan található meg [28].

3. A koncentrációeloszlás alapvető törvényszerűségei

Egy oldategyensúlyi vizsgálat eredményeként meghatározott egyensúlyi modellnek (az egyensúlyi rendszerben mérhető arányban megjelenő részecskék összessége), valamint a képződő részecskék stabilitási állandójának ismerete az alap ahhoz, hogy számítani tudjuk az egyes részecskék adott feltétel melletti megjelenésének arányát, illetve egyensúlyi koncentrációját, azaz az ún. koncentrációeloszlást. Gyakorlati szempontból a koncentrációeloszlás ismerete kiemelkedő jelentőségű, mivel ennek segítségével „képi megjelenítésben” kapunk egyértelmű információt egy adott részecske vizsgált körülmények közötti képződésének mértékéről. Jól szemlélteti ezt az 1. táblázat adatainak és a 4. ábrában szereplő koncentrációeloszlásoknak az összevetése. Igen nagy stabilitású komplexek stabilitási szorzata nagyon kicsiny érték (a logaritmus negatív), mivel az állandók magukban foglalják a szabad ligandumban nem deprotonálódó peptid-amid csoportok disszociációs állandóját (állandóit) is.

3.1. A koncentrációeloszlás definíciója, a számolás kvantitatív alapjai és szoftver-támogatott számolási lehetőségek

Koncentrációeloszlási görbéket kapunk, amikor a komplexek (ML , ML_2 , .. ML_N) koncentrációját vagy móltörtjét (α) a komponensek egyikének egyensúlyi koncentrációja, vagy annak logaritmusa (negatív logaritmusa) függvényében ábrázoljuk. A koncentrációeloszlás számolásának kvantitatív összefüggései:

$$\alpha_M = [M] / C_M$$

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_N]$$

$$C_M = [M] + \beta_{ML}[M][L] + \beta_{ML_2}[M][L]^2 + \dots + \beta_{ML_N}[M][L]^N$$

$$\alpha_M = \frac{[M]}{[M] * (1 + \beta_{ML}[L] + \beta_{ML_2}[L]^2 + \dots + \beta_{ML_N}[L]^N)}$$

$$\alpha_{M_j} = \frac{\beta_{ML_j}[L]^j}{1 + \beta_{ML}[L] + \beta_{ML_2}[L]^2 + \dots + \beta_{ML_N}[L]^N}$$

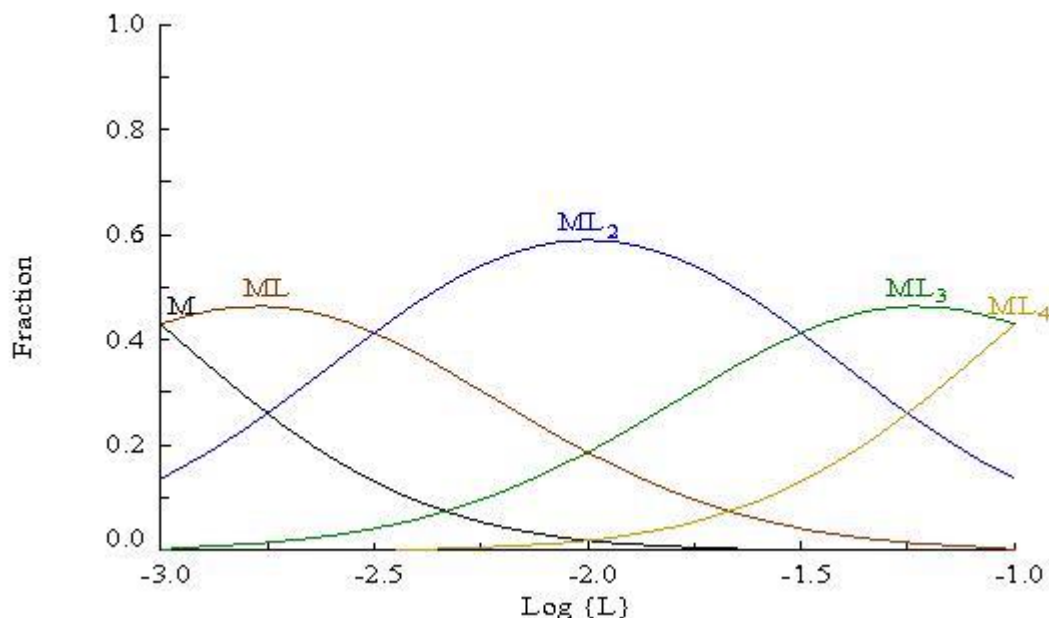
$$\alpha_j = \frac{\beta_j [L]^j}{\sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i}$$

ahol: β az indexben megjelölt komplexre vonatkozó stabilitási szorzat, α_M a fémionnak, α_j a képződő komplexek közül a j-ediknek ($0 \leq j \leq N$) a móltörtje.

Az 8. ábrán bemutatott példa egy olyan koncentrációeloszlási ábrát mutat, ahol $N = 4$ és a kétkomponensű rendszerben a fémiont tartalmazó részecskék móltörtje a szabad ligandum (L) egyensúlyi koncentrációjának negatív logaritmusa függvényében van ábrázolva.

3.8. ábra - Koncentrációeloszlási görbék egy M fémiont és L ligandumot tartalmazó rendszerre, ahol lépcsőzetes komplexképződési egyensúlyokban $[ML]$, $[ML_2]$, $[ML_3]$ és $[ML_4]$ képződik

$$[M]_{TOT} = 1.00 \text{ mM}$$



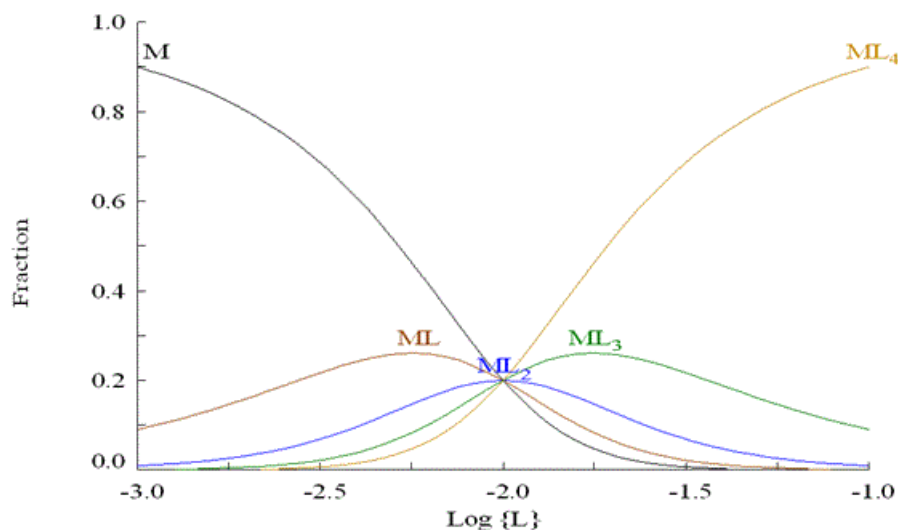
A koncentrációeloszlási görbékől kiolvasható információk:

(a) A szabad fémion és a maximális koordinációs számú komplex koncentrációja telítési görbe szerint, míg a köztes koordinációs számú részecskék koncentrációja egy maximumot mutató görbe szerint változnak. Ismert azonban arra is példa, hogy több mint egy maximum jelenik meg egy részecske koncentrációeloszlási görbéjén, amit az első megfigyelők rendhagyó koncentrációeloszlásnak neveztek el. Ma már tudjuk, hogy bonyolultabb egyensúlyi rendszerekben nem „rendhagyó”, hogy konkuráló folyamatok (pl. segéd komplexképzőkkel, protonnal lejátsszódó folyamatok) együttes hatásának eredményeképpen a koncentrációeloszlási görbe több maximumot mutat [1].

(b) A görbék átfedésének mértéke a lépcsőzetes folyamatok állandóinak arányától függ. Animációs ábra mutatja egy hipotetikus rendszerben, hogy az állandók arányának változása hogyan hat a koncentrációeloszlásra.

3.9. ábra - Az állandók változtatásának hatása a koncentráció-eloszlásra

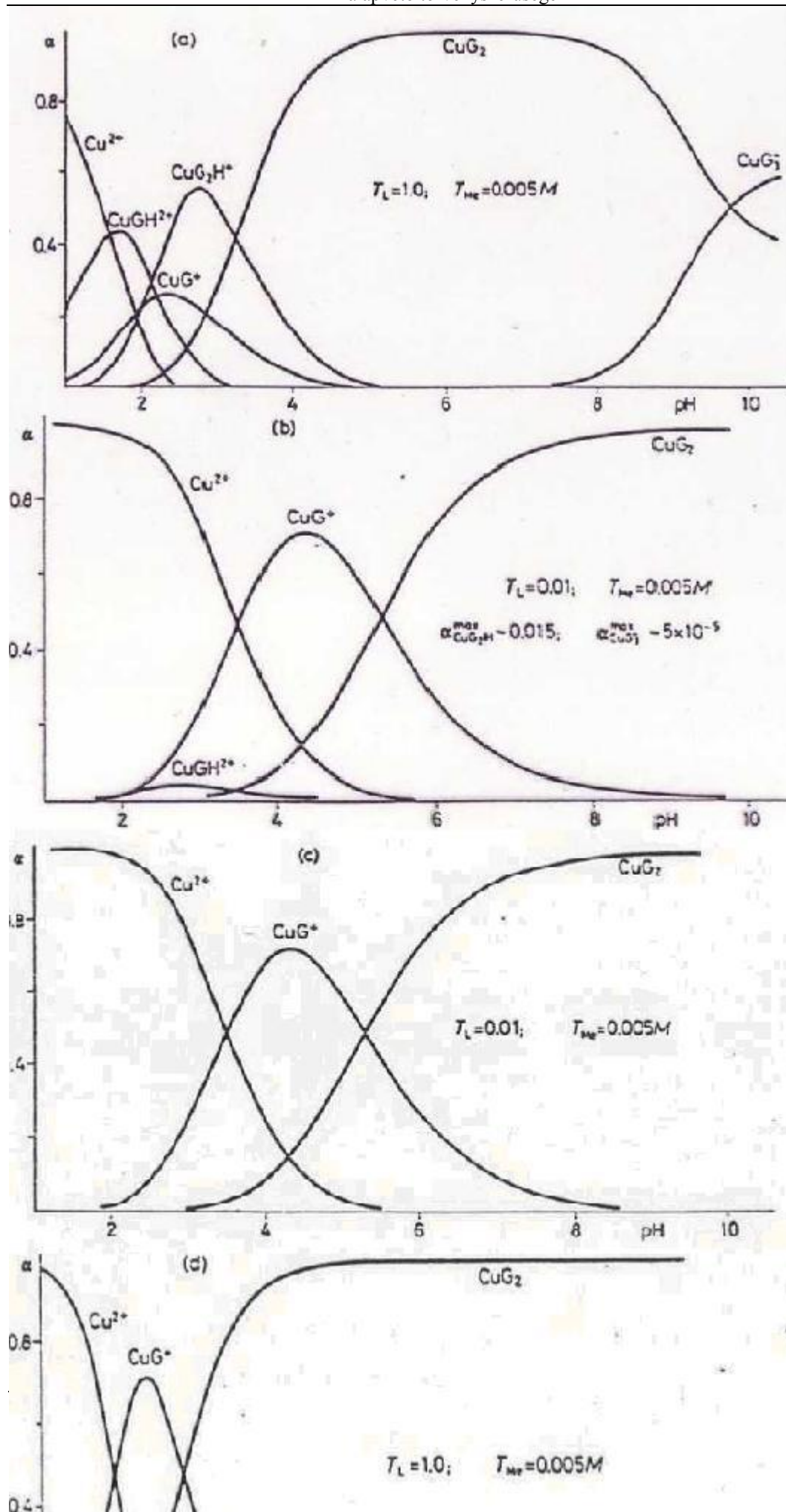
$[M]_{TOT} = 1.00 \text{ mM}$



(c) A koncentrációeloszlási ábrán a komplexképződési sorban az egymás után következő komplexek görbéinek metszésponti helye a lépcsőzetes stabilitási állandó által meghatározott. Pl. az ábrában az ML és ML_2 görbéje $\log L = -2,45$ -nél metszi egymást, tehát e pontban a $[ML] = [ML_2]$. Ebből következően, ebben a pontban, mivel definíció szerint a $K_2 = [ML_2]/[ML][L]$, $K_2 = 1/[L] = 10^{2,45}$.

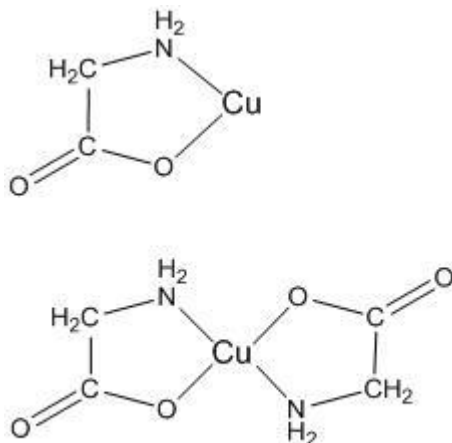
3.2. A koncentrációeloszlást befolyásoló néhány tényező

3.10. ábra - A réz(II)-glicin rendszerben különféle arányoknál spektrofotometriásan (a és b ábrák), valamint pH-metriás módszerrel (c és d ábrák) meghatározott réz(II)iont tartalmazó részecskék koncentrációeloszlása [1]



A réz(II) és egy α -aminosav kölcsönhatásban (így a réz(II) és a glicinát közötti kölcsönhatásban is) jól ismert a 11. ábra szerinti kötőmódú ML és ML_2 típusú komplexek képződése. Ezen komplexekben a ligandum 5-tagú kelátgyűrűt képezve koordinálódik a fémionhoz és a bisz-komplexben a két ligandum elfoglalja a réz(II)ion (koordinációs szempontból preferált) négy ekvatoriális helyét.

3.11. ábra - A réz(II)-glicin rendszerben képződő $[ML]$ és $[ML_2]$ típusú komplexekbeli kötőmód



A 10. (a)-(d) ábrák a réz(II)-glicinát rendszer példáján keresztül azt szemléltetik, hogy a fémion-ligandum arány, illetőleg az analitikai koncentráció változásával hogyan változhat pl. az egyensúlyi modell, továbbá hogyan tolódik el a komplexképződés pH-tartománya, aminek következtében akár módszert is kell váltanunk az egyensúlyi folyamatok teljes felderítése érdekében. A példában a 10 (a) ábra a spektrofotometriásan meghatározott stabilitási állandók figyelembe vételével számolt koncentrációeloszlási görbéket mutatja a réz(II)ion-glicinát arány 1:200 esetén. Látható, hogy a komplexképződés ilyen körülmények mellett már erősen savas tartományban, pH 2 alatt elkezdődik (ahol a pH-metria már nem alkalmazható) és megjelennek protonált komplexek is (melyekben az aminos csoporton protonált ligandum karboxiláton keresztüli monodentát koordinációja valószínűsíthető). Ilyen fémion-ligandum arány mellett pH-metriás módszert alkalmazva (d ábra) hibás egyensúlyi modellhez lehet jutni mind a savas, mind pedig a lúgos tartományban. Azon túlmenően, hogy a pH 2 alatti tartomány ezzel a módszerrel nem tanulmányozható, óriási glicin fölösleg mellett a ligandum túlnyomó többsége szabad formában marad, mivel a teljes mennyiségnek csupán nagyon kis hányadával képez a réz(II)ion komplexet. Ezért kicsi a komplexképződéshez rendelhető pH-effektus. Lúgos tartományban, amint a 10. (a) ábra mutatja a komplexképződés szempontjából nem kedvezményezett axiális koordinációs hely(ek) is betöltődnek. Amíg azonban a $[CuG3^-]$ komplex képződését a látható spektrumban a d-d-sáv jelentős eltolódása kíséri (a nagyobb hullámhosszak irányába), addig pH-effektusa ennek a folyamatnak lényegében nincs, mivel abban a pH-tartományban következik be, ahol már a szabad ligandum NH_3^+ -csoportja is protont veszít.

A 10.(b) ábra kétszeres ligandumfelesleg mellett, spektrofotometriás módszerrel kapott eredményt mutatja. Látható, hogy ilyen körülmény mellett már nincs mérhető kölcsönhatás pH ~ 2 alatt és sem protonált komplexek, sem pedig a trisz-komplex mérhető koncentrációban nem jelennek meg. A (b) és (c) ábrák összevetése azt mutatja, hogy ez esetben közel azonos eredményre lehet jutni a pH-metriás és spektrofotometriás módszerek kísérleti eredményeit értékelve.

Összegezve a 10.(a)-(d) ábrákon bemutatott eredményekből levonható következtetéseket, megállapítható, hogy a fémion-ligandum arány jelentős megváltozása megváltoztatta a komplexek képződésének pH-tartományát és az egyensúlyi modellt is. Tehát fontos azt megjegyezni, hogy mind az egyensúlyi modell, mind a koncentrációeloszlás a meghatározás körülményei mellett jellemzi a rendszert.

Amennyiben változatlan fémion-ligandum arány mellett az analitikai koncentrációk változnak, azt kell figyelembe vennünk, hogy ekkor a disszociáció mértéke változik. Például csökkenő analitikai koncentráció növekvő mértékű disszociációt, azaz csökkenő mértékű komplexképződést eredményez. Amennyiben a rendszerben többmagvú komplex(ek) is jelen van(nak), az(ok) aránya különösen függ az analitikai koncentrációtól. Konkrét példák találhatók e témakörben a [1] hivatkozásban.

4. Irodalomjegyzék

- [1] M.T. Beck and I. Nagypál, Chemistry of Complex Equilibria, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1990
- [2] H.M. Irving, M.G. Miles, L.D. Pettit, Anal. Chim. Acta 1967, **38** 475.
- [3] (F.J.C. Rosotti, H. Rosotti, in: The Determination of Stability Constants, McGraw-Hill Book Co., New York, 1962, pp. 149.
- [4] Zekany, L.; Nagypál, I. (1985). "8. PSEQUAD: A comprehensive program for the evaluation of potentiometric and/or spectrophotometric equilibrium data using analytical derivatives". In Leggett. *Computational methods for the determination of formation constants*. Plenum, 1985, 291;. ISBN 0-306-41957-2.
- [5] A. Sabatini, A. Vacca, P. Gans, Talanta 1974. **21**. 53.
- [6] Gans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A. (1996). "Investigation of equilibria in solution. Determination of equilibrium constants with the HYPERQUAD suite of programs". *Talanta* 1996, **43**,1739. doi:10.1016/0039-9140(96)01958-3. PMID 18966661.
- [7] E. Farkas, P. Buglyó, É.A. Enyedy and M.A. Santos, Inorg. Chim. Acta., 2004, **357** , 2451
- [8] A. Rockenbauer, T. Szabó-Plánka, Zs. Árkosi, L. Korecz, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, **123**, 7646
- [9] A. Jancso, K. Selmeczi, P. Gizzi, N. V Nagy, T. Gajda, B. Henry, J. Inorg. Biochem. 2011, **105**, 92
- [10] A. E.. Martell and R. M. Smith. *Critical Stability Constants sorozat*, Plenum Press, New York, Vol.1 (1975), Vol 2 (1976), Vol.3 (1977), Vol. 4 (1976), Vol.5 (1982), Vol.6 (1989).
- (Elektronikus verzió: NIST Standard Reference Database 46)
- [11] D.D. Perrin, *Stability constants of metal-ion complexes:Organic ligands*, Pergamon Press, 1979
- [12] L. G. Sillén, A. E. Martell, J. Bjerrum, *Stability constants of metal-ion complexes*, Chemical Society, 1964
- [13]P. Paoletti, "Formation of metal complexes with ethylenediamine: a critical survey of equilibrium constants, enthalpy and entropy values". Pure Appl. Chem. 1984, **56**, 491 doi:10.1351/pac198456040491
- [14] G.Anderegg,. "Critical survey of stability constants of NTA complexes". Pure Appl. Chem. 1982, **54**, 2693–2758. doi:10.1351/pac198254122693. <http://iupac.org/publications/pac/pdf/1982/pdf/5412x2693.pdf>.
- [15] G. Anderegg, F. Arnaud-Neu, R. Delgado, J. Felcman, K. Popov, "Critical evaluation of stability constants of metal complexes of complexones for biomedical and environmental applications (IUPAC Technical Report)". Pure Appl. Chem., 2003, **77**, 1445–95. doi:10.1351/pac200577081445. <http://iupac.org/publications/pac/pdf/2005/pdf/7708x1445.pdf>.
- [16] L.H.J. Lajunen, R. Portanova, J.Piispanen, M.Tolazzi , "Critical evaluation of stability constants for alpha-hydroxycarboxylic acid complexes with protons and metal ions and the accompanying enthalpy changesPart I: Aromatic ortho-hydroxycarboxylic acids (Technical Report)". Pure Appl. Chem. 1997, **69**, 329, doi:10.1351/pac199769020329. <http://iupac.org/publications/pac/pdf/1997/pdf/6902x0329.pdf>.
- [17] R. Portanova, L.H.J. Lajunen, M.Tolazzi, J. Piispanen,"Critical evaluation of stability constants for alpha-hydroxycarboxylic acid complexes with protons and metal ions and the accompanying enthalpy changes. Part II. Aliphatic 2-hydroxycarboxylic acids (IUPAC Technical Report)". Pure Appl. Chem. 2003, **75**, 495. doi:10.1351/pac200375040495. <http://iupac.org/publications/pac/pdf/2003/pdf/7504x0495.pdf>.
- [18] F. Arnaud-Neu, R. Delgado, S.Chaves , "Critical evaluation of stability constants and thermodynamic functions of metal complexes of crown ethers (IUPAC Technical Report)". Pure Appl. Chem. 2003, **75**, 71, doi:10.1351/pac200375010071. <http://iupac.org/publications/pac/pdf/2003/pdf/7501x0071.pdf>.

- [19] K. Popov, H. Rönkkömäki, L.H.J. Lajunen, "Critical evaluation of stability constants of phosphonic acids (IUPAC Technical Report)". Pure Appl. Chem. 2001, **73**, 1641. doi:10.1351/pac200173101641. <http://iupac.org/publications/pac/pdf/2001/pdf/7310x1641.pdf>.
- [20] K. Popov, H. Rönkkömäki, L.H.J. Lajunen, "Errata". Pure Appl. Chem., 2002, **74**, 2227. doi:10.1351/pacL.200274112227. <http://iupac.org/publications/pac/pdf/2002/pdf/7411x2227.pdf>.
- [21] S. Sjöberg, "Critical evaluation of stability constants of metal-imidazole and metal-histamine systems (Technical Report)". Pure Appl. Chem., 1997, **69**, 1549. doi:10.1351/pac199769071549. <http://iupac.org/publications/pac/pdf/1997/pdf/6907x1549.pdf>.
- [22] G. Berthon, G. "Critical evaluation of the stability constants of metal complexes of amino acids with polar side chains (Technical Report)". Pure Appl. Chem., 1995, **67**, 1117. doi:10.1351/pac199567071117. <http://iupac.org/publications/pac/pdf/1995/pdf/6707x1117.pdf>.
- [23] R.M. Smith, A.E. Martell, Y.Chen, "Critical evaluation of stability constants for nucleotide complexes with protons and metal ions and the accompanying enthalpy changes". Pure Appl. Chem., 1991, **63**, 1015. doi:10.1351/pac199163071015. <http://iupac.org/publications/pac/pdf/1991/pdf/6307x1015.pdf>.
- [24] J. Stary, J.O. Liljenzin, "Critical evaluation of equilibrium constants involving acetylacetone and its metal chelates". Pure Appl. Chem., 1982, **54**, 2557. doi:10.1351/pac198254122557. <http://iupac.org/publications/pac/pdf/1982/pdf/5412x2557.pdf>.
- [25] M.T. Beck, "Critical evaluation of equilibrium constants in solution. Stability constants of metal complexes". Pure Appl. Chem., 1977, **49**, 127. doi:10.1351/pac197749010127. <http://iupac.org/publications/pac/pdf/1977/pdf/4901x0127.pdf>.
- [26] K.J. Powell, P.L. Brown, R.H. Byrne, T. Gajda, G. Hefter, S. Sjöberg, H. Wanner, "Chemical speciation of environmentally significant heavy metals with inorganic ligands. Part 1: The Hg^{2+} - Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} aqueous systems". Pure Appl. Chem., 2005, **77**, 739. doi:10.1351/pac200577040739. <http://www.iupac.org/publications/pac/pdf/2005/pdf/7704x0739.pdf>.
- [27] K.J. Powell, P.L. Brown, R.H. Byrne, T. Gajda, G. Hefter, S. Sjöberg, H. Wanner, "Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands Part 2: The Cu^{2+} - OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} systems". Pure Appl. Chem., 2007, **79**, 895. doi:10.1351/pac200779050895. <http://www.iupac.org/publications/pac/pdf/2007/pdf/7905x0895.pdf>.
- [28] K. J. Powell, P.L. Brown, R.H. Byrne, T. Gajda, G. Hefter, A-K. Leuz, S. Sjöberg, H. Wanner, "Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands Part 3: The Pb^{2+} - OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} systems". Pure Appl. Chem., 2009, **81**, 2425. doi:10.1351/PAC-REP-09-03-05. <http://www.iupac.org/publications/pac/pdf/2009/pdf/8112x2425.pdf>.
- [29] K.J. Powell, P.L. Brown, R.H. Byrne, T. Gajda, G. Hefter, A-K. Leuz, S. Sjöberg, H. Wanner, "Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 4: The Cd^{2+} + OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} systems". Pure Appl. Chem., 2011, **83**, 1163. doi:10.1351/PAC-REP-10-08-09. <http://www.iupac.org/publications/pac/pdf/2011/pdf/8305x1163.pdf>.

4. fejezet - Az átmenetifém komplexek elektronszerkezete I (kristálytér elmélet, egyelektronos eset)

A komplex vegyületek fizikai-kémiai tulajdonságainak (szín, mágneses sajátság, szerkezet stb.) magyarázata elektronszerkezetük értelmezése alapján lehetséges, így érthető, hogy az idők során több ezzel kapcsolatos elmélet is született. Az átmenetifém komplexekben kialakuló kötés leírására elsőként alkalmazott vegyértékkötés-elméletet hamar felváltotta a Hans Bethe által 1929-ben javasolt ún. kristálytér elmélet. Ennek alapgondolata az, hogy a fémionra a komplexekben egy a ligandumok által létrehozott elektromos erőtér hat, amely megváltoztatja a központi ion eredeti elektronállapotait. A kristálytér elmélet, mind a fémiont mind a ligandumokat pontszerű töltéseknek, ill. dipólusoknak fogja fel, melyek között kizárólag elektrosztatikus kölcsönhatások működnek.

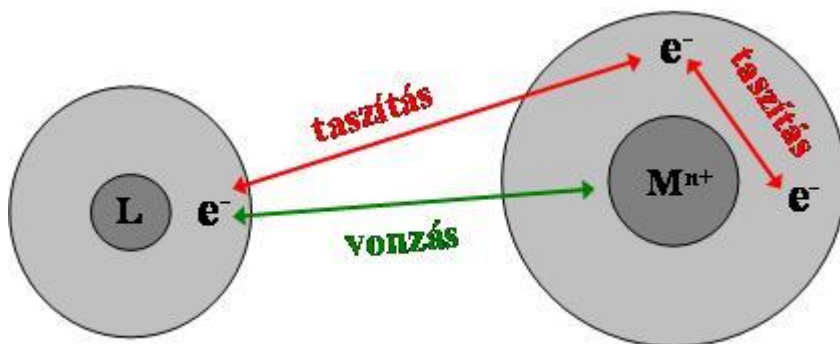
Már 1935-ben J. H. Van Vleck továbbfejlesztette az elméletet, amely már megengedett bizonyos kovalens jelleget a fémion-ligandum kölcsönhatást illetően. A tisztán elektrosztatikus leírástól megkülönböztetendő, ezt ligandumtér elméletnek szokás nevezni. Azonban a durva egyszerűsítés ellenére, már a tisztán elektrosztatikus kölcsönhatásokra épülő kristálytér elmélet is meglepően jól alkalmazható nagyszámú komplex spektrális ill. mágneses viselkedésének leírására (a 3d fémek legtöbbjénél a koordinatív kötés csak kismérvű kovalens jelleget mutat).

Ebben a fejezetben előbb kristálytér elmélet egy egyszerűsített (ún. egyelektronos eset), majd röviden a teljesebb változata (többelelektronos eset) kerül bemutatásra.

1. Kristálytér elmélet – egyelektronos eset

A kristálytér elmélet alapvetően három kölcsönhatást vesz figyelembe (1. ábra): (i) fémion magjának és a ligandumok elektronjainak elektrosztatikus vonzása, (ii) fémion és a ligandum elektronjainak elektrosztatikus taszítása, (iii) fémion d-pályán lévő elektronjainak egymás közötti elektrosztatikus taszítása (ha több d-elektron van).

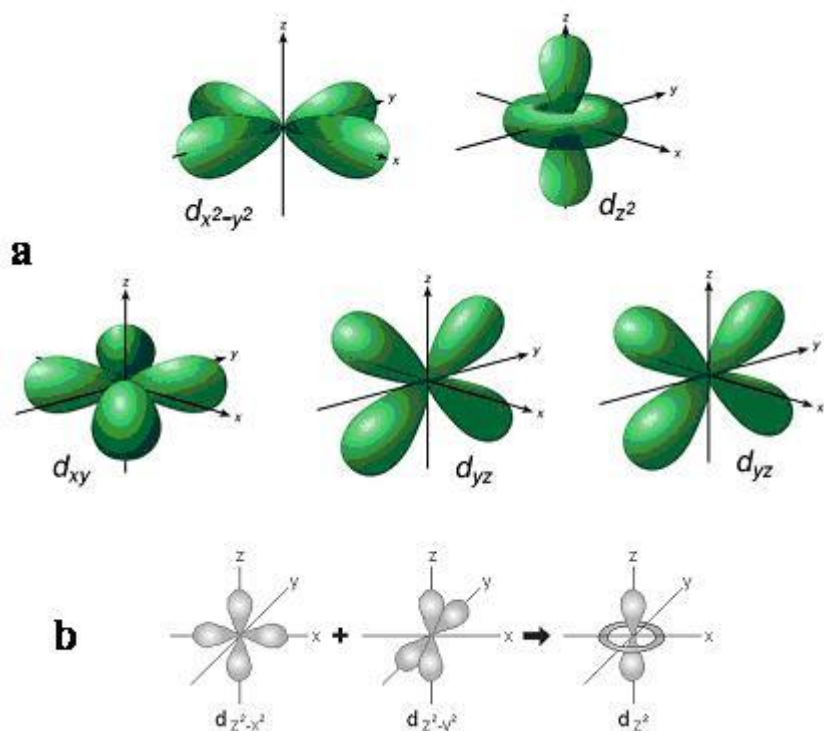
4.1. ábra - A kristálytér elmélet által figyelembe vett kölcsönhatások: (i) a fémion magjának és a ligandumok elektronjainak elektrosztatikus vonzása, (ii) a fémion és a ligandum elektronjainak elektrosztatikus taszítása, (iii) fémion d-alhéján lévő elektronok egymás közötti elektrosztatikus taszítása (ha több d-elektron van).



Amennyiben a (iii) kölcsönhatástól eltekintünk, egy egyszerűsített, de a fémkomplexek sok tulajdonságát még mindig kielégítően leíró elméletet nyerhetünk (kristálytér elmélet – egyelektronos eset). Azonban a d^n ($1 < n < 9$) fémionok spektrális sajátságainak pontos leírásához már szükség van mindhárom kölcsönhatás figyelembevételére (kristálytér elmélet – többelelektronos eset, ld. később).

Az elmélet megértéséhez elengedhetetlen a 3d-pályák térbeli irányultságának ismerete. A leginkább elfogadott ábrázolás a 2.a ábrán látható.

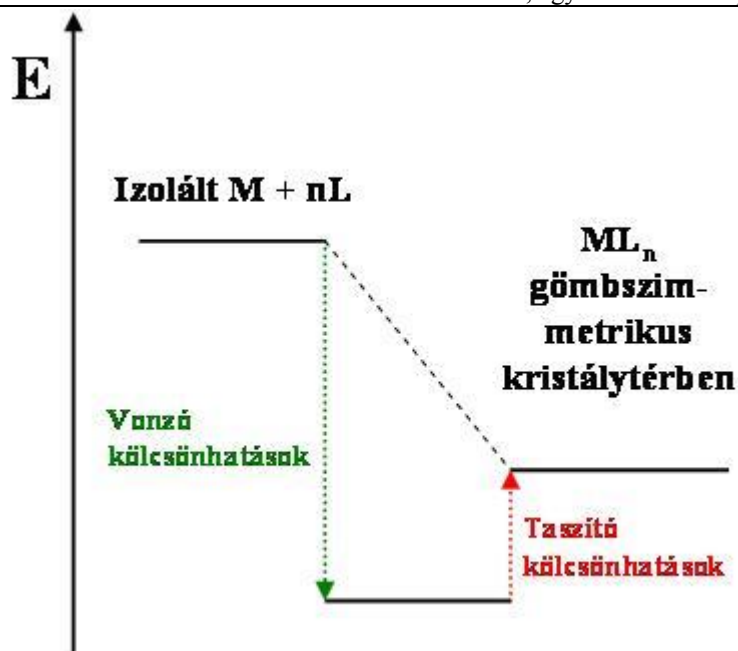
4.2. ábra - A 3d-pályák térbeli elrendeződése (a), és $d_{z^2-x^2}$ és $d_{z^2-y^2}$ pályák lineáris kombinációjából előálló d_z pálya (b)



Valójában hat olyan hullámfüggvény írható fel (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, $d_{z^2-x^2}$, $d_{z^2-y^2}$), amely a d-pályák tipikus négylebenyes formáját adja. Azonban ezek közül csak ötnek van tényleges fizikai értelme. Ezért a konvenció szerint a $d_{z^2-x^2}$ és $d_{z^2-y^2}$ pályák lineáris kombinációjából kialakítjuk a d_z pályát (2.b ábra), amelynek elektronsűrűsége így a másik négy pályától eltérő térbeli elrendeződést mutat. E pályán mozgó elektronak a z-tengely mentén és az xy-síkban is nagy a tartózkodási valószínűsége

Amennyiben eltekintünk a d-elektronok közötti taszító kölcsönhatásoktól, az öt d-pálya egy izolált, gázállapotú fémion esetén azonos energiájú. Ha negatív töltésű (vagy dipólus) ligandumok kerülnek a fémion közelébe, a d-pályák energiája a fent említett vonzó (i) és taszító (ii) kölcsönhatások eredményeképp megváltozik (stabil komplex kialakulásakor lecsökken, 3. ábra).

4.3. ábra - A d-pályák energiájának változása gömbszimmetrikus kristálytér kialakulásakor

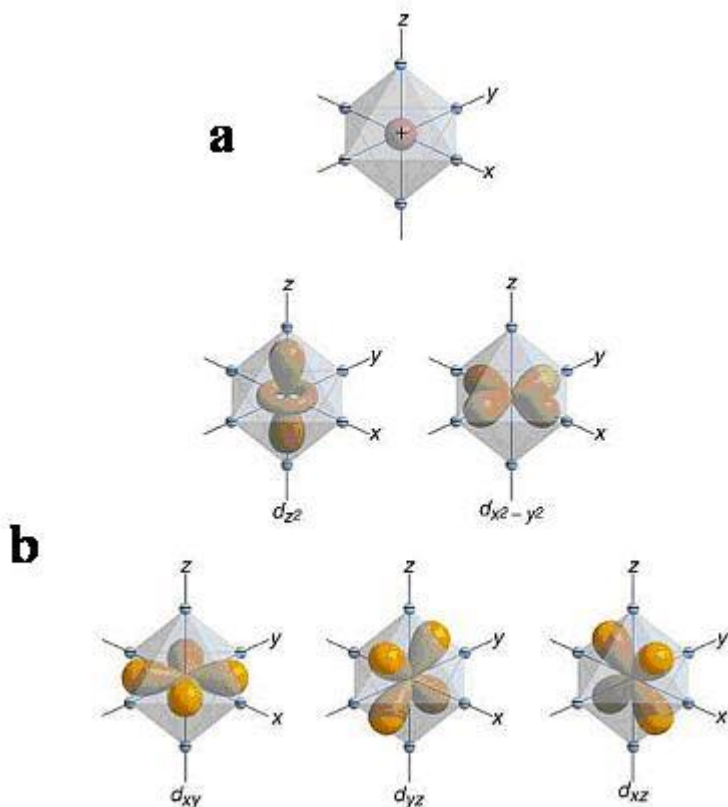


A ligandumok gömbszimmetrikus elrendeződése esetén a d-pályák energiája változatlanul degenerált. Azonban bármilyen ettől eltérő koordinációs geometria kialakulásakor, mivel a ligandumok eltérő mértékben hatnak az egyes pályákon elhelyezkedő elektronokra, a d-pályák energiája felhasad két vagy több energiaszintre. A továbbiakban azt vizsgáljuk, hogy a leggyakoribb koordinációs geometriák esetén hogyan alakul ez a felhasadás.

1.1. A d-pályák felhasadása (torzult) oktaéderes kristálytérben

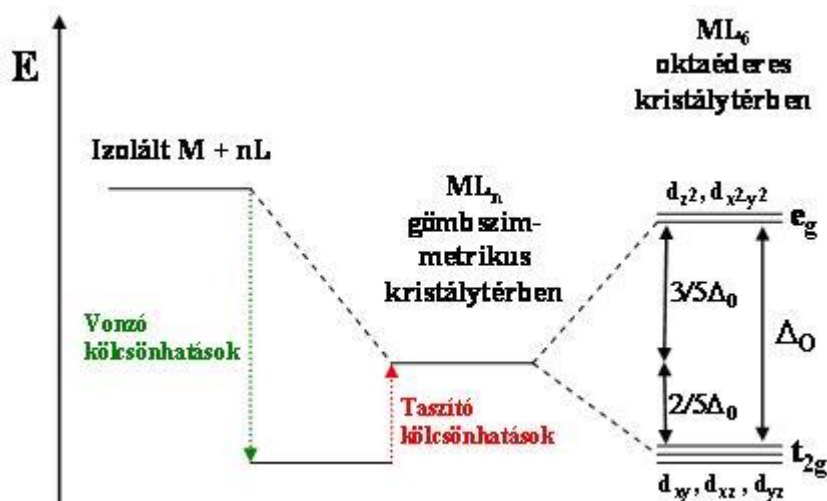
Elsőként tekintjük a leggyakoribb, oktaéderes komplexeket. Ebben az esetben a ligandumok egy oktaéder hat csúcsán helyezkednek el. Az egyszerűség kedvéért a ligandumok legyenek a tengelyek mentén (ha nem így lenne, forgatással előállítható ez a helyzet), s a fémion legyen az origóban (4.a ábra).

4.4. ábra - A pontszerű töltések (a), valamint a d-pályák és ligandumok térbeli elrendeződése (b) oktaéderes szimmetria esetén



A 4.b ábráról látható, hogy a ligandumok nem azonos távolságban vannak az egyes pályáktól, így az általuk kialakított elektromos erőter (vagy másképpen a ligandumok elektronjai) nem azonos mértékben hat(nak) a különböző d-pályákra (azaz az azokon elhelyezkedő elektronokra). A tengelyek mentén lévő $d_{x^2-y^2}$ és d_{z^2} pályák közelebb vannak a ligandumokhoz, így az ezeken elhelyezkedő elektronok erősebb taszító kölcsönhatásban állnak azok elektronjaival. A tengelyek között elhelyezkedő d_{xy} , d_{xz} és d_{yz} pályák ugyanakkor távolabb vannak a ligandumoktól, így kisebb taszítást éreznek. Ennek következtében előző kettő az elméleti gömbszimmetrikus kristálytérben kialakuló, degenerált d-pályák energiájánál magasabb, míg utóbbi három annál alacsonyabb energiaszinten helyezkedik el (5. ábra).

4.5. ábra - A d-pályák felhasadása oktaéderez térben (a fémion és a ligandum elektronjainak elektrosztatikus taszítás miatt)



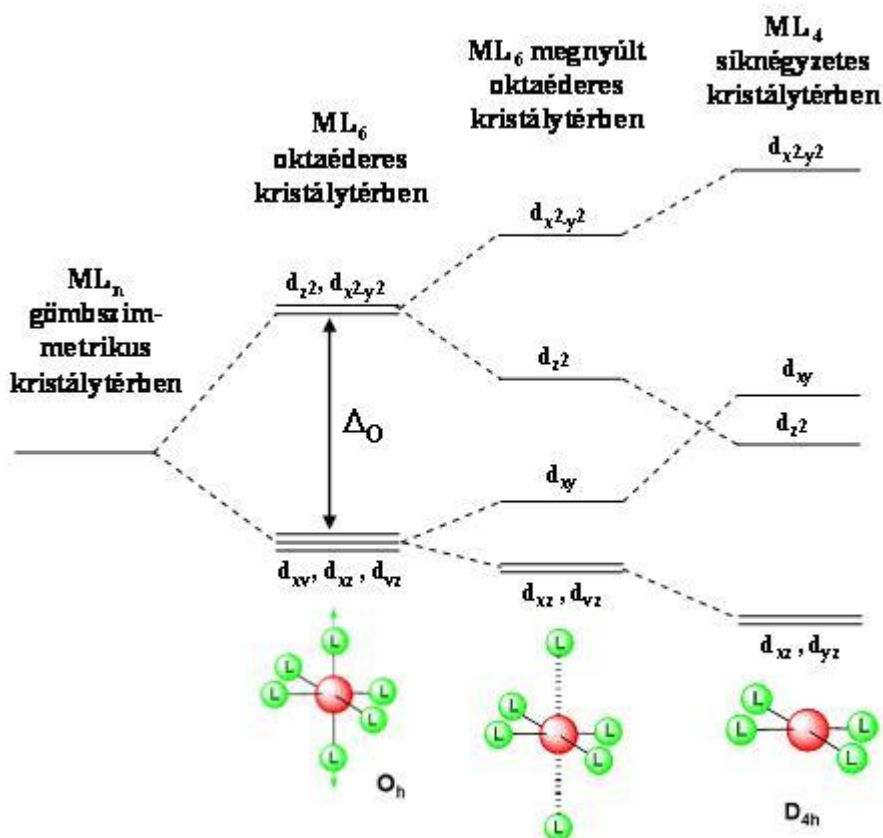
A két energiaszint közötti különbséget kristálytér felhasadási energiának nevezzük, és oktaéderez esetben Δ_O - val (vagy $10 Dq$ -val) jelöljük. Minthogy az öt d-pálya átlagenergiája azonos a gömbszimmetrikus kristálytérben kialakuló, degenerált d-pályák energiájával, megadható, hogy a $d_{x^2-y^2}$ és d_{z^2} (e_g alhéj) pályák energiája $3/5 \Delta_O$ -val

nő, míg a másik három pálya energiája (t_{2g} alhéj) $2/5 \Delta_o$ -val csökken gömbszimmetrikus kristálytérben kialakuló energiaszinthez képest (5. ábra).

A felhasadt d-alhéjak jelölésében **a** egyszeresen, **e** kétszeresen, **t** háromszorosan elfajult alhéjra utal. Az alsó indexben 1 és 2 az adott állapotot (pályát) leíró hullámfüggvény szimmetriatengelyre vonatkoztatott szimmetrikus és antiszimmetrikus viselkedését, g és u a szimmetriacentrumra vonatkoztatott szimmetrikus és antiszimmetrikus viselkedését (ld. a hullámfüggvények előjele) jelöli.

Bizonyos fémionok oktaédere komplexei gyakran torzult, megnyúlt v. összelapult oktaédere szerkezetűek (tetragonális torzulás). A fentiekben leírt felhasadást könnyen kiterjeszthetjük az ilyen torzult szerkezetekre is. Megnyúlt oktaéder esetén a z-tengelyen elhelyezkedő két ligandum eltávolodik a központi fémiontól. Ekkor a d_z pálya távolabb kerül a ligandumoktól, így az azon elhelyezkedő elektronok taszító kölcsönhatása csökken a ligandum elektronjaival, így az e_g alhéj felhasad, a d_z pálya energiája csökken (6. ábra). Ezzel párhuzamosan nő a $d_{x^2-y^2}$ pálya energiája, hiszen a z-tengely mentén eltávolodó ligandumok a fémion magja és az xy síkban elhelyezkedő négy ligandum közötti vonzó kölcsönhatás növekedését eredményezi, így a ligandumok valamelyest közelebb kerülnek a központi fémionhoz, azaz nő a taszító kölcsönhatás. Hasonlóan a d-elektron - ligandum elektron kölcsönhatások változásával magyarázható az t_{2g} alhéj, az e_g alhéjat érintőnél jóval kisebb mértékű (hiszen távolabb vannak a ligandumoktól), felhasadása is. Az új energiaszintek átlaga most is azonos a kiindulási energiaszinttel, így pl. a t_{2g} alhéj esetén a d_{xy} pálya energiája kétszer annyiival nő, mint a d_{xz} vagy d_{yz} pályáké csökken (6. ábra). Ha a z-tengelyen elhelyezkedő két ligandum a végtelenbe távolodik a központi fémiontól, a síknégyszetes szerkezetet kapjuk. A d-pályák ekkor kialakuló energiaszintjeit a fentiekből könnyen megérthetjük, hiszen az oktaéder → megnyúlt oktaéder → síknégyszet átalakulás a d-pályák energiáinak azonos irányú, egyre jelentősebb elmozdulását eredményezi (6. ábra).

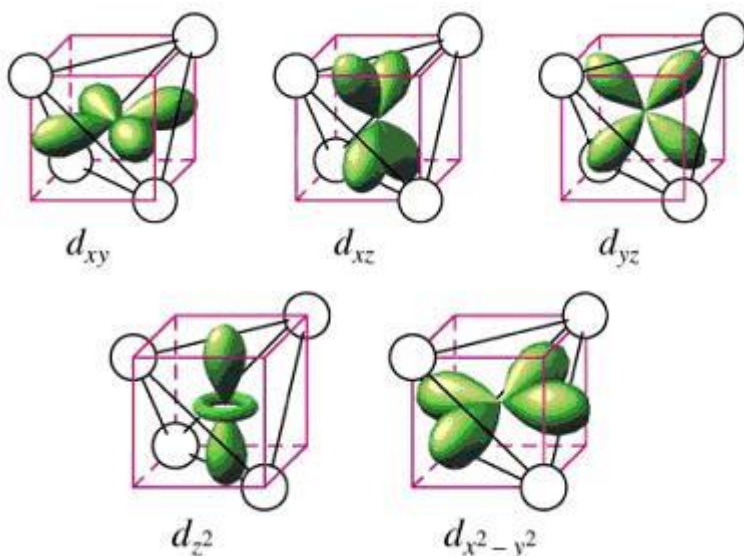
4.6. ábra - A d-pályák felhasadása szabályos oktaédere, megnyúlt oktaédere és síknégyszetes kristálytérben



1.2. A d-pályák felhasadása tetraédere kristálytérben

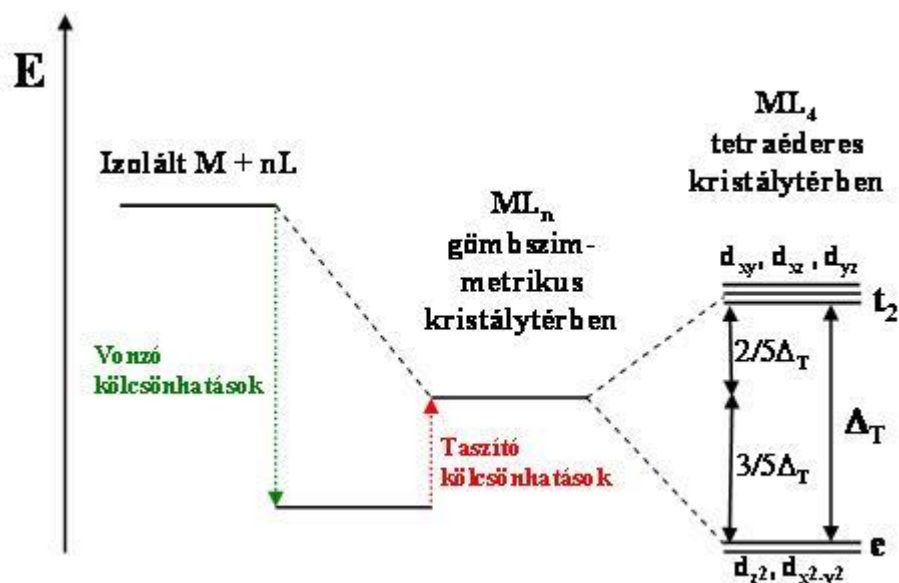
A 7. ábrán látható, hogy tetraédere geometria esetén az egyes d-pályák (az azokon elhelyezkedő elektronok) az előzőektől eltérő kölcsönhatásba kerülnek a ligandumok elektronjaival (az azok által kialakított elektromos erőterrel).

4.7. ábra - A d-pályák és ligandumok térbeli elrendeződése tetraéderes szimmetria esetén



A d_{xy} , d_{xz} és d_{yz} pályák, bár nem a ligandumok irányába mutatnak, valamelyest közelebb vannak a ligandumokhoz, mint a $d_{x^2-y^2}$ és d_{z^2} pályák. Emiatt az utóbbi két pályán lévő elektronok kisebb taszító kölcsönhatást alakítanak ki a ligandumok elektronjaival, így az elméleti gömbszimmetrikus kristálytérben kialakuló, degenerált d-pályák energiájánál alacsonyabb energiaszinten helyezkednek el (8. ábra).

4.8. ábra - A d-pályák felhasadása tetraéderes kristálytérben

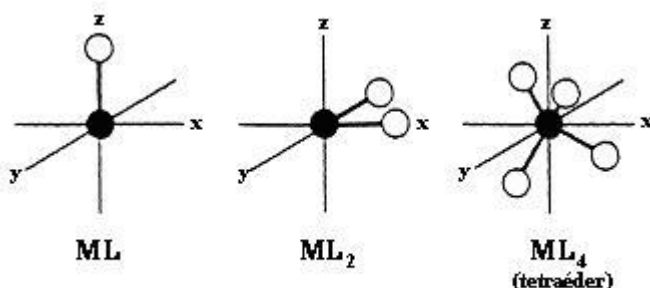


A d_{xy} , d_{xz} és d_{yz} pályákon lévő elektronok által kialakított erősebb taszító kölcsönhatás magasabb energiaszintet eredményez, így a felhasadás éppen ellentétes, mint azt az oktaédernél tapasztaltuk. Mivel az öt d-pálya átlagenergiája most is azonos az elméleti gömbszimmetrikus kristálytérben kialakuló, degenerált d-pályák energiájával, a $d_{x^2-y^2}$ és d_{z^2} (t_2 alhéj) pályák energiája $3/5 \Delta_T$ -vel csökken, míg a másik három pálya energiája (e alhéj) $2/5 \Delta_T$ -vel nő gömbszimmetrikus kristálytérhez képest (8. ábra). Ha a fémion és a ligandumok azonosak, a tetraéderes geometriánál kialakuló kristálytér felhasadás kisebb, mint azt oktaéderes esetben mérhető ($\Delta_T = 4/9 \Delta_o$), ui. kevesebb ligandum veszi körül a fémiont, s azok hatása sem akkora a d-pályákon elhelyezkedő elektronokra, mint oktaédernél.

1.3. A d-pályák felhasadása egyéb koordinációs geometriák esetén

Bár kisebb valószínűséggel, de számos további geometria is előfordulhat az átmenetifém komplexeknél. Az ilyen komplexek d-pályáinak energiadiagramját a fentiekhez hasonló megfontolásokból nyerhetjük, de Krishnamurthy és Schaap nagyon egyszerű módszerével is kiszámíthatjuk az egyes pályák energiáit (az elméleti gömbszimmetrikus kristálytérben kialakuló, degenerált d-pályákhoz viszonyított eltérését). Eszerint minden valós koordinációs geometria félépíthető három, a 9. ábrán látható alapelemből, ráadásul ezen építőelemek hozzájárulása (1. táblázat) a végső energiaszintekhez additív, így pl. oktaédres geometria esetén az egyes d-pályák energiája megadható az $E_{\text{dn}} = 2x\text{ML}_{\text{dn}} + 2x\text{ML}_{2,\text{dn}}$ összefüggés alapján.

4.9. ábra - Egyszerű alapelemek, melyekből minden valós koordinációs geometria félépíthető



4.1. táblázat - A d-pályák energiáinak az elméleti gömbszimmetrikus kristálytérhez viszonyított relatív eltérése az különböző szerkezeti alapelemek esetén (az építőelemek hozzájárulása a végső energiaszintekhez additív, Krishnamurthy és Schaap nyomán)

Szerkezeti alapelem	Relatív energia (Dq-ban megadva)				
	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
ML (a z-tengely mentén)	5.14	-3.14	-3.14	0.57	0.57
ML ₂ (az xy síkban)	-2.14	6.16	1.14	-2.57	-2.57
ML ₄ (tetraéder)	-2.67	-2.67	1.78	1.78	1.78

1.4. A kristálytér felhasadás (Δ) mértékét megszabó tényezők

A felhasadt d-pályák közötti energiakülönbséget számos tényező befolyásolja.

Általánosságban elmondható, hogy Δ arányos a $\langle r^4 \rangle / R^5$ hányadossal, ahol r = a d-pályák (átlagos) sugara, R = fémion-ligandum magtávolság. Ez az összefüggés azonban nehezen értelmezhető egy-egy konkrét esetre, így hasznosabb azt vizsgálni hogyan függ Δ a koordinációs geometriától, valamint a fémion és a ligandum minőségétől.

A ligandumok által kialakított elektromos erőtér – így a d-pályák felhasadásának mértékei is - alapvetően függ a ligandumok számától s geometriai elrendeződésüktől. Így pl. tetraéder esetén a felhasadás mindíg kisebb, mint oktaédernél ($\Delta_{\text{T}} = 4/9 \Delta_{\text{O}}$).

A fémion töltése is alapvetően befolyásolja Δ értékét, hiszen minél nagyobb ez a töltés annál erősebb a fémion-ligandum kölcsönhatás. Az erősebb kölcsönhatás kisebb a fémion-ligandum távolságot, így nagyobb tasztító kölcsönhatást eredményez a d-elektronok és a ligandumok elektronjai között. Pl. a 3d sorban az $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ionoknál $\Delta = 7,500 - 12,500 \text{ cm}^{-1}$, míg az $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ esetben már $14,000 - 25,000 \text{ cm}^{-1}$. Ugyanakkor azonos ligandum és oxidációs szám esetén a 3d < 4d < 5d sorban ~ 30-50 %-al nő a kristálytér felhasadás (pl. az

$[M(NH_3)_6]^{3+}$ komplexeknél $\Delta = 23,000 \text{ cm}^{-1}$ (M=Co); $34,000 \text{ cm}^{-1}$ (M=Rh) és $41,000 \text{ cm}^{-1}$ (M=Ir)), ami a d- (és f-)elektronok gyenge árnyékoló hatása miatt növekvő effektív magtöltéssel, s az ennek következtében csökkenő fémion-ligandum távolsággal magyarázható.

Végül a kristálytér felhasadás jelentős mértékben függ a ligandum minőségétől is. Nagyszámú komplex adatait elemezve kitűnt, hogy a kristálytér felhasadás érdekes és hasznos szabályszerűséget mutat a ligandumokat tekintve. Nevezetesen, a ligandumokat az általuk kialakított Δ alapján sorba rendezve a fémionok nagy többségénél azonos sorrend alakul ki, amit spektrokémiai sornak nevezünk:

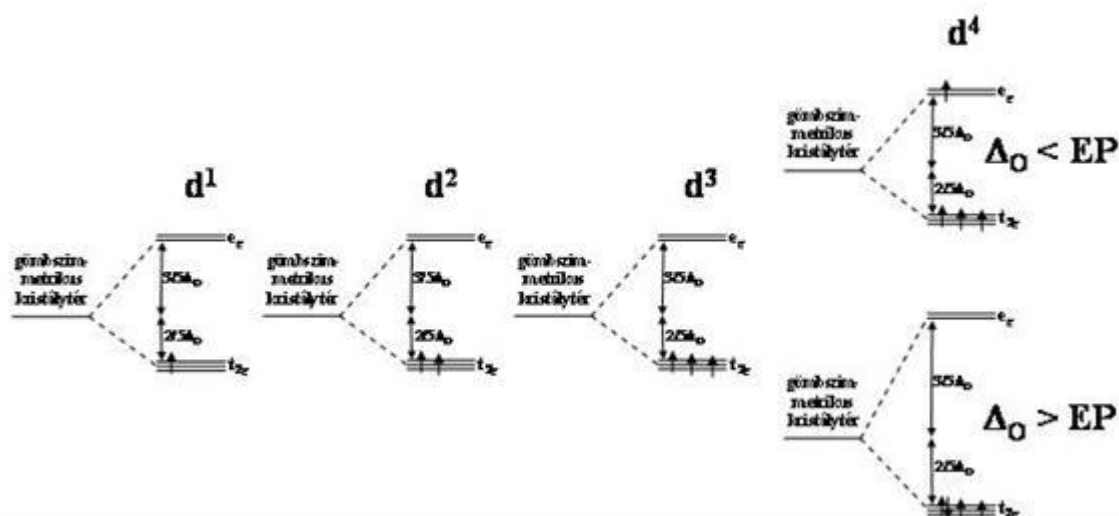
$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < N_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < CH_3CN < py, NH_3 < en < bipy < phen < NO_3^- < PPh_3 < CN^- < CO$

Bár a spektrokémiai sor nagy segítségünkre lehet a komplexek látható színeképének értelmezésében és lehetőséget ad ismeretlen Δ értékek becslésére is, de a sorrend értelmezése nem lehetséges a csak elektrosztatikus kölcsönhatásokat figyelembe vevő kristálytér elmélettel. Fenti sorrend számos anomáliát rejt magában, pl. az egyetlen két negatív töltésű ligandum, a szulfidion, a sor elején található, vagy pl. a töltéssel nem rendelkező víz nagyobb kristálytér felhasadást eredményez, mint a hidroxidion. Ezek az anomáliák csak a koordinatív kötés kovalens értelmezésével válnak értelmezhetővé (lásd 7. fejezet).

1.5. A kristálytér stabilizációs energia (KSE), nagy és kis spinszámú komplexek

Definíció szerint, a kristálytér stabilizációs energia az az energia, amennyivel a felhasadás hatására az adott rendszer stabilizálódik az elméleti, gömbszimmetrikus kristálytérhez viszonyítva. Így pl. oktaéderes térben a d^1 , d^2 és d^3 konfiguráció esetén (10. ábra, 2. táblázat) a KSE rendre $0,4 \Delta_o$, $0,8 \Delta_o$ és $1,2 \Delta_o$.

4.10. ábra - Az elektronok lehetséges eloszlása az e_g és t_{2g} alhéjak között a d^1 , d^2 , d^3 és d^4 elektronkonfigurációk esetén



4.2. táblázat - A kristálytér stabilizációs energiák (KSE) értékei az egyes elektronkonfigurációk esetén A kristálytér stabilizációs energiák (KSE) értékei az egyes elektronkonfigurációk esetén

d^n	e-konfiguráció	KSE
d^1	$t_{2g}^1 e_g^0$	$-2/5 \Delta_o$
d^2	$t_{2g}^2 e_g^0$	$-4/5 \Delta_o$
d^3	$t_{2g}^3 e_g^0$	$-6/5 \Delta_o$
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1 (NS)$	$-3/5 \Delta_o$
	$t_{2g}^4 e_g^0 (NS)$	$-8/5 \Delta_o + EP$

Az átmenetifém komplexek
elektronszerkezete I (kristálytér
elmélet, egyelektronos eset)

d ⁿ	e ⁻ -konfiguráció	KSE
d5	t _{2g} ³ e _g ² (NS)	0
	t _{2g} ⁵ e _g ⁰ (KS)	-10/5 Δ _o +2* EP
d6	t _{2g} ⁴ e _g ² (NS)	
	t _{2g} ⁶ e _g ⁰ (KS)	
d7	t _{2g} ⁵ e _g ² (NS)	
	t _{2g} ⁶ e _g ¹ (KS)	
d8	t _{2g} ⁶ e _g ²	
d9	t _{2g} ⁶ e _g ³	
d10	t _{2g} ⁶ e _g ⁴	

A d⁴ elektronkonfigurációnál azonban már két eset lehetséges: (i) a negyedik elektron az e_g pályára kerül (t_{2g}³e_g¹), ekkor a komplex nagy spinszámú (NS), ill. (ii) a negyedik elektron is a t_{2g} pályára kerül (t_{2g}⁴e_g⁰), ekkor a komplex kis spinszámú (KS) (10. ábra). Hogy a két lehetőség közül melyik valósul meg, azt alapvetően a kristálytér felhasadási energia (Δ_o) és az elektron párosítási (EP) energia (az az energia, amely ahhoz szükséges, hogy az egyszerűen betöltött pályára egy második elektron beléphessen) viszonya dönti el. Amennyiben a kristálytér felhasadási energia (ami azonos azzal az energiával, ami felszabadul amikor egy elektron az e_g-ről a t_{2g}-re kerül) nagyobb, mint az elektron párosítási energia (Δ_o > EP), akkor a rendszer a stabilabb, kis spinszámú (KS) állapotba kerül (az energiaminimumra való törekvés). Ha Δ_o kisebb, mint az elektron párosítási energia (Δ_o < EP), akkor a nagy spinszámú (NS) állapot a stabilabb (maximális multiplicitás).

Oktaédres geometriánál kis spinszámú (KS) és nagy spinszámú (NS) állapotokat csak a d⁴ – d⁷ konfigurációjú fémionál lehet megkülönböztetni. Egyéb elektron konfigurációknál az e_g és t_{2g} pályák csak egyféleképpen töltődhetnek fel. Mindezek figyelembe vételével a d¹ – d¹⁰ elektronkonfigurációjú fémionok esetén megvalósuló kristálytér stabilizációs energiák a 2. táblázat szerint adhatóak meg.

Fontos megjegyezni, hogy KS állapotoknál a kristálystabilizációs energia egyrészt növekszik a t_{2g} pályán lévő több elektron miatt, másrészt csökken az elektronok párosításának energia igénye miatt. Az elektron párosítási energia két részből tevődik össze. Az egyik a Coulomb-féle taszítással (3d>4d>5d sorban csökken), a másik a kicserélődési energiának (a maximális multiplicitás, a Hund- szabály, extra stabilitásának oka) a párosodás során fellépő csökkenésével kapcsolatos. Mivel a kicserélődési energia a d⁵ elektron konfiguráció NS→KS átalakulása során csökken a legnagyobb mértékben, ezért a 3d⁵ fémionok (Mn²⁺, Fe³⁺) szinte mindig NS állapotúak (ez alól kivételt jelentenek a ciano-komplexek). A 4d⁵ és 5d⁵ fémionoknál a Coulomb-féle taszítás csökkenése miatt a KS állapot már jóval gyakoribb. A spektrokémiai sor figyelembe vétele további általánosításra ad lehetőséget. A víz a spektrokémiai sor első felében helyezkedik el, így a 3d fémek 2+/3+ ionjainak akvakomplexei (a Co³⁺ kivételével) nagy spinszámúak. Ugyanakkor a 2,2'-bipiridil (bipy) ligandum már elegendően nagy kristályteret alakít ki ahhoz, hogy a 3d fémionokkal (pl. Fe²⁺, Co²⁺) már KS komplexeket alakítson ki (az M(CN)₆^{3-/4-} komplexek kivétel nélkül kis spinszámúak). Korábban láttuk, hogy Δ_o nő a nagyobb periódusok felé haladva, így a 4d/5d fémionok komplexeinél a KS állapot igen gyakori.

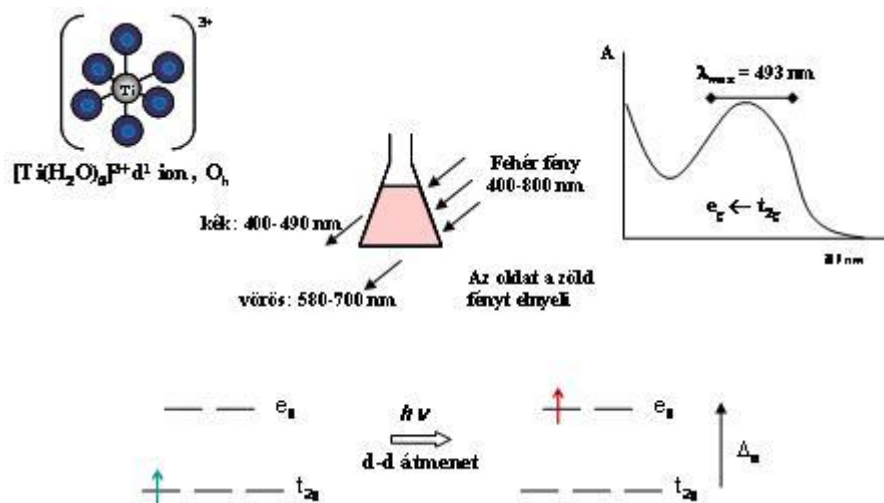
Természetesen tetraédres esetben is van lehetőség kis spinszámú komplexek kialakulására (d³-d⁶). Mivel Δ_T= 4/9 Δ_o, 3d fémeknél a tetraédres KS komplex igen ritka, de 4d és 5d fémeknél már jóval gyakoribb.

Az, hogy egy komplex kis vagy nagyspinszámú alapvetően meghatározza annak számos (spektrális, mágneses, termodinamikai, kinetikai ill. redoxi) tulajdonságát (ld. később).

1.6. Az átmenetifémek komplex vegyületeinek elektrongerjesztési spektruma

A kristálytér elmélet egyszerűsített, ún. egyelektronos tárgyalása segítségével az átmenetifém ionok/komplexek számos sajátossága jól értelmezhető. Sajnos ez nincs így a talán legjellemzőbb tulajdonságuk, a színük (elektrongerjesztési színeképük) esetén, ui. ezzel a megközelítéssel csak a d¹ és d⁹ elektronkonfigurációjú fémionok elektrongerjesztési színeképei tárgyalhatók. Mint minden anyag színe, az átmenetifém komplexek színe is bizonyos elektronoknak a látható fény tartományába tartozó fotonokkal előidéztet gerjesztésével magyarázható. Az átmenetifémek ionjaival képzett vegyületek, komplexek esetén ez döntően a felhasadt d-pályák közötti elektronátmenetnek felel meg (d-d átmenet). Példaként tekintsük a lila színű Ti(H₂O)₆³⁺ iont (11. ábra).

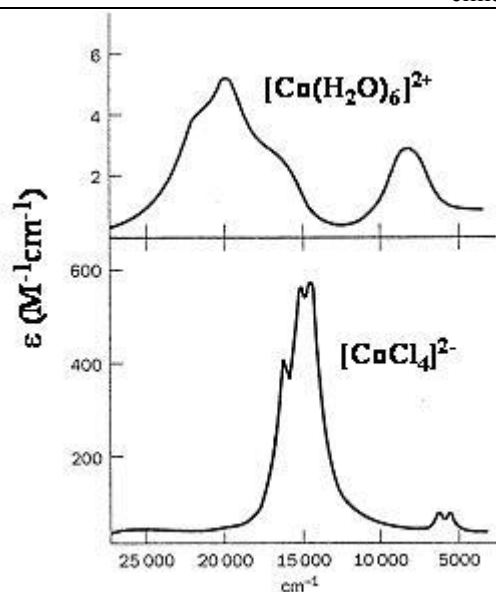
4.11. ábra - Az elektrongerjesztési spektrum értelmezése d^1 elektronkonfigurációk esetén



A koordinálódó vízmolekulák dipólusai által kialakított kristálytérben a d-pályák a már ismert t_{2g} és e_g alhéjra hasadnak fel. Az alapállapotban a t_{2g} alhéjban elhelyezkedő elektron a gerjesztés hatására az e_g alhéjra kerül. A két alhéj közötti energiakülönbség 243 kJ/mol, vagy a spektroszkópiában használatos mértékegységet használva 20300 cm^{-1} (ami $1/20300$ cm = 493×10^{-9} m = 493 nm hullámhosszú fotonok hatására bekövetkező gerjesztést jelent). Ennek megfelelően a 11. ábrán látható színekép 493 nm-nél mutat maximumot. Az elnyelési sáv meglehetősen széles, ui. az elektrongerjesztés jóval gyorsabb, mint a komplexek rezgése és forgása, így az észlelt spektrum a nagyszámú egyedi rezgési és forgási állapotban lévő molekulaion színeképének burkoló görbéje (a széles sávon is jól észlelhető váll a gerjesztett állapotban megvalósuló Jahn-Teller torzulás következménye ld. 5.1.7 fejezet).

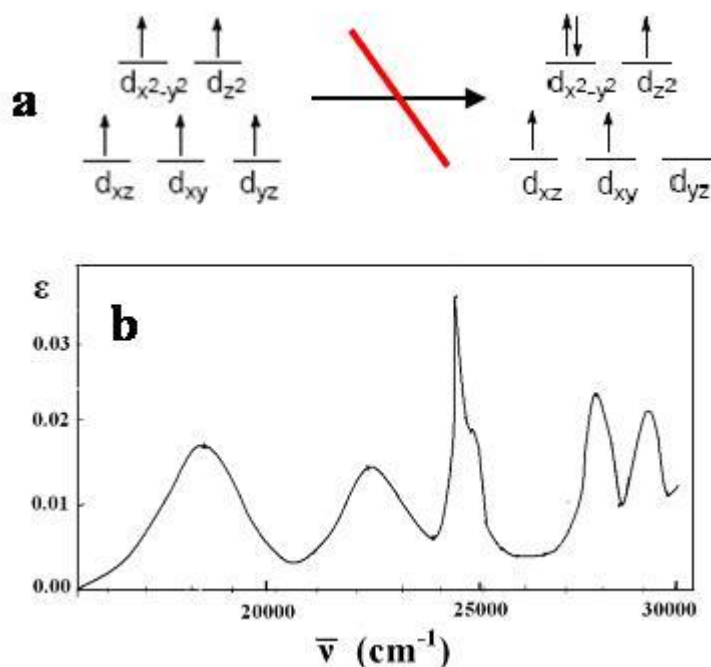
Azonban az ún. Laport-féle kiválasztási szabály szerint azonos szimmetria tulajdonságú elektronpályák közötti (másképpen a paritás megváltozásával (g vagy u) nem járó) elektronátmenetek tiltottak. Eszerint az $s \rightarrow p$, $p \rightarrow d$, $d \rightarrow f$ átmenetek megengedettek, de pl. az $s \rightarrow s$, $p \rightarrow p$, $d \rightarrow d$ stb. átmenetek tiltottak. Az ún. d-d átmenetek megjelenése a látható színeképekben azért lehetséges, mert a szimmetriacentrummal nem rendelkező szerkezetek (pl. tetraéder) esetén lehetséges a d-pályák (g) keveredhetnek a nagyobb energiájú p-pályákkal (u), így az átmenet részben megengedetté válik, s a hozzá tartozó sáv kis intenzitással megjelenik. De mi a helyzet a szimmetriacentrummal rendelkező szerkezetek (pl. oktaéder) esetén? Ekkor a molekuláris rezgések adnak lehetőséget a szimmetriacentrum nagyon rövid ideig tartó megszűnésére, ekkor a fentiekhez hasonlóan megtörténhet a d- és p-pályák keveredése, ugyan még kisebb valószínűséggel, de megvalósulhat az átmenet. Mindennek az a következménye, hogy a tetraédes komplexek színeképe általában jóval ($\sim 100\times$) intenzívebb, mint az oktaédes szerkezeteké. Jó példa erre, amely az oktaédes $Co(H_2O)_6^{2+}$ és a tetraédes $CoCl_4^{2-}$ komplexek elektrongerjesztési színeképének az összehasonlítása, amit a 12. ábra mutat.

4.12. ábra - Az oktaédes $Co(H_2O)_6^{2+}$ és a tetraédes $CoCl_4^{2-}$ komplexek elektrongerjesztési spektrumai



További fontos kiválasztási szabály a különböző spinmultiplicitású állapotok közötti átmenetet tiltja. Mivel a spinmultiplicitás = $2S+1$ (ahol S az eredő spinquantumszám) fenti szabály szerint a párosítatlan elektronok száma nem változhat ($\Delta S = 0$) az átmenet során. Ezért pl. a NS d^5 ionoknál (Mn(II), ld. 13.a ábra) a d-d átmenetet két kiválasztási szabály is tiltja. Mindezek ellenére detektálhatóak d-d sávok a NS mangán(II) komplexek látható színeképében is, de ezek rendkívül kis intenzitásúak. (13.b ábra), ezért pl. a Mn(II) akvakomplexének színe csak igen tömény oldatokban válik láthatóvá.

4.13. ábra - A NS d^5 ionoknál (pl. Mn(II)) a d-d átmenetet két kiválasztási szabály is tiltja. Bár mindezek ellenére detektálhatóak d-d sávok a NS mangán(II) komplexek látható spektrumában (b), ezek rendkívül kis intenzitással bírnak



Az előző alfejezetekben tárgyalt ún. egyelektronos kezelés alapján arra is következtethetnénk, hogy a d^2-d^8 fémionok szabályos oktaéderez vagy tetraéderez komplexeinek elektrongerjesztési színeképében is csak egyetlen átmenet észlelhető. Ez azonban nem igaz (ld. 12. és 13.b ábrák), így a d^2-d^8 elektronkonfigurációjú központi ionok komplexeinek színeképének értelmezésére ez az egyszerűsített megközelítés nem alkalmazható.

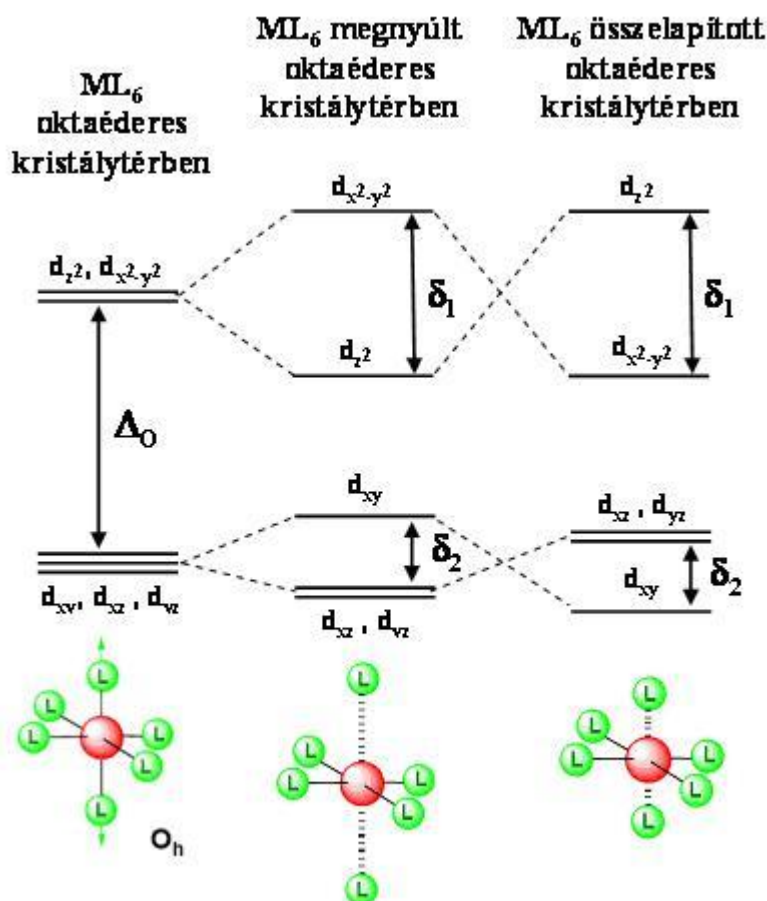
Ennek magyarázata az, hogy a valóságban a d^2 - d^8 fémionok elektronállapotai már gázállapotban sem degeneráltak, ún. termekre hasadnak fel, melyek további felhasadása következik be a ligandumok által kialakított elektromos erőterrel kölcsönhatásba kerülve (részletesebben ld. a 6.1 fejezetben), ami szabályos oktaéder esetén is több energiaszintet, s közöttük több elektronátmenetet eredményez.

1.7. A Jahn-Teller hatás

Az 1937-ben felállított elmélet szerint, tetszőleges, nemlineáris molekula elektronkonfigurációja elfajult állapotban nem stabilis, ezért deformálódik, torzul (a szimmetria csökken) oly módon, hogy ezáltal az elfajultság megszűnik, és a rendszer stabilizálódik. Bár Herman A. Jahn és Ede Teller nem az átmenetifém komplexekre gondolva dolgozta ki ezt az elvet, a szimmetria csökkenés hatására bekövetkező stabilizáció a komplex vegyületek körében is megfigyelhető.

Oktaéderes komplexeknél ez a stabilizáció tetragonális torzulással valósul meg, azaz megnyúlt, vagy összelapult oktaéder alakul ki (ui. a szimmetria centrumnak a torzulás során meg kell maradnia). A d -pályáknak az oktaéder megnyúlása során kialakuló energiaszintjeit a 6. ábrán már láthattuk. Az oktaéder $\rightarrow$ összenyomott oktaéder torzulás ezzel éppen ellentétes változást eredményez (14. ábra), mivel a z -tengelyen elhelyezkedő két ligandum közelebb kerül a fémionhoz, és ezzel párhuzamosan az xy sík négy liganduma kicsit távolabb.

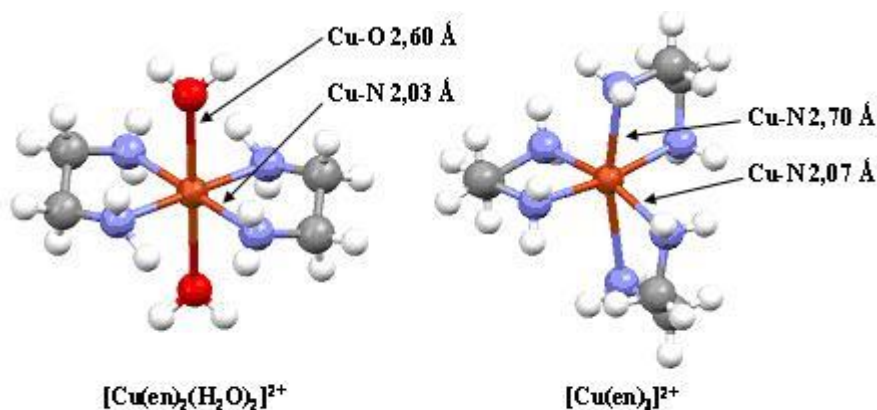
4.14. ábra - A felhasadt d -pályák energiáinak változása a Jahn-Teller torzulás során



Mivel a Jahn-Teller torzulás is centroszimmetrikus felhasadást eredményez, könnyen belátható, hogy a d^3 , NS d^5 , KS d^6 és d^8 elektronkonfigurációk esetén a felhasadás nem eredményez stabilizációt (a kristálytér elmélet teljesebb, ún. többelektronos tárgyalásánál látni fogjuk, hogy ezek tényleges alapállapotai nem degeneráltak). Így elviekben legalábbis, csak a d^1 , d^2 , d^4 , KS d^5 , NS d^6 , d^7 és d^9 elektronkonfigurációk oktaéderes komplexeinél valósulhat meg stabilizációval járó tetragonális torzulás. Azonban, mint azt a 5.1.1 fejezetben már említettük, a t_{2g} pályák felhasadása jóval kisebb, mint az e_g pályáké ($\delta_1 \gg \delta_2$, 14. ábra), így detektálható mértékű torzulás csak akkor várható, ha a stabilizáció az e_g pályákat is érinti, azaz páratlan számú elektron található rajtuk. Eszerint az NS d^4 (Cr^{2+} , Mn^{3+}), KS d^7 (Co^{2+}) és d^9 (Cu^{2+}) elektronkonfigurációjú komplexekben várható jelentősebb Jahn-Teller torzulás. Bár az első két elektronkonfigurációnál is számos példát találhatunk erre

(legkevesebbet a Co^{2+} -nél, ui. a KS komplexek legtöbbje nem oktaéderes), mégis a Jahn-Teller torzulás legtipikusabb példáit a Cu^{2+} szolgáltatja. Pl. a $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ komplexben (15. ábra) a két axiális Cu-O kötéstávolság kb. 30 %-al hosszabb, mint a négy ekvatoriális Cu-N távolság. Ennek oka persze lehetne a ligandumok eltérő donoratomja is, de a 15 ábrán szintén látható $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$ komplex szerkezete rácsfol erre. Az axiális Cu-N kötéstávolság itt is 30 %-al hosszabb, mint az ekvatoriális, ráadásul a kötőszögek is jelentősen torzulnak (ennek okát ld. az 7.1 fejezetben).

4.15. ábra - A Jahn-Teller torzulás során kialakuló kötéstávolságok a $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ és $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$ komplexekben

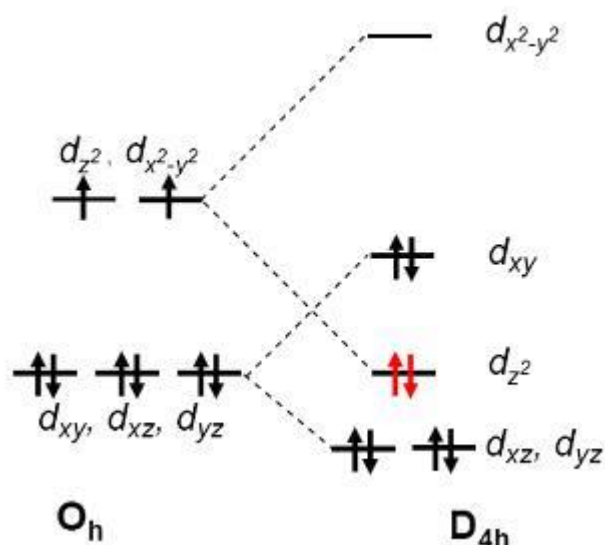


Bár a Jahn-Teller elv nem ad támpontot arra vonatkozóan, hogy egy adott esetben megnyúlt vagy összenyomott tetraéder alakul ki, a kísérleti adatok szerint a tetragonális torzulás az esetek 80-90 %-ban megnyúlt oktaéder kialakulását jelenti. Ez talán érthető is, hiszen ebben az esetben csak két (axiális) kötéstávolságnak kell jelentősen megnőnie, szemben az összelapult oktaéderrel, ahol mind a négy ekvatoriális kötéstávolság nagyobb lesz.

Ugyanakkor néhány CuL_6^{2+} komplex esetén azonban a szobahőmérsékleten felvett röntgendiffrakciós szerkezetei nem mutatják a fent tárgyalt tetragonális torzulást. Ennek oka csak ugyanezen komplexek alacsony hőmérsékleten meghatározott röntgendiffrakciós szerkezete révén vált nyilvánvalóvá. Míg alacsony hőmérsékleten egyértelmű tetragonális torzulás detektálható, magasabb hőmérsékleten ez valamiért eltűnik. Erre az ún. dinamikus Jahn-Teller torzulás ad magyarázatot, mely szerint szobahőmérsékleten a komplex szerkezete három egymással ekvivalens tetragonálisan torzult szerkezet között oszcillál (ezekben mindig két másik ligandum helyezkedik el az axiális pozíciókban). Ez az oszcilláció szobahőmérsékleten elegendően gyors ahhoz, hogy a röntgendiffrakció során csak ezek átlagát, a torzulás mentes oktaédert lehet detektálni.

A korábbiakból kitűnt, hogy d^8 elektronkonfigurációjú oktaéderes komplexek esetén nem kell számolnunk a Jahn-Teller torzulással. Ugyanakkor számos kísérleti adat utal arra, hogy a d^8 fémionok elegendően nagy kristályteret kialakító ligandumokkal kölcsönhatásba kerülve a lépcsőzetes komplexképződés során oktaéderes $\rightarrow$ síknégyszetes geometria váltás történik, ami extrém Jahn-Teller torzulásként is értelmezhető. A d-pályák energia szintjei síknégyszetes komplexek esetén a 6. ábrán láthatóak. Eszerint az e_g pályák felhasadása igen jelentős, a $d_{x^2-y^2}$ és d_z pályák energia különbsége akár nagyobb is lehet, mint a spin párosítási energia, így a nagy kristálytér a d^8 ionoknál kis spinszámú, síknégyszetes komplexek kialakulását is előidézhetheti (16. ábra), sőt ilyen geometria szinte kizárólag a d^8 elektronkonfigurációjú 9 ionra (Co^+ , Rh^+ , Ir^+ , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Cu^{3+} , Ag^{3+} és Au^{3+}) jellemző.

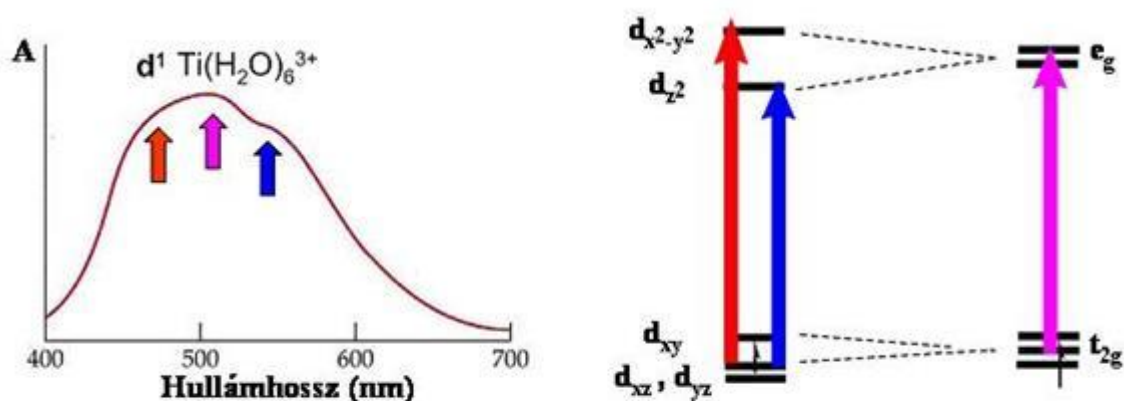
4.16. ábra - A d-pályák energiaszintjeinek változása oktaéderes $\rightarrow$ síknégyszetes geometria váltás során (a $d_{x^2-y^2}$ és d_z pályák energia szeparációja akár nagyobb is lehet, mint a spin párosítási energia, így a nagy kristálytér a d^8 ionoknál kis spinű, síknégyszetes komplexek kialakulását is előidézhetheti).



A teljesen általános definícióból következően a Jahn-Teller torzulás nem csak oktaédres, hanem számos egyéb geometriánál is előfordul. Tetraédres szimmetria esetén a t_{2g} pályák helyezkednek el a ligandumok közelében, így ezek stabilizációjakor várható jelentősebb torzulás, azaz az NS d^3 , d^4 , KS d^5 , d^6 , d^8 és d^9 elektronkonfigurációjú központi atommal képzett komplexeknél. A tetraédres szerkezet torzulása itt is megnyúlt ill. összelapult szerkezetet eredményez.

Végül említést kell tennünk arról is, hogy a Jahn-Teller torzulás nem korlátozódik az alapállapotra. Amennyiben elegendően nagy élettartamú a gerjesztett állapot, ennek Jahn-Teller torzulása is megvalósulhat. Jó példa erre a d^1 elektronkonfigurációjú $Ti(H_2O)_6^{3+}$ esete. Alapállapotban az egyetlen párosítatlan elektron a t_{2g} pályán foglal helyet, így nem várható detektálható mértékű torzulás. Ekkor a komplex látható színekében csak egyetlen átmenetet kellene detektálnunk (ld. még a 5.1.6 fejezetet), azonban a d-d sáv meglehetősen torzult, több átmenet megjelenésére utal (17. ábra).

4.17. ábra - A d^1 elektronkonfigurációjú $Ti(H_2O)_6^{3+}$ elektrongerjesztési spektruma, és az aszimmetrikus szerkezet magyarázata a Jahn-Teller torzulás segítségével.



Ennek magyarázata a gerjesztett állapotban megvalósuló Jahn-Teller torzulás, ui. a gerjesztett állapot $t_{2g}^0 e_g^1$ elektronkonfigurációjú, azaz a torzulás jelentős stabilizációt eredményez. Amennyiben a gerjesztett állapot élettartama elegendően hosszú, úgy megvalósulhat a torzulás. Ha ezután a gerjesztett elektron relaxálódik, majd

újra gerjesztődik (erre van lehetőség, hiszen a molekuláris rezgések jóval lassabbak, mint az elektronátmenetek), a közel azonos energiájú alapállapotból 2 különböző energiaszintre történhet a gerjesztés, azaz két, egymáshoz közeli sáv jelenik meg a spektrumon (17. ábra, piros és kék nyíl). Persze lesznek olyan komplexek is az oldatban, melyek nem torzulnak a gerjesztett állapot élettartama alatt. Ezek gerjesztésekor a t_{2g} és e_g pályák között valósul meg az elektronátmenet (17. ábra, lila nyíl), így a kísérleti színekép valójában három átmenet összegeként értelmezhető.

1.8. Gyakorló kérdések

1. Mennyi az oktaéderes és tetraéderes, kis- és nagyspinű Co(II) komplexek kristálytér stabilizációs energiája?
2. Milyen lehet a $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ komplex elektron- és geometriai szerkezete? Miért?
3. Milyen lehet a $\text{transz}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ komplex szerkezete?
4. Milyen lehet a négyzetes piramisos komplexek d-pályáinak energiadiagrammja. Indokolja az egyes pályák energiasorrendjét!
5. Hogyan értelmezhető a $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ komplex aszimmetrikus d-d sávja?

5. fejezet - Az átmenetifém komplexek elektronszerkezete II (kristálytér elmélet, többelektronos eset)

1. Kristálytér elmélet – többelektronos eset

A d-pályákon lévő elektronok közötti kölcsönhatások értelmezésénél (is) minden esetben három tényezőt kell figyelembe venni: **(i)** pálya-pálya kölcsönhatást, ami az egyes elektronok pályaimpulzus-momentumai között, **(ii)** spin-spin kölcsönhatást, ami az elektronok spinmomentumai között, végül a **(iii)** spin-pálya kölcsönhatást, ami az elektronok spin- és pályamomentumaihoz kapcsolódó mágneses momentumai között alakul ki. A 3d fémeknél **(i)** és **(ii)** kölcsönhatás jóval erősebb mint **(iii)**.

Fenti elektron-elektron kölcsönhatások miatt a d pályák már az izolált (pl. gázállapotú) fémionok d pályái sem degeneráltak, hanem a betöltöttségtől függően ún. termekre hasadnak fel. Ezért az egyelektronos (hidrogén-szerű) atomoknál megismert s,p,d,f pályák már nem alkalmasak az elektronszerkezet leírására, helyettük a termeket használjuk. A termék jellemzésére új kvantumszámok bevezetése szükséges: eredő mellékkvantumszám (az eredő pályaimpulzus-momentum kvantumszáma, jele L), eredő spinquantumszám (az eredő spinimpulzus-momentum kvantumszáma, jele S), valamint az eredő belsőkvantumszám (a teljes impulzusmomentum kvantumszáma, jele J). A 3d fémeknél (ahol a spin-pálya kölcsönhatás gyenge) az egyes elektronok spin- és pályaimpulzus-momentumai külön-külön összegződnek, majd a teljes impulzusmomentum e két mennyiség csatolásából adódik (azok vektori összege, $J = L + S$). Ezt Russel-Saunders, vagy LS-csatolásnak nevezzük. Két elektron esetén az LS csatolási séma szerint az eredő mellékkvantumszámot (L) lehetséges (nemnegatív egész) értékeit az egyes elektronok mellékvantumszámai alapján adhatjuk meg

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|.$$

Az L kvantumszám megadja a pályaimpulzus-momentum nagyságát, ami $2L+1$ számú orientációt vehet fel. A különböző orientációk az ML kvantumszámokkal jellemezhetőek ($ML = L, L-1, L-2, \dots, -L$).

Hasonlóan kell eljárunk az eredő spinquantumszám lehetséges (nemnegatív egész) értékeinek megadásakor is :

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|.$$

Az S kvantumszám megadja a spinimpulzus-momentum nagyságát, ami $2S+1$ számú orientációt vehet fel. A különböző orientációk most az MS kvantumszámokkal jellemezhetőek: $MS = S, S-1, S-2, \dots, -S$.

Végül az eredő belsőkvantumszám lehetséges értékei $J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$ szerint adhatóak meg.

Az egyes lehetséges L és S értékek egy-egy termet (ún. LS-term) definiálnak, melyek jelölése $^{2S+1}X_L$, ahol X = S (ha $L = 0$), P (ha $L = 1$), D (ha $L = 2$), F (ha $L = 3$), G (ha $L = 4$), H (ha $L = 5$), I (ha $L = 6$) és $2S+1 =$ multiplicitás. Az egyes termek jórészt továbbra is degeneráltak maradnak, s degeneráltságuk foka = $(2L+1)(2S+1)$.

Ezen ismeretek birtokában vizsgáljuk meg, hogy milyen termek alakulnak ki a $3d^2$ elektronkonfigurációjú gázállapotú fémion esetén. A 1. táblázat azt mutatja be, hogy hányféleképpen lehetséges két elektron elhelyezni az öt d-pályán (10 lehetséges pozíció).

5.1. táblázat - A d^2 elektronkonfiguráció lehetséges mikroállapotai* (a különböző betűtípusok különböző termeket jelentenek ($3F_4, 1D_2, 3P_2, 1S_0, 1G_4$)).

	$M_S=1$	$M_S=0$	$M_S=-1$
$M_L = 4$		$(2^+, 2^-)$	

Az átmenetifém komplexek
elektronszerkezete II (kristálytér
elmélet, többelektronos eset)

	$M_S=1$	$M_S=0$	$M_S=-1$
$M_L = 3$	$(2^+, 1^+)$	$(2^+, 1^-), (2^-, 1^+), (2^-, 1^-)$	
$M_L = 2$	$(2^+, 0^+)$	$(2^+, 0^-), (1^+, 1^-), (2^-, 0^-)$	
$M_L = 1$	$(1^+, 0^+), (2^+, -1^+)$	$(2^+, -1^-), (1^+, 0^-), (1^-, 0^-), (2^-, -1^-)$ $(2^+, -1^+)$	
$M_L = 0$	$(1^+, -1^+), (2^+, -2^+)$	$(2^+, -2^-), (1^+, -1^-), (1^-, -1^-), (2^-, -2^-)$ $(1^-, -1^+), (-1^+, 0^+)$	
$M_L = -1$	$(-1^+, 0^+), (-2^+, 1^+)$	$(-2^+, 1^-), (-1^+, 0^-), (-1^-, 0^-), (-2^-, 1^-)$ $(-2^-, 1^+)$	
$M_L = -2$	$(-2^+, 0^+)$	$(-2^+, 0^-), (-1^+, -1^-), (-2^-, 0^-)$	
$M_L = -3$	$(-2^+, -1^+)$	$(-2^+, -1^-), (-2^-, -1^-), (-2^-, -1^+)$	
$M_L = -4$	$(-2^+, -2^+)$		

* pl: $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \downarrow & \downarrow & \downarrow & \uparrow \\ \hline \end{array} = (2^+, -1^-)$

Az elektronok spinje lehet $+1/2$ ($^+$) vagy $-1/2$ ($-$), 1 értékük pedig 2, 1, 0, -1 és -2 lehet. Összesen $N = n!/[e! * (n-e)!] = 10!/(2! * 8!) = 45$ darab különböző elektron elrendeződés (mikroállapot) lehetséges (a két elektron megkülönböztethetetlen). Könnyen belátható, hogy az elektron-elektron kölcsönhatások miatt ezek a mikroállapotok nem azonos energiájúak, gondoljunk csak pl. a $(1^+, -1^+)$ és a $(0^+, 0^-)$ mikroállapotokra. Hogy pontosan hány különböző energiaállapot létezik, azt ezen mikroállapotok termékeibe rendezésével tudjuk meghatározni. Az eljárás egyszerű, mindig a legnagyobb M_L értékű mikroállapotot kell megkeresni, majd megállapítani, hogy ehhez hány különböző M_S érték tartozik. Mivel tudjuk, hogy $M_L = L, L-1, L-2, \dots, -L$ és $M_S = S, S-1, S-2, \dots, -S$, könnyen megállapíthatjuk, hogy ehhez a termhez (^{2S+1}L) hány mikroállapot tartozik, melyeket a következőekben már nem vesszünk figyelembe. Ezután újra kezdjük az egész eljárást, addig míg minden mikroállapotot figyelembe nem vettünk. Így a d^2 elektronkonfiguráció 45 lehetséges mikroállapota 5 termhez rendelhető (melyeket a 3. táblázatban különböző színekkel jelöltünk). Ez az öt term a következő: $^3F_4, ^1D_2, ^3P_2, ^1G_4$ és 1S_0 . A termek tehát azonos energiájú, különböző elrendeződésű mikroállapotok összességei.

Mindig a legnagyobb multiplicitású term az alapterm (ill. ha több ilyen van akkor ezek közül a legnagyobb L értékű). A d^2 esetben tehát a 3F_4 a legalacsonyabb energiájú LS-term. A párosítatlan elektronok számának növekedésével gyorsan nő a kialakuló LS-termek száma:

$d^1, d^9 \rightarrow ^2D$

$d^2, d^8 \rightarrow ^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$

$d^3, d^7 \rightarrow ^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, 2^2D, ^2P$

$d^4, d^6 \rightarrow ^5D, ^3H, ^3G, 2^3F, ^3D, 2^3P, ^1I, 2^1G, ^1F, 2^1D, 2^1S$

$d^5 \rightarrow ^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, 2^2G, 2^2F, 3^2D, ^2I, ^2S$

1.1. A d-pályán több elektront tartalmazó fémionok kölcsönhatása a kristálytérrel

Az előzőekben láttuk, hogy az elektron-elektron kölcsönhatások miatt a fémionok d-pályái már gázállapotban sem degeneráltak, hanem a betöltöttségtől függően ún. LS termekre hasadnak fel. A ligandumok alkotta kristálytérrel kölcsönhatásba kerülve a fémion eredeti energiaállapotai (az LS-termek) a kristálytér

Az átmenetifém komplexek
elektronszerkezete II (kristálytér
elmélet, többelektronos eset)

szimmetriájától függő mértékben tovább hasadnak. Csoportelméleti számítások alapján lehetőség nyílik a felhasadt ún. kristálytér termék ($^{25+1}\Gamma$) számának, elfajultságának stb. megállapítására (2. és 3. táblázat), de azok energia sorrendjének meghatározására nem ad lehetőséget. Ehhez ún. perturbációs vagy egyéb közelítő kvantummechanikai számításokat kell alkalmazni (nem tárgyaljuk).

5.2. táblázat - Az LS-termek gyenge, oktaéderes kristálytérben történő felhasadásából kialakuló kristálytér termék (a spinmultiplicitás a felhasadás során nem változik)

L	LS-term	Kristálytér-term
0	S	A_{1g}
1	P	T_{1g}
2	D	$E_g + T_{2g}$
3	F	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
4	G	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
5	H	$E_g + 2T_{1g} + T_{2g}$
6	I	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + 2T_{2g}$

5.3. táblázat - A különböző betöltöttségű kristálytér-pályák energianívóinak felhasadása az elektron-elektron kölcsönhatás következtében

Elektronkonfiguráció	Degeneráció foka	Erős konfiguráció	Termék	Erős konfiguráció	Elektronkonfiguráció
d^1	4	e_g	2E_g	$(t_{2g})^6(e_g)^3$	d^9
	6	t_{2g}	$^2T_{2g}$	$(t_{2g})^5(e_g)^4$	
d^2	6	$(e_g)^2$	$^1A_{1g} + ^3A_{2g} + ^1E_g$	$(t_{2g})^6(e_g)^2$	d^8
	24	$(t_{2g})^1(e_g)^1$	$^1T_{1g} + ^3T_{1g} + ^1T_{2g} + ^3T_{2g}$	$(t_{2g})^5(e_g)^3$	
	15	$(t_{2g})^2$	$^1A_{1g} + ^1E_g + ^3T_{1g} + ^1T_{2g}$	$(t_{2g})^4(e_g)^4$	
d^3	4	$(e_g)^3$	2E_g	$(t_{2g})^6(e_g)^1$	d^7
	36	$(t_{2g})^1(e_g)^2$	$2^2T_{1g} + ^4T_{1g} + 2^2T_{2g}$	$(t_{2g})^5(e_g)^2$	
	60	$(t_{2g})^2(e_g)^1$	$^2A_{1g} + ^2A_{2g} + 2^2E_g + 2^2T_{1g} + ^4T_{1g} + 2^2T_{2g} + ^4T_{2g}$	$(t_{2g})^4(e_g)^3$	
	20	$(t_{2g})^3$	$^4A_{2g} + ^2E_g + ^2T_{1g} + ^2T_{2g}$	$(t_{2g})^3(e_g)^4$	
d^4	1	$(e_g)^4$	$^1A_{1g}$	$(t_{2g})^6$	d^6
	24	$(t_{2g})^1(e_g)^3$	$^1T_{1g} + ^3T_{1g} + ^1T_{2g} + ^3T_{2g}$	$(t_{2g})^5(e_g)^1$	
	90	$(t_{2g})^2(e_g)^2$	$2^1A_{1g} + ^1A_{2g} + ^3A_{2g} + 3^1E_g + ^3E_g + ^1T_{1g} + 3^3T_{1g} + 3^1T_{2g} + 2^3T_{2g} + ^5T_{2g}$	$(t_{2g})^4(e_g)^2$	
	80	$(t_{2g})^3(e_g)^1$	$^1A_{1g} + ^3A_{1g} + ^1A_{2g} + ^3A_{2g} + ^1E_g + 2^3E_g + ^5E_g + 2^1T_{1g} + 2^3T_{1g} + 2^1T_{2g} + 2^3T_{2g}$	$(t_{2g})^3(e_g)^3$	
	15	$(t_{2g})^4$	$^1A_{1g} + ^1E_g + ^3T_{1g} + ^1T_{2g}$	$(t_{2g})^2(e_g)^4$	
d^5	6	$(t_{2g})^1(e_g)^4$	$^2T_{2g}$	$(t_{2g})^5$	d^5
	60	$(t_{2g})^2(e_g)^3$	$^2A_{1g} + ^2A_{2g} + 2^2E_g + 2^2T_{1g} + ^4T_{1g} + 2^2T_{2g} + ^4T_{2g}$	$(t_{2g})^4(e_g)^1$	

Az átmenetifém komplexek
elektronszerkezete II (kristálytér
elmélet, többelektronos eset)

Elektronkonfiguráció	Degeneráció foka	Erős konfiguráció	Termek	Erős konfiguráció	Elektronkonfiguráció
			T_{2g}		
	120	$(t_{2g})^3(e_g)^2$	$2^2A_{1g} + 4^4A_{1g} + 6^6A_{1g} + 2^2A_{2g} + 4^4A_{2g} + 3^2E_g + 2^4E_g + 4^2T_{1g} + 4^4T_{1g} + 4^2T_{2g} + 4^4T_{2g}$	$(t_{2g})^3(e_g)^2$	
	60	$(t_{2g})^4(e_g)^1$	$2^2A_{1g} + 2^2A_{2g} + 2^2E_g + 2^2T_{1g} + 4^4T_{1g} + 2^2T_{2g} + 4^4T_{2g}$	$(t_{2g})^2(e_g)^3$	
	6	$(t_{2g})^5$	2^2T_{2g}	$(t_{2g})^1(e_g)^4$	

A termék és a kristálytér kölcsönhatásának kvalitatív tárgyalása a kristálytér felhasadási paraméter (Δ), a spin-pálya csatolási energia (SPE), valamint az LS-termek alap és első gerjesztett állapotai közötti energiakülönbség (EGE) összehasonlítása alapján lehetséges. Ezek nagysága alapján három esetet különböztetünk meg:

(i) $\Delta < \text{SPE} < \text{EGE} \rightarrow$ igen gyenge terű eset (az f-mező ionjaira jellemző, itt nem tárgyaljuk)

(ii) $\text{SPE} < \Delta < \text{EGE} \rightarrow$ gyenge terű eset

(iii) $\text{SPE} < \text{EGE} < \Delta \rightarrow$ erősterű eset.

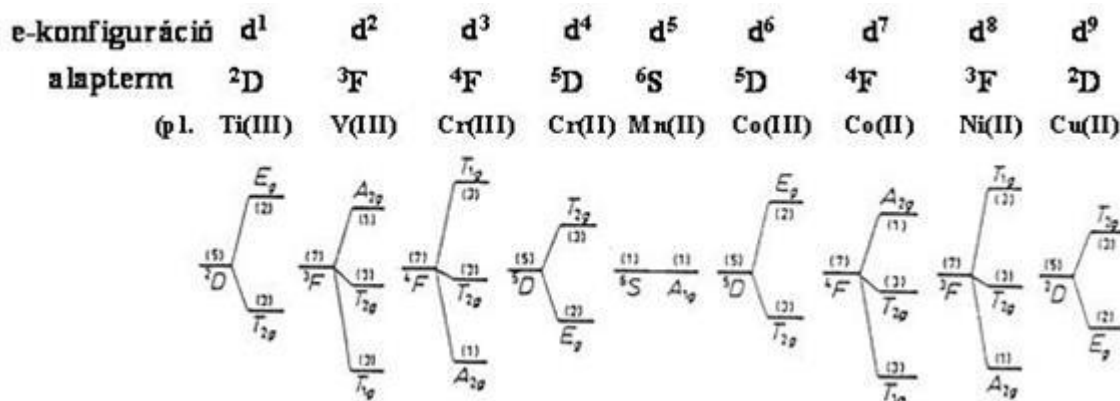
A gyenge terű esetben (nagy spinszámú komplexek) a már megismert LS-termek felhasadását vizsgáljuk a kristálytér hatására ($d^n \rightarrow {}^{2S+1}L \rightarrow {}^{2S+1}\Gamma$).

Az erős terű esetben (kis spinszámú komplexek), minthogy $\Delta > \text{EGE}$, az L és S eredő kvantumszámok érvényüket veszítik. Először elektronok beépülését vizsgáljuk a ligandumtér szimmetriája által meghatározott alhéjakra, ún. kristálytér pályákra (pl. e_g vagy t_{2g} , melyek torzult atomi s, p, d, f pályáknak tekinthetők), amelyek betöltöttségük szerint különböző energiaszinteket eredményeznek. Majd a különböző energiájú állapotok (szintek) és az elektronok közötti (az atomi pályákhoz hasonló) kölcsönhatások miatti felhasadásából keletkező termeket vizsgáljuk ($d^{(p+q)} \rightarrow (t_{2g})^p(e_g)^q \Rightarrow {}^{2S+1}\Gamma$).

1.2. Gyenge terű közelítés

Az LS-termek felhasadása gyenge kristálytérben táblázatokból nyerhető (2. táblázat) csoportelméleti megfontolások alapján. A felhasadás során a multiplicitás nem változik. Mint ahogy azt már említettük, a kristálytér termék (${}^{2S+1}\Gamma$) energia sorrendje csak perturbációs vagy egyéb közelítő kvantummechanikai számításokból nyerhető, melyek eredményei kézikönyvekből táblázatosan hozzáférhetőek. Jelen jegyzetben csak az alap LS-termek gyenge, oktaéderes kristálytérben bekövetkező felhasadását tárgyaljuk (1. ábra), amit azonban hasznosíthatunk a nagyobb energiájú LS-termek felhasadásának vizsgálatakor is.

5.1. ábra - A 3d fémionok alap LS-termjei, és azok felhasadása gyenge, oktaéderes kristálytérben (zárójelben a degeneráció foka)

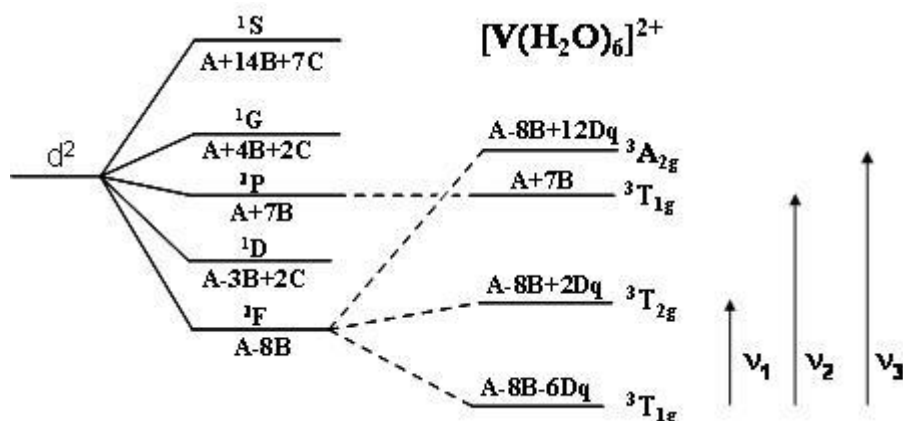


A 1. ábra alapján megállapítható, hogy a d^n és d^{5-n} ($n < 5$) esetekben (pl. d^2 és d^7) azonos az L-alapterm, azonos kristálytér-termek alakulnak ki, és azok energiasorrendje is azonos, amit d^0 és d^5 elektronszerkezetek hasonlósága eredményez. Hasonlóképpen a d^n és d^{10-n} ($n < 5$) esetekben (pl. d^2 és d^8) ill. a d^n és d^{5-n} ($n < 5$) esetekben is azonos az L-alapterm (a multiplicitás különböző), azonos kristálytér-termek alakulnak ki, azok energiasorrendje azonban fordított. Ez utóbbira az ún. lyukelektron analógia adhat egyszerű magyarázatot, pl. a d^0 alhéjra helyezett két elektron, ill. a d^{10} alhéjról elvett két elektron épp ellentétes hatást eredményez. Mindezek alapján, csak az 1D , 3F és 6S termek felhasadását kell megjegyeznünk, a többi eset kikövetkeztethető. Megjegyezzük továbbá, hogy többelektronos esetben is érvényes az a szabály, hogy az oktaéderes és tetraéderes kristálytér épp fordított energia sorrendű felhasadást eredményez.

A d^2 , d^3 , d^7 , d^8 elektronkonfigurációk esetén, már csak az alaptermek felhasadása alapján is egynél több elektronátmenettel lehet számolnunk. Azonban valójában (a d^1 és d^9 kivételével) minden más esetben nagyobb energiájú kristálytér-termek is részt vesznek az elektronátmenetekben.

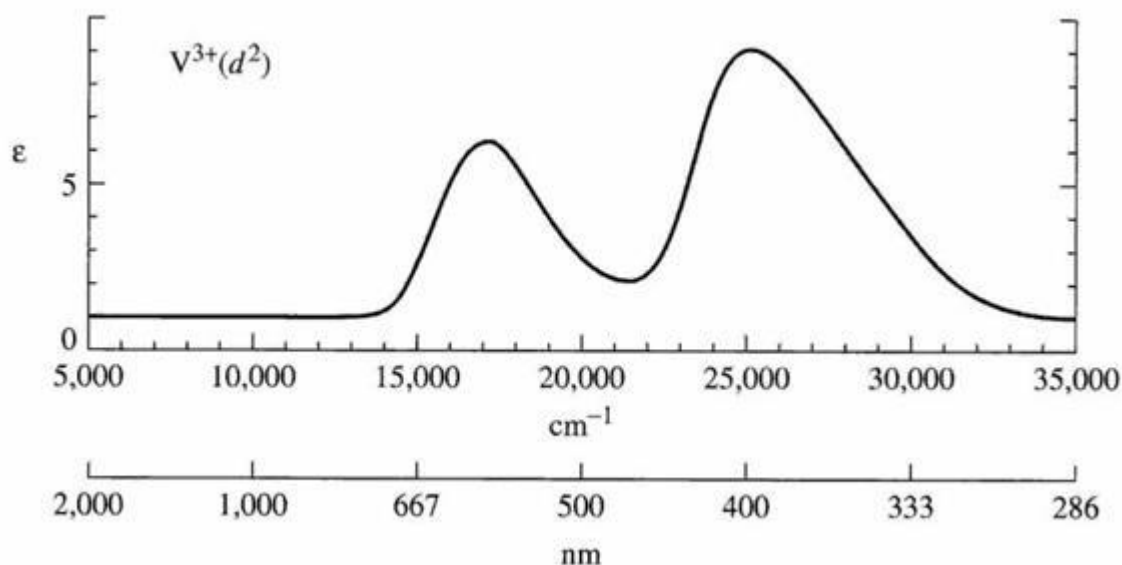
Jó példa erre a d^2 elektronkonfiguráció, amelynek LS-termjeit, valamint azok felhasadását gyenge, oktaéderes kristálytérben a 2. ábra mutatja be. Mivel az elektronátmenetekre korábban megismert kiválasztási szabályok itt is érvényesek, azokban csak az alap kristálytér-term multiplicitásával megegyező magasabb energiájú termek játszanak szerepet. Így az oktaéderes d^2 ionok komplexei esetén 3 elektronátmenet várható (ν_1 , ν_2 , ν_3 , 2. ábra).

5.2. ábra - A $3d^2$ fémionok LS-termjei, az elektronátmenetekben érintett termek felhasadása gyenge, oktaéderes kristálytérben, valamint az egyes termeknek a Racah paraméterek és Dq segítségével megadott energiái



Legtöbbször azonban csak 2 átmenet észlelhető, minthogy a legnagyobb energiájú átmenetet elfedik a jóval intenzívebb ún. töltésátviteli sávok (ld. pl. a $[V(H_2O)_6]^{3+}$ komplex elektrongerjesztési szinképét a 3. ábrán).

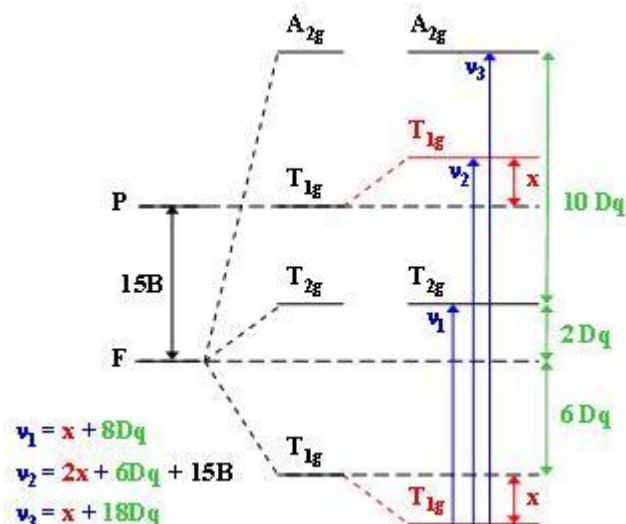
5.3. ábra - A $[V(H_2O)_6]^{3+}$ komplex elektrongerjesztési spektruma



Az LS-termek energiái megadhatóak az ún. Racah-paraméterekkel (2. ábra), melyek az elektron-elektron taszításra jellemzőek. Az A, B és C értékek számíthatók is, de inkább az emissziós színeképekből nyert empirikus paraméterek (utóbbi esetén csak B és C határozható meg). A gázállapotú fémionra meghatározott B érték (B_{ion}) mindig nagyobb, mint a fémkomplexhez tartozó érték (B_{komp}), ui. az elektronok radiális eloszlása megváltozik a komplexképződés hatására, az elektronfelhő kiterjed, ami a (részleges) kovalens kölcsönhatásra következménye. A komplexre jellemző Racah-paramétereket az elektrongerjesztési spektrum alapján számíthatjuk. A 3. ábra alapján megállapítható, hogy a $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ komplex két kisebb energiánál bekövetkező átmenetének a $\nu_1 = 17800 \text{ cm}^{-1}$ és a $\nu_2 = 25700 \text{ cm}^{-1}$ -nél maximumot mutató sávok felelnek meg. A 2. ábra adatainak megfelelően $1/10 \Delta_o = Dq = \nu_1 / 8 = 2225 \text{ cm}^{-1}$. Amiből $B_{\text{komp}} = (\nu_2 - 6 \cdot 2225 \text{ cm}^{-1}) / 15 = 823 \text{ cm}^{-1}$. A gázállapotú fémion esetén ez az érték $B_{\text{ion}} = 861 \text{ cm}^{-1}$, azaz $b = B_{\text{komp}} / B_{\text{ion}} = 0,956$. A $b = B_{\text{komp}} / B_{\text{ion}}$ értékek alapján felállítható a ligandumok ún. nefelauxetikus sora: $\text{F}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3 > \text{en} > \text{Cl}^- > \text{CN}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{S}^{2-}$, amely sorrendben a kovalencia mértéke folyamatosan nő. Minthogy b értéke 0 és 1 között változhat, a $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ komplexre meghatározott $b = B_{\text{komp}} / B_{\text{ion}} = 0,956$ érték csekély mértékű kovalenciára utal. A 2. ábra adatai alapján meghatározható továbbá ν_3 értéke is, annak ellenére, hogy ezt az átmenetet elfedik a jóval intenzívebb ún. töltésátviteli sávok: $\nu_3 = 18 \cdot Dq = 40050 \text{ cm}^{-1}$.

Azonban a fent vázolt számolás csak közelítő érvényű, minthogy a 2. ábrán a kristálytér-termek energiáit leíró egyenletek is azok. A valóságban az azonos szimmetriájú és multiplicitású kristálytér-termek között taszító kölcsönhatások lépnek fel (kvantum keveredés), melynek következtében e termek energiaszintjei nem lineáris függvényei a kristálytér felhasadási paraméternek (mint ahogy azt a 2. ábra sugallja). Mindhárom elektronátmenet ismeretében B és Dq könnyen számítható (4. ábra).

5.4. ábra - A $3d^2$ fémionok elektronátmenetekben érintett termjeinek felhasadása gyenge, oktaéderes kristálytérben, a term kölcsönhatások figyelembe vételével (az ábra érvényes az O_h d^7 , valamint a T_d d^3 és d^8 ionokra is!)



Ha azonban csak két átmenet ismert (mint pl. $[V(H_2O)_6]^{3+}$), a termkölsönhatások figyelembevétele fenti módszert jelentősen bonyolítja. Ekkor ún. perturbációs számítások elvégzése szükséges, melyek eredménye az oktaédes d^2 és d^7 valamint tetraédes d^3 és d^8 konfigurációra:

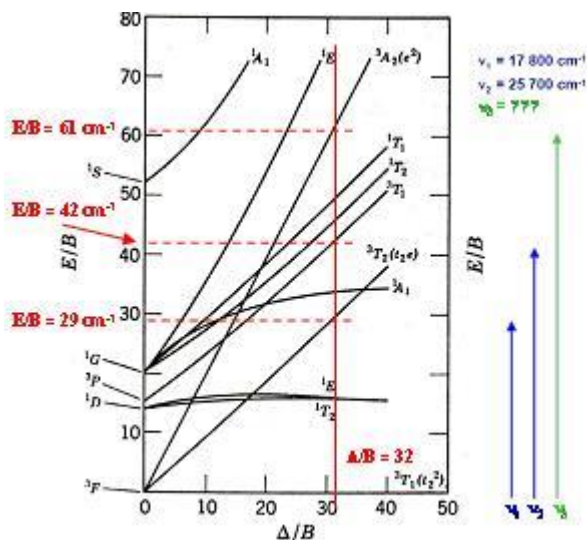
$$v_1 = 1/2 \cdot (10Dq - 15B + (225B^2 + 180BDq + 100Dq^2)^{1/2})$$

$$v_2 = (225B^2 + 180BDq + 100Dq^2)^{1/2}$$

$$v_3 = 1/2 \cdot (30Dq - 15B + (225B^2 + 180BDq + 100Dq^2)^{1/2})$$

Ezen egyenletek felhasználásával $Dq = 1910 \text{ cm}^{-1}$, $B = 613 \text{ cm}^{-1}$ és $n_3 = 36902 \text{ cm}^{-1}$ adódik, ami jól mutatja a fentebbi számítás közelítő jellegét. Az ilyen esetekben, a legfontosabb kristálytér paraméterek (Dq vagy Δ , ill. B) meghatározására célravezetőbb lehet az ún. Tanabe-Sugano diagramok (5. ábra) használata.

5.5. ábra - A d^2 elektronkonfiguráció oktaédes komplexeinek Tanabe-Sugano diagrammja



A Tanabe-Sugano diagramok egy adott elektronkonfigurációjú fémkomplex kristálytér-termjeinek energiáit adják meg (grafikus formában) a kristálytér felhasadási paraméter (Dq vagy Δ) függvényében, valamint a termkölsönhatások figyelembevételével.

A Tanabe-Sugano diagramok x-tengelyén Dq/B vagy Δ/B szerepel, az y-tengely E/B . Ebben a formában a diagramok teljesen általánosak, az összes lehetséges komplex értékei kiolvashatóak belőlük. Fontos megjegyezni, hogy ezeken a diagramokon az alap kristálytér-term energiája minden Δ/B értéknél zérus (az x-

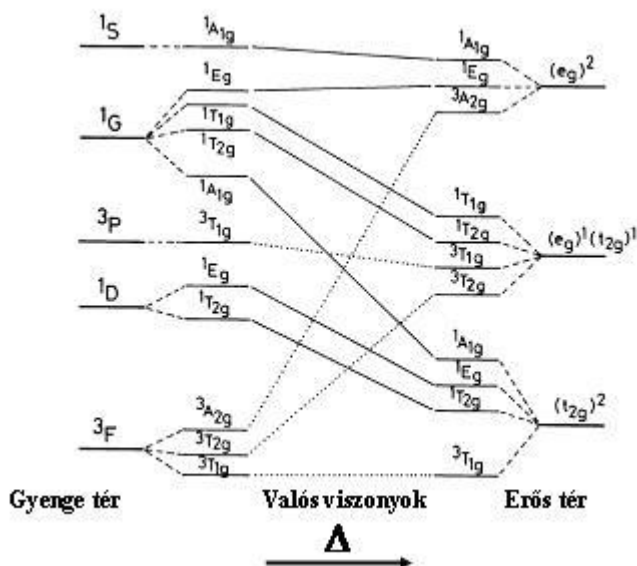
tengely mentén található), minden további görbe egy-egy gerjesztett állapot (kristálytér-term) energiáját adja meg.

A diagramok használata egyszerű. Elsőként meg kell határoznunk, hogy a vizsgált komplexhez milyen Δ/B érték tartozik. Ehhez az x-tengely mentén haladva megkeressük azt a pontot, amelynél a két alacsonyabb energiájú átmenet aránya megfelel a kísérleti n_2/n_1 aránynak. A $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ komplex esetén ez $\Delta/B = 32$ -nél teljesül (5. ábra). Ezután $\Delta/B = 32$ -nél le kell olvasnunk az alaptermmel megegyező multiplicitású, nagyobb energiájú termékhez tartozó E/B értékeket (5. ábra). Ha ezt megtettük, minden adat rendelkezésünkre áll a paraméterek kiszámításához ($B = 613 \text{ cm}^{-1}$ ($\beta = 0,71$), $\Delta = 19617 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 37332 \text{ cm}^{-1}$). Ezeket összehasonlítva a korábban számolt értékekkel megállapítható, hogy a Tanabe-Sugano diagramokból gyorsan és pontosan nyerhetjük a szükséges kristálytér paramétereket (az eltérés döntően a grafikai leolvasás hibájából ered).

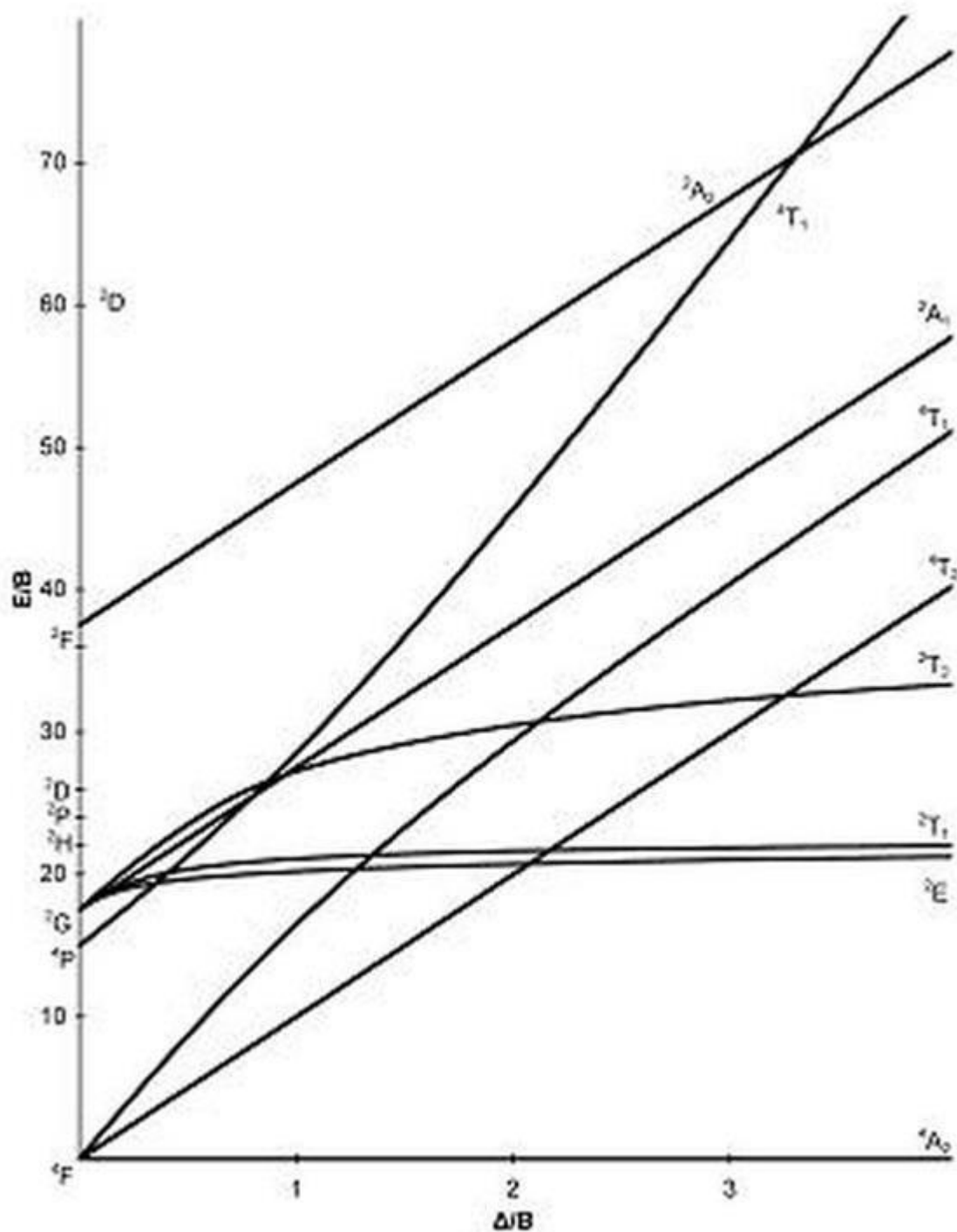
1.3. Erős terű közelítés

Erős terű, oktaéderes kristálytérben elsőként az elektronoknak a szimmetria által meghatározott alhéjakra ún. kristálytér pályákra (e_g és t_{2g}) történő beépülését vizsgáljuk, melyek betöltöttségük szerint különböző energianívókat alakítanak ki. Tekintsünk az egyszerűség kedvéért most is a d^2 elektronkonfigurációt. Ekkor a kristálytér-pályáknak három különböző betöltöttsége lehetséges: $(t_{2g})^2(e_g)^0$, $(t_{2g})^1(e_g)^1$ és $(t_{2g})^0(e_g)^2$, melyek nyilvánvalóan különböző energiájúak. A következő lépésben ezen nívóknak az elektron-elektron kölcsönhatás miatti felhasadásából létrejövő kristálytér-termeket határozzuk meg. Ezt a csoportelméleti megfontolások alapján felállított táblázatok (3. táblázat) segítségével tehetjük meg. Mint az a 5. ábra és 3. táblázat összehasonlításából is látszik, a gyenge ill. erős kristálytérben létrejött kristálytér-termek száma és minősége azonos. Azonban ezek energia sorrendje (ami most is sorrendje csak perturbációs vagy egyéb közelítő kvantummechanikai számításokból nyerhető) jelentősen eltérhet. Jól mutatja ezt d^2 elektronkonfiguráció gyenge ill. erős terű közelítés alapján nyerhető felhasadási sémáját összehasonlító 6. ábra is.

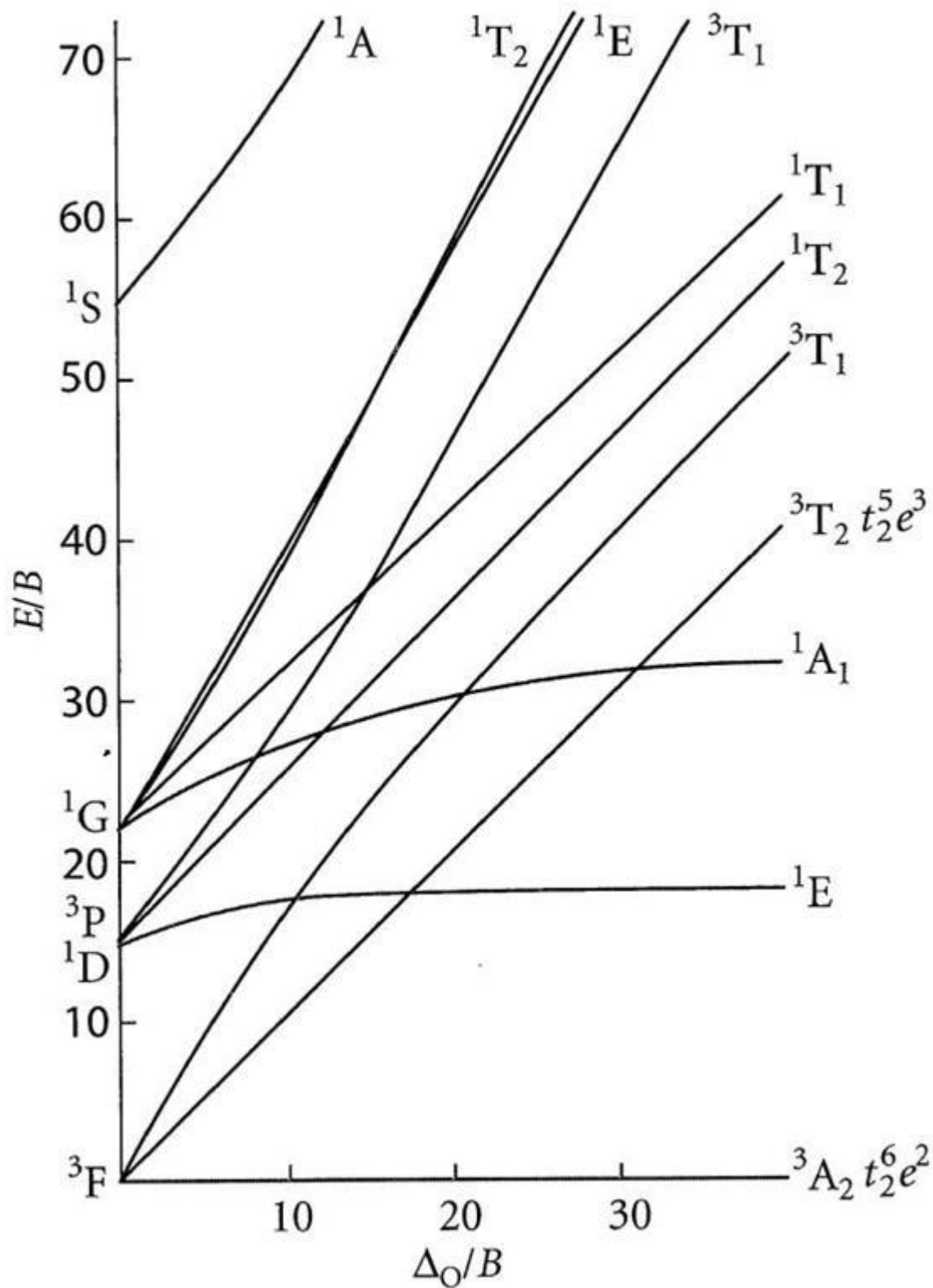
5.6. ábra - A d^2 elektronkonfiguráció gyenge ill. erős terű közelítés alapján nyerhető felhasadási sémájának összehasonlító (sematikus) ábrája oktaéderes szimmetria esetén



A kétféle közelítésből létrejövő kristálytér-termek egymáshoz rendelésére vonatkozó szabály: az azonos betöltöttségű szintből létrejövő nívók nem válhatnak azonos energiájúvá (a szintek nem metszhetik egymást). A 6. ábra alapján érthetővé válik az is, hogy $^3A_2 \leftarrow ^3T_1$ gerjesztéshez miért is szükséges olyan nagy energia (ez valójában az UV tartományban jelentkezik, ahol elfedik a jóval intenzívebb töltésátviteli sávok). A magyarázat az, hogy itt $(t_{2g})^0(e_g)^2 \leftarrow (t_{2g})^2(e_g)^0$ átmenet valósul meg, azaz két elektron egyidejű gerjesztése történik, ami nyilván nagyobb energiát kíván. Ugyanakkor az is nyilvánvaló, hogy d^2 esetben a kétféle közelítés nem eredményez lényegi különbséget, mindkét esetben ugyan az az alapterm, a kristálytér-termek energiája monoton módon változik Δ értékével (6. ábra).



7. Az alábbi, a d^8 ionokra vonatkozó Tanabe-Sugano diagram segítségével állapítsa meg B és D értékét valamint a további átmenet(ek) energiá(it)ját, ha a $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ komplex két alacsonyabb energiájú átmenete $n_1 = 21550 \text{ cm}^{-1}$ és $n_2 = 28500 \text{ cm}^{-1}$.

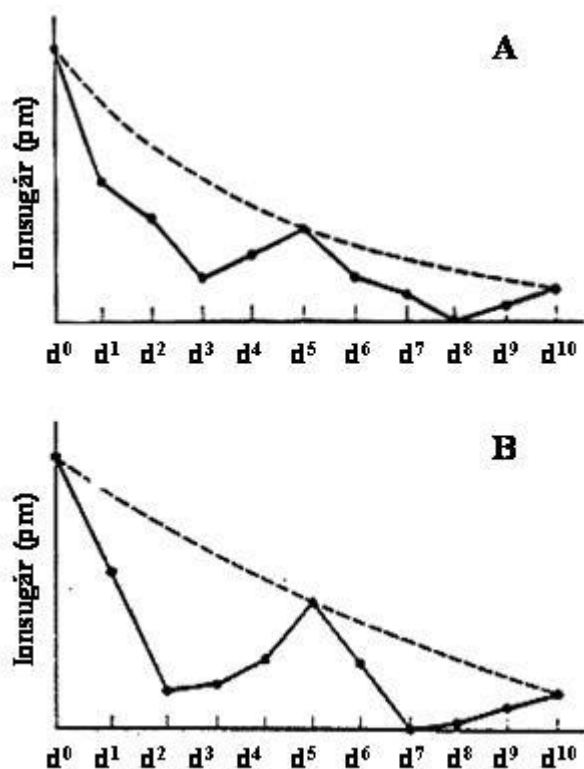


6. fejezet - A kristálytér hatása a fizikai/kémiai paraméterekre, a ligandumtér elmélet (MO módszer)

1. Az átmenetifém komplexek fizikai, termodinamikai és kinetikai sajátságainak értelmezése a kristálytér elmélet segítségével

A kristálytér elmélet gyors elterjedése, s máig tartó népszerűsége arra vezethető vissza, hogy használatával az átmenetifém komplexek számos alapvető sajátsága könnyen értelmezhető. Ilyen pl. a 3d fémek 2+/3+ ionjainak sugara, ami a d-elektronok számának függvényében kettős minimumot mutat (1. ábra).

6.1. ábra - A 3d fémionok ionsugarainak változása nagy spinszámú oktaéderes (A) és tetraéderes (B) környezetben.

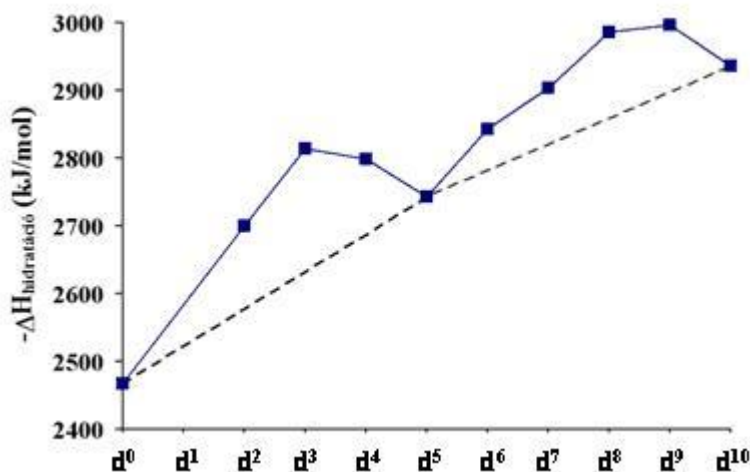


A szaggatott vonalak az ionsugaraknak az egyre növekvő effektív magtöltés miatti monoton csökkenését mutatják abban a feltételezett esetben, mikor eltekintünk a kristálytér kialakulásától. A ténylegesen meghatározott ionsugarak eltérése a szaggatott vonalaktól a kristálytér hatásával magyarázható. Azonban ahhoz, hogy az ábrát értelmezni tudjuk, előbb át kell tekintenünk az ionsugár meghatározás módját. A röntgendiffrakció segítségével csak a mag-mag távolságot tudjuk meghatározni. Ha valamely ligandum két különböző fémionnal alkotott komplexében eltérő mag-mag távolságot határoznak meg, és feltételezzük a legszorosabb illeszkedést, valamint hogy a ligandum a két komplexben azonos méretű, akkor ez csak a két fémion eltérő sugarával magyarázható. Az 1.A ábra alapján a nagy spinszámú, oktaéderes d¹, d² és d³ elektronkonfigurációjú fémionok ionsugara egyre kisebb. A t_{2g} alhéjra belépő három elektron nem mutat elektronsűrűséget a ligandumok irányába, így azok egyre nagyobb magtöltést érezve egyre közelebb kerülnek a fémionhoz. Ugyanakkor a NS d⁴ és d⁵ esetben az elektronok a ligandumok irányába mutató e_g alhéjra lépnek be, ezáltal a magtöltés leárnýékolódik, ráadásul ezek az elektronok taszítják a ligandumokat, így megnő a fémion-

ligandum távolság. A d^6 - d^{10} esetén teljesen analóg módon magyarázható a minimum görbe. Nagy spinszámú tetraéderes geometria (1.B ábra) esetén az eltérő felhasadás valamelyest eltérő görbét eredményez. Az első két elektron a ligandumoktól távolabb lévő e alhéjra lép be, így ezek nem képesek teljes mértékben leárnyékolni a megnövekedett magtöltést, ezért csökken a fémion-ligandum távolság, majd a következő három elektron a ligandumok irányába mutató t_2 alhéjra kerül, aminek következtében nő a fémion-ligandum távolság. A d^6 - d^{10} konfigurációknál megint a d^0 - d^5 esettel analóg módon magyarázható a minimum görbe.

Az előbbiekhöz nagyon hasonlóan lehet értelmezni pl. a 3d fémek +2 töltésű fémionok oktaéderes akva komplexeinek képződéséhez rendelhető hidratációs entalpiáját is (2. ábra).

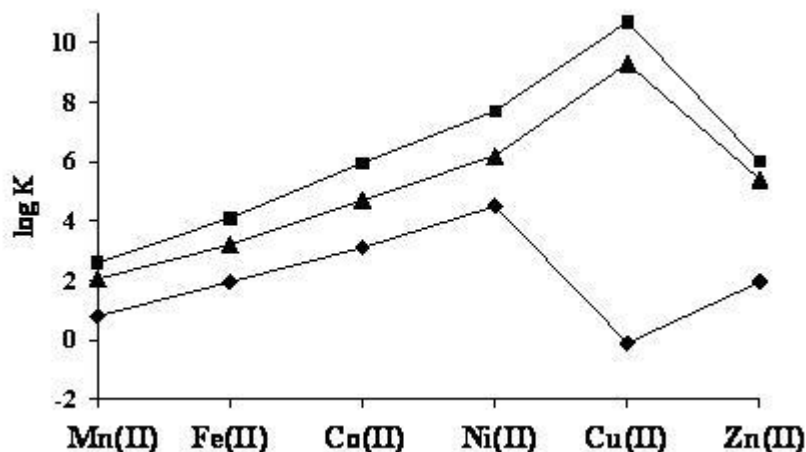
6.2. ábra - A 3d M(II) fémionok $M^{2+}(g) + \text{főlös } H_2O = [M(H_2O)_6]^{2+}$ reakcióra vonatkozó hidratációs entalpiái



A szaggatott vonal itt is a kristálytér kialakulásától eltekintő, csak a növekvő effektív magtöltést figyelembe vevő elméleti értékek változását mutatja. Ehhez viszonyítva a d^1 , d^2 és d^3 elektronkonfigurációjú fémionok akva komplexei (már ahol van +2-es oxidációs állapot) egyre negatívabb képződési entalpiájúak, ui. a t_{2g} alhéjra belépő három elektron nem eredményez elektronsűrűséget a ligandumok irányába, így a koordinálódó vízmolekulák egyre nagyobb magtöltést érezve egyre erősebb kölcsönhatást alakítanak ki a fémionnal, s ez egyre negatívabb képződési entalpiát eredményez. Ugyanakkor a d^4 és d^5 esetekben az elektronok a ligandumok irányába mutató eg alhéjra lépnek be, ezáltal a növekvő magtöltés leárnyékolódik, ráadásul ezek az elektronok taszítják a ligandumokat, csökken a fémion és a ligandumok közötti kölcsönhatás erőssége, így a képződési entalpia is kevésbé negatív. A d^6 - d^{10} elektronkonfigurációknál teljesen analóg módon magyarázható a maximum görbe. Azonban itt a d^9 elektronkonfiguráció (Cu^{2+} ion) szabálytalan változást mutat, hiszen a hidratációs entalpia a Ni^{2+} -hez képest tovább csökken. Ez a látszólagos anomália a Jahn-Teller torzulással, ill. az emiatti stabilizációval magyarázható, ami túlkompenzálja a hidratációs entalpia fentiek szerinti növekedését.

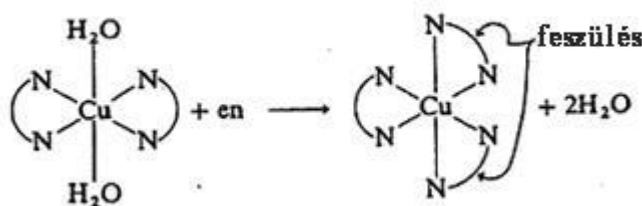
A 2. ábrán látható változás jellege nem csak az akvakomplexe, hanem szinte minden komplex kialakulására (képződési entalpiájára, stabilitási állandójára) jellemző. Ezt bizonyítják pl. a kétfogú etiléndiamin (en) lépcsőzetes stabilitási állandóit leíró görbék is (3. ábra).

6.3. ábra - A 3d M(II) fémionok etiléndiamin (en) komplexeinek lépcsőzetes stabilitási állandói



A két pozitív töltésű $3d^5$ - $3d^{10}$ fémionok en komplexeinek $\log K_1$ és $\log K_2$ értékei követik a 2. ábrán is látható, maximum görbe szerinti változást. A Jahn-Teller torzulás okozta 'extra' stabilizáció miatt itt is a réz(II)-etiléndiamin kölcsönhatás a legerősebb. Azonos fémion esetén a $\log K_1$ és $\log K_2$ értékek közötti kis eltérés az ún. statisztikai okra vezethető vissza (a második ligandum bekötésénél már nem áll annyi szabad koordinációs hely rendelkezésre, mint az elsőnél, a disszociáció ugyanakkor nagyobb statisztikai valószínűséggel következik be). Szembeállítva azonban a d^9 elektronkonfiguráció (Cu^{2+}) kiugró (negatív) $\log K_3$ értéke, azaz a harmadik ligandum rézhez kötődése nem kedvezményezett folyamat. Ennek oka is a Jahn-Teller torzulásban, ill. az ennek nyomán kialakuló megnyúlt oktaéderes szerkezetben keresendő. Amíg ui. a szabályos oktaéderes komplexek esetén az első két ligandum statisztikusan oszlik meg a lehetséges hat kötőhely között, addig a réz(II) esetén az első két ligandum kizárólag az ekvatoriális pozíciókat foglalja el, hiszen az axiális koordináció nagyobb kötéstávolságot, gyengébb kölcsönhatást eredményezne. A harmadik ligandum azonban nem képes a két axiális pozícióban kötődni, hiszen a két donorcsoport (NH_2) távolsága ezt nem engedi meg. A harmadik ligandum így kénytelen axiális-ekvatoriális módon kötődni (a viszonylag kisméretű etiléndiaminnál még ez is feszülést eredményez, ld. a kötőszögek torzulását a 4.9 ábrán), de ezt is csak úgy tudja megtenni, ha egy már kötött donorcsoportot kiszorít az ekvatoriális síkból a másik axiális pozícióba (4. ábra). Mindezekből az következik, hogy a harmadik ligandum koordinációja nem kedvezményezett, az csak igen nagy ligandum koncentráció jelenlétében kényszeríthető ki ($\log K_3$ értéke negatív).

6.4. ábra - A harmadik ligandum koordinációja a $\text{Cu(en)}_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ komplex szerkezeti átrendeződését eredményezi



A kristálytér elmélettel ugyanakkor egyszerűen értelmezhetővé válik egy-egy konkrét oxidációs állapot stabilitása (s ezzel a hozzá rendelhető redoxipotenciál is). Az 1. táblázat a $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ redoxiátmenet különböző komplexek esetén mérhető redoxipotenciáljait foglalja össze

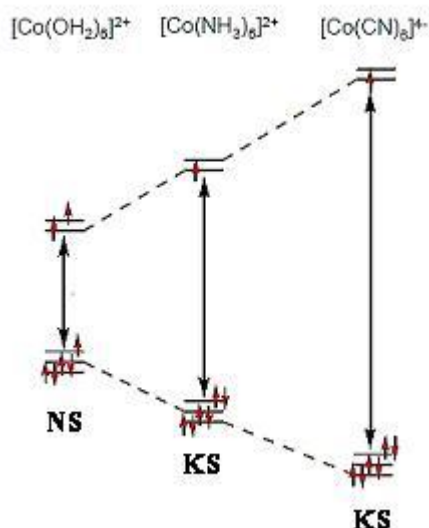
6.1. táblázat - Néhány Co(III)/Co(II) redox rendszer standard redoxipotenciálja

Folyamat	Standard redoxpotenciál
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$E^0 = + 1.84 \text{ V}$
$[\text{Co}(\text{EDTA})]^- + e^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{EDTA})]^{2-}$	$E^0 = + 0.60 \text{ V}$
$[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{ox})_3]^{4-}$	$E^0 = + 0.57 \text{ V}$

Folyamat	Standard redoxpotenciál
$[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$	$E^0 = + 0.42 \text{ V}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$E^0 = + 0.10 \text{ V}$
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$	$E^0 = - 0.26 \text{ V}$
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$	$E^0 = - 0.83 \text{ V}$

Látható, hogy míg a Co(III) akvakomplexe spontán redukálódik (oxidálja a vizet), addig a Co(II) cianokomplexe spontán oxidálódik (redukálja a vizet). E két szélsőérték között a redoxipotenciálok monoton változása figyelhető meg. Tüzetesebben megnézve a táblázat adatait, látható, hogy az egyre negatívabb redoxipotenciált kialakító ligandumok sorrendje megfelel a spektrokémiai sornak, azaz az egyre nagyobb kristálytér felhasadási energia egyre negatívabb redoxipotenciált eredményez. Az 5. ábra könnyen érthetővé teszi a +2-es oxidációs állapot stabilitásának változását.

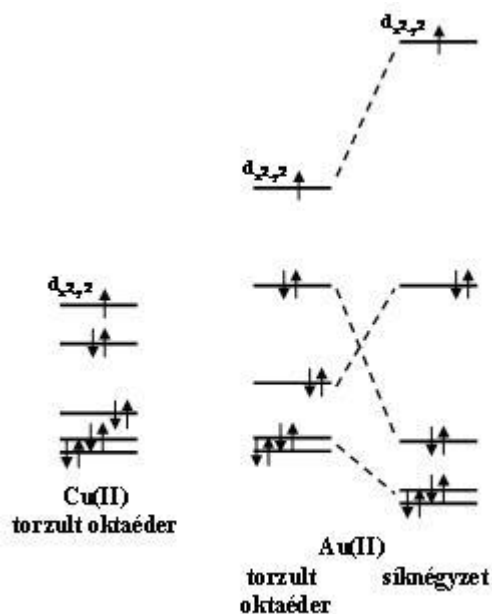
6.5. ábra - Néhány oktaédes Co(II) komplex d-pályáinak felhasadása



A $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ komplex nagy spinszámú, de Δ_o értékének növekedésével a kis spinszámú állapot válik kedvezményezetté, s az eg alhéjon maradó egyetlen elektron egyre inkább destabilizálódik, így egyre kedvezőbbé válik a $\text{Co}^{2+} = \text{Co}^{3+} + e^-$ átalakulás.

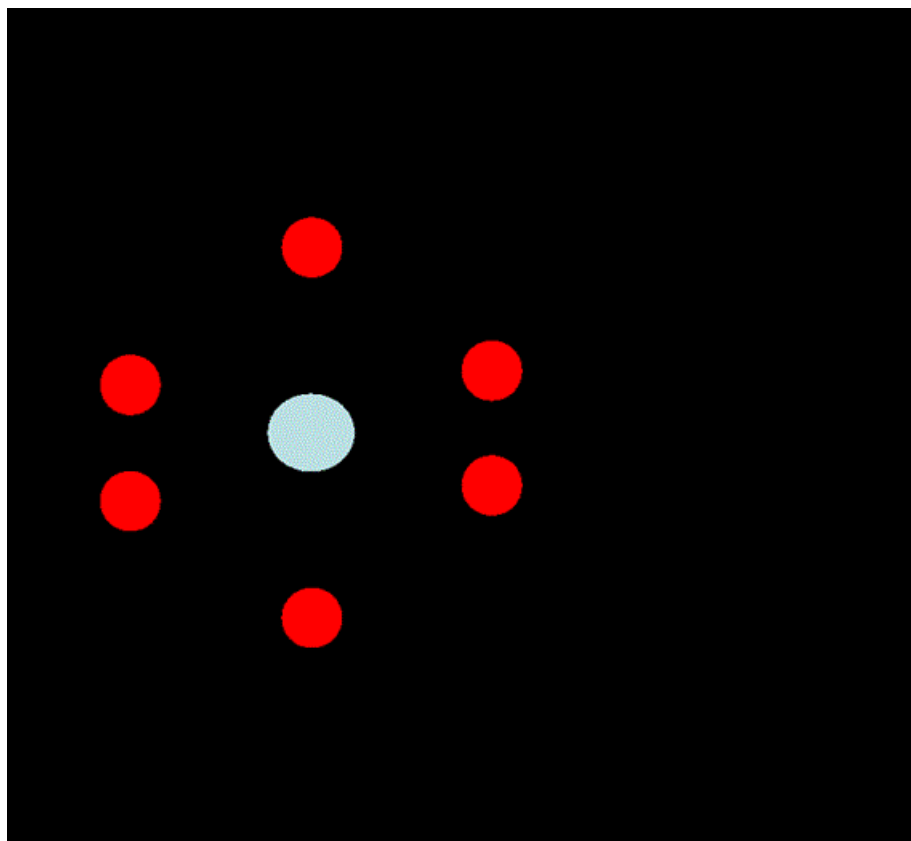
Hasonló módon értelmezhető pl. az arany +2-es oxidációs állapotának instabilitása is (6. ábra).

6.6. ábra - A d-pályák felhasadás réz(II) és arany(II) esetén



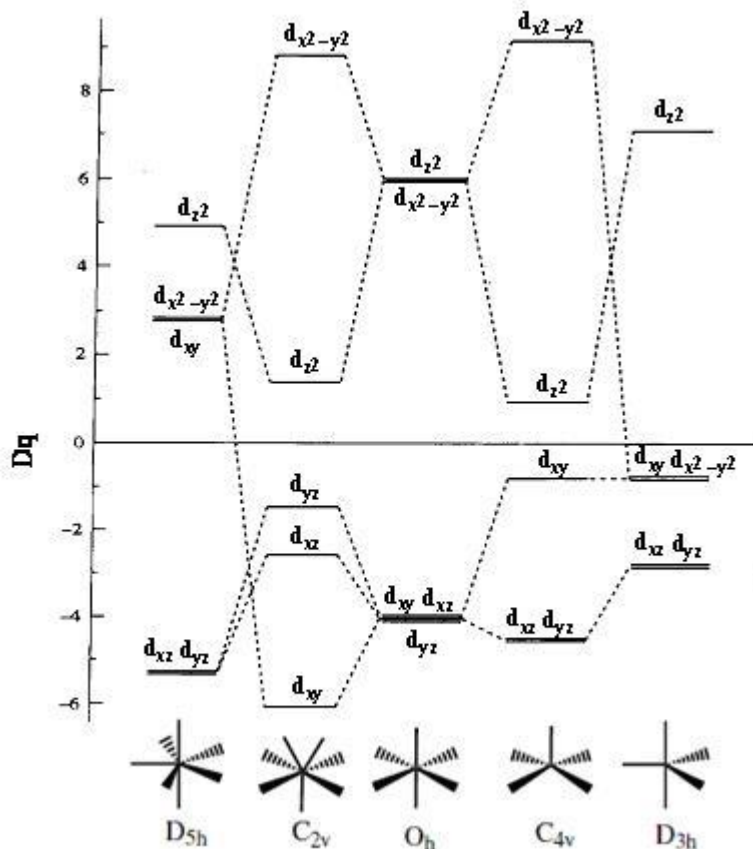
A d^9 elektronkonfigurációjú oktaédres szerkezetnél a Jahn-Teller elv értelmében tetragonális torzulás valósul meg (a 6. ábrán megnyúlt oktaéder). Mivel az arany 5d fém, a kristálytér felhasadási energia jóval nagyobb, mint a réz(II) esetén, így a kilencedik elektron egy igen nagy energiájú (energetikailag kedvezőtlen) $d_{x^2-y^2}$ pályán kénytelen helyet foglalni. Így érthető az arany(II) ion spontán oxidációja (esetleg diszproporciója), főként ha figyelembe vesszük a d^8 elektronkonfigurációra jellemző síknégyszetes szerkezet (extrém Jahn-Teller torzulás, 7. ábra) kialakulásának további stabilizációs hatását.

6.7. ábra - A d-pályák felhasadásának változása oktaédres és síknégyszetes szerkezetek között



Végül említést kell tennünk a kristálytér kialakulásának a koordinációs vegyületek kinetikai sajátosságaira gyakorolt hatásáról is. Az átmenetifém komplexek ligandumszubsztitúciós reakciója alapvetően két módon, asszociatív vagy disszociatív mechanizmus szerint valósulhatnak meg. A leggyakoribb oktaédes geometriából kiindulva ez vagy 7-es, vagy 5-ös koordinációs számú átmeneti állapotot jelent (8. ábra).

6.8. ábra - A d-pályák felhasadása oktaédes komplexekben, valamint azok disszociatív és asszociatív szubsztitúciós reakcióinak átmeneti állapotaiban



Mindkét esetben két-két konkrét geometria valósulhat meg az átmeneti állapotban (N=7-nél pentagonális bipiramis (D_{5h}) vagy fedett oktaéder (C_{2v}), N=5-nél trigonális bipiramis (D_{3h}) vagy négyzetes piramis (C_{4v}), 8. ábra).

Az eddigiekből talán nyilvánvaló, hogy a különböző geometriájú átmeneti állapotok felhasadása különböző, s így azok kristálytér stabilizációs energiája is. Az átmenetifém komplexek ligandumcsere reakcióinak aktiválási energiáját döntő mértékben a kiindulási és az átmeneti állapot kristálytér stabilizációs energiáinak különbsége (kristálytér aktiválási energia, KAE) határozza meg ($KAE = KSE(kiind) - KSE(átm)$). Amennyiben ez az érték negatív, úgy az átmeneti állapot kialakulása kedvezményezett, ellenkező esetben az átmeneti állapot kialakulásához energia befektetés szükséges, azaz lassú reakciókkal kell számolnunk. A 2. táblázat az oktaédes kristálytér felhasadási paraméterre (Δ_o) normált KAP értékeket mutatja a lehetséges elektronkonfigurációk, és átmeneti állapot geometriák esetén.

6.2. táblázat - Az oktaédes kristálytér felhasadási paraméterre (Δ_o) normált KAE értékek a dn elektronkonfigurációjú oktaédes komplexek disszociatív és asszociatív szubsztitúciós reakcióira, a lehetséges átmeneti állapot geometriák esetén (* tbp = trigonális bipiramis, sp = négyzetes piramis, fokt = fedett oktaéder, pbp = pentagonális bipiramis)

Átmeneti állapot geometriája	Disszociatív mechanizmus		Asszociatív mechanizmus	
	D3h (tbp)*	C4v (sp)*	C2v (fokt)*	D5h (pbp)*

A kristálytér hatása a fizikai/kémiai
paraméterekre, a ligandumtér elmélet
(MO módszer)

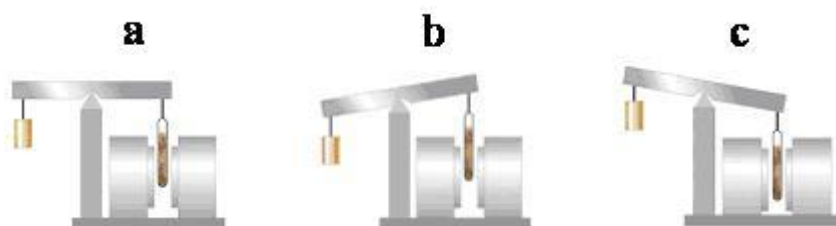
	Disszociatív mechanizmus		Asszociatív mechanizmus	
d1	1,28	0,57	-2,08	-1,28
d2	2,56	1,14	-0,68	-2,56
d3	5,75	2,00	1,80	4,26
d4 (NS)	-1,08	-3,14	-2,79	1,07
d4 (KS)	7,02	1,43	0,26	2,98
d5 (NS)	0	0	0	0
d5 (KS)	8,30	0,86	1,14	1,70
d6 (NS)	0,27	-0,57	-2,08	1,28
d7 (NS)	2,55	-1,14	-0,68	-2,56
d7 (KS)	4,66	-1,14	-0,98	5,34
d8	5,73	2,00	1,80	4,26
d9	-1,08	-3,14	-2,79	1,07
d10	0	0	0	0

A táblázat adataiból látszik, hogy d^4 (NS), d^7 (NS és KS), valamint a d^9 konfigurációknak mind asszociatív, mind disszociatív mechanizmus esetén található negatív KAE érték, így e fémionok reakciói jellemzően gyorsak. Ugyanakkor a d^3 és d^6 (KS) elektronkonfigurációknál csak pozitív KAE értékek láthatóak, így ezek a fémionok kinetikai szempontból inerte (ld. króm(III) és kobalt(III))

2. Az átmenetifémek vegyületeinek mágneses sajátságai

Az anyagok makroszkopikus mennyiségei természetes állapotukban általában nem mágnesesek (kivéve az ún. állandó (permanens) mágneseket). Külső mágneses tér azonban minden anyagban, döntően az elektronokhoz rendelhető, mágneses momentumot (M) indukál, ami arányos a külső mágneses térrel ($M = \chi H$), ahol az arányossági tényező (χ) az ún. térfogati mágneses szuszceptibilitás. A kémiában hasznosabb az ún. moláris mágneses szuszceptibilitás χ_M használata ($\chi_M = M \cdot \rho / p$ ahol M a moláris tömeg és ρ a sűrűség). A csak párosított elektronokat tartalmazó anyagokban a külső térrel ellentétes irányú mágneses momentum indukálódik (diamágnesesség). A párosítatlan elektronnal is rendelkező rendszerekben (az előbbi mellett) a külső térrel azonos irányú mágneses momentum is indukálódik (paramágnesesség). Utóbbi esetben tehát $\chi_M = \chi_{M, \text{dia}} + \chi_{M, \text{para}}$ (kis molekulatömegű vegyületek esetén mindig $\chi_{M, \text{para}}$ a meghatározó). A moláris mágneses szuszceptibilitás mérése több módon is lehetséges, pl. az ún. Gouy mérleg segítségével (9. ábra). Ekkor a mintánk súlyváltozását mérjük mágneses tér távol és jelenlétében. A fentiek alapján diamágneses anyagoknál kisebb (9.b ábra), paramágneses anyagoknál nagyobb súlyt (9.c ábra) mérünk a mágneses tér bekapcsolása után.

6.9. ábra - A Gouy mérleg alkalmazása a mágneses szuszceptibilitás meghatározására (mérleget kiegyensúlyozzuk a mágneses tér távollétében (a); a mágneses teret bekapcsolva diamágneses anyagoknál kisebb (b), paramágneses anyagoknál nagyobb súlyt (c) mérünk)



$\chi_{M,para}$ segítségével definiálhatjuk az ún. effektív mágneses momentumot (μ_{eff}),

$$\chi_{M,para} = \frac{N_A \mu_{eff}^2 \mu_B^2}{3kT} \text{ amiből } \mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k}{N_A \mu_B^2}} \sqrt{\chi_M T} = konstans \sqrt{\chi_M T}$$

ahol N_A az Avogadro-szám, μ_B az ún. Bohr magneton ($\mu_B = eh/2m_e = 9.274 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$), és a konstans = 797,727 (a magnetokémiában előszeretettel használt CGS mértékegység rendszerben konstans = 2,8279). Az effektív mágneses momentumot gyakran Bohr magneton egységben adjuk meg.

Az atomi vagy molekulapályákon lévő párosítatlan elektronok mágneses momentuma a rendszer eredő spin- és pályaimpulzus-momentuma (S és L), valamint teljes impulzusmomentuma (J, a Russel-Saunders csatolás szerint $J = L + S$) segítségével elméletileg is meghatározható. Landé szerint az effektív mágneses momentum

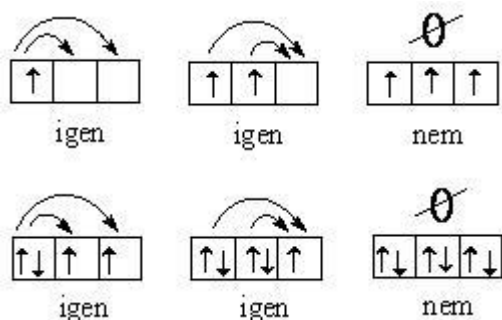
$$\mu_{eff} = \left(1 + \frac{S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)}{2J(J+1)} \right) \sqrt{J(J+1)}$$

alakban adható meg, ahol a szögletes zárójelben lévő tag az ún. Landé-féle g faktor (egy párosítatlan elektron esetén $g \sim 2$). A 3d fémionok komplexeinél azonban a pályaimpulzus-momentum hozzájárulása a teljes mágneses momentumhoz sokszor eltűnik, ekkor $L = 0$ és így $J = S$. Ekkor fenti kifejezés jóval egyszerűbb formát ölt, amit csak spin (spin only) effektív mágneses momentumnak nevezünk.

$$\mu_{eff, spin\ only} = \sqrt{S(S+1)} = \sqrt{n(n+2)}$$

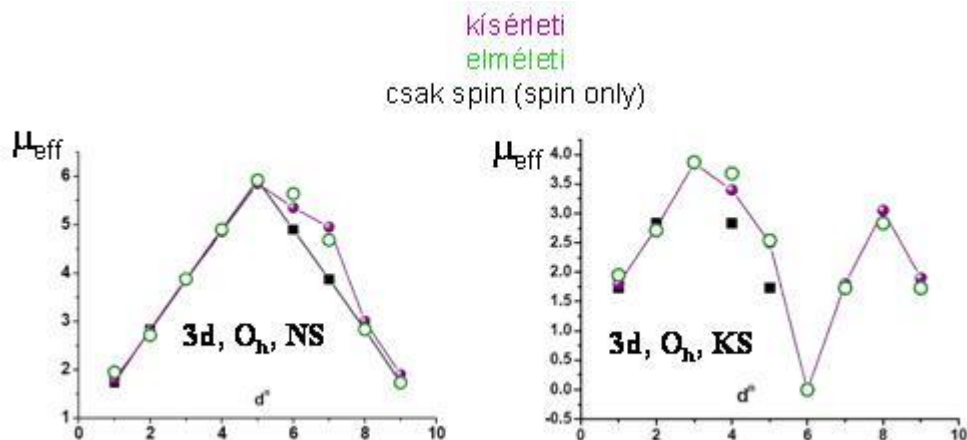
Utóbbi egyenlet szerint $\mu_{eff, spin\ only}$ kiszámítható a fémion párosítatlan elektronjainak számából (n). A pályaimpulzus-momentum hozzájárulásának elmaradása egyrészt a fémion elektronszerkezetéhez, másrészt a komplex szimmetriájának csökkenéséhez rendelhető. Nem zérus pályaimpulzus-momentummal akkor kell számolnunk egy tengely körül, ha egy elektront az adott tengely körül elméletben elforgatva, és azt ott egy másik pályára helyezve, a degenerált szintek miatt egy az eredetivel megegyező energiájú állapot jön létre. Ezek alapján az e_g (vagy tetraédernél e) pályákon lévő párosítatlan elektronoknak nincs pályaimpulzus-momentum hozzájárulásuk, csak a t_{2g} (vagy t_2) alhéjakon lévő elektronoknál lehet erre számítanunk.

6.10. ábra - Elektronelrendeződések, ahol pályaimpulzus-momentum hozzájárulással kell számolni



A 10. ábra alapján kézenfekvő, hogy oktaédres komplexeknél csak a d^1 , d^2 , KS d^4 , KS d^5 , NS d^6 és NS d^7 (tetraédres komplexeknél NS d^3 , NS d^4 , KS d^5 , KS d^6 , d^8 és d^9) elektronkonfigurációknál kell pályaimpulzus-momentum hozzájárulást várnunk. Mindezt jól tükrözi a 11. ábra, amely a 3d fémionok komplexeire adja meg a kísérletileg átlagosan mért, valamint Landé-féle egyenletből és a párosítatlan elektronok számából számolt effektív mágneses momentum értékeket mutatja be (csak a fent jelzett esetekben tér el jelentősen egymástól e három érték).

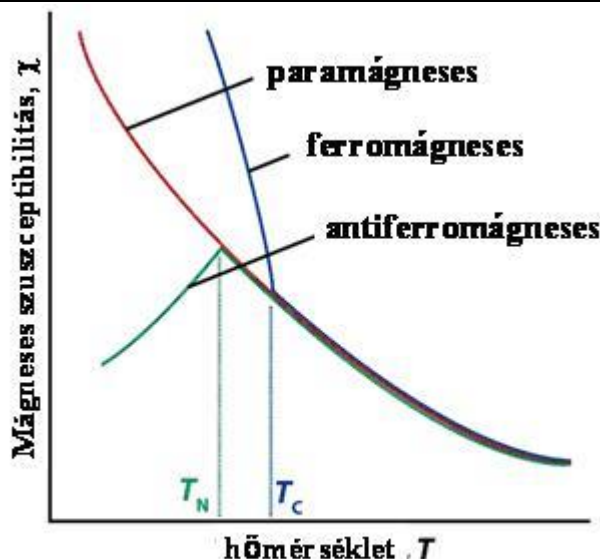
6.11. ábra - A 3d fémionok komplexeire átlagosan mért, valamint Landé-féle egyenletből és a párosítatlan elektronok számából számolt effektív mágneses momentum értékek



Könnyen belátható az is, hogy ha a komplex szimmetriájának csökkenése (pl. Jahn-Teller torzulás) miatt csökken a degenerált pályák száma, a pályaimpulzus-momentum hozzájárulás lehetősége is csökken.

A párosítatlan elektronnal rendelkező rendszerek mágneses sajátságai alapján három csoportba sorolhatóak: para-, ferro- és antiferromágneses anyagok. A paramágneses anyagokra jellemző, hogy az atomokhoz, ionokhoz rendelhető elemi mágneses momentumok, külső mágneses tér távollétében, a hőmozgás következtében teljesen rendezetlenek, így eredő mágneses momentummal nem rendelkeznek. Külső mágneses térben viszont az elemi mágneses momentumok rendeződnek, azok a külső tér irányába igyekeznek beállni, így a paramágneses anyagokban indukált mágnesezettség a külső mágneses teret növeli. A ferro- és antiferromágnesesség ezzel szemben nem egyedi atomokhoz/ionokhoz, hanem több (esetenként nagyon sok) atom/ion elektronspinje közötti kölcsönhatáshoz rendelhető. Az elemi mágneses momentumok ilyen kölcsönhatását Heisenberg vagy kicserélődési kölcsönhatásnak nevezzük, amelyben az összes egymással szomszédos elemi mágneses momentum (m_i és m_j) részt vesz: $H = -J_{ij} \sum m_i \cdot m_j$. J az ún. kicserélődési kölcsönhatási tényező. Ha $J > 0$, akkor az elemi mágneses momentumok párhuzamos beállása a legkedvezőbb energetikailag (ferromágneses anyagok), ha $J < 0$, akkor a szomszédos elemi mágneses momentumok egymással ellentétesen állnak be. A ferromágneses anyagok elemi mágneses momentumai tehát már külső mágneses tér távollétében is rendeződnek (vagy a külső mágneses tér kikapcsolása után megtartják rendezettségüket), így permanens mágnesként viselkednek. A fentiek szerint az antiferromágneses anyagokban az egymás közelében lévő atomok/ionok párosítatlan elektronjai alacsonyabb hőmérsékleten egymással ellentétesen állnak be, így az eredő spinkvantumszámuk (S) nulla, magasabb hőmérsékleten (gerjesztett állapotban) azonban paramágnesessé válnak. E három csoportba tartozó anyagok mágneses szuszceptibilitásának hőmérséklet függése (12. ábra) jellegzetes eltéréseket mutat. A paramágneses anyagok külső mágneses tér hatására rendeződött elemi mágneses momentumai a hőmérséklet növelésével (a hőmozgás következtében) egyre inkább elvesztik rendezettségüket, így χ_M folyamatosan csökken. A hőmérséklet növelése a ferromágneses anyagokban is a (már külső mágneses tér távollétében is) magas rendezettséget mutató elemi mágneses momentumok rendezettségének fokozatosan elvesztését eredményezi (12. ábra), és egy bizonyos hőmérséklet (T_C , Curie hőmérséklet) felett a paramágneses anyagokhoz válnak hasonlatossá.

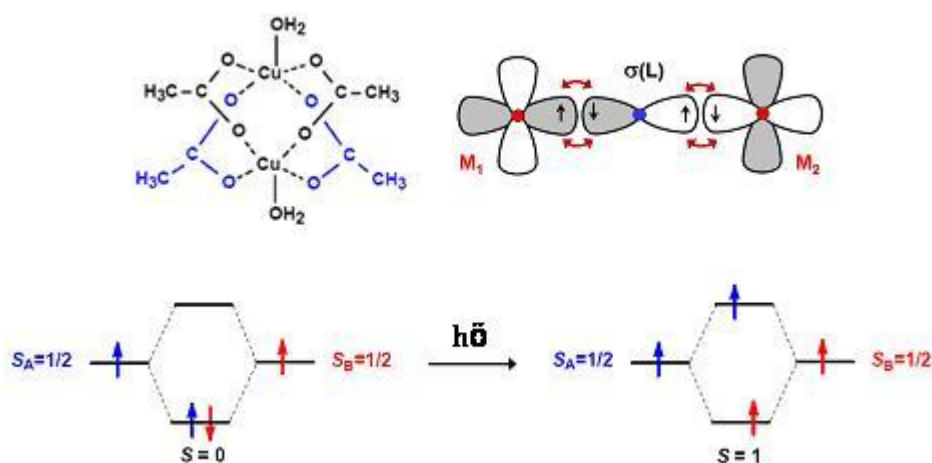
6.12. ábra - A para-, ferro- és antiferromágneses anyagok mágneses szuszceptibilitásának hőmérséklet függése



Az antiferromágneses anyagok 0 K közelében diamágnesesek ($S = 0$). A hőmérséklet emelésére egyre több elektron válik párosítatlanná, így az ún. Néel hőmérsékletig (T_N) fokozatosan nő (12. ábra), majd e felett, a paramágneses anyagokhoz hasonlóan, csökken a mágneses szuszceptibilitás.

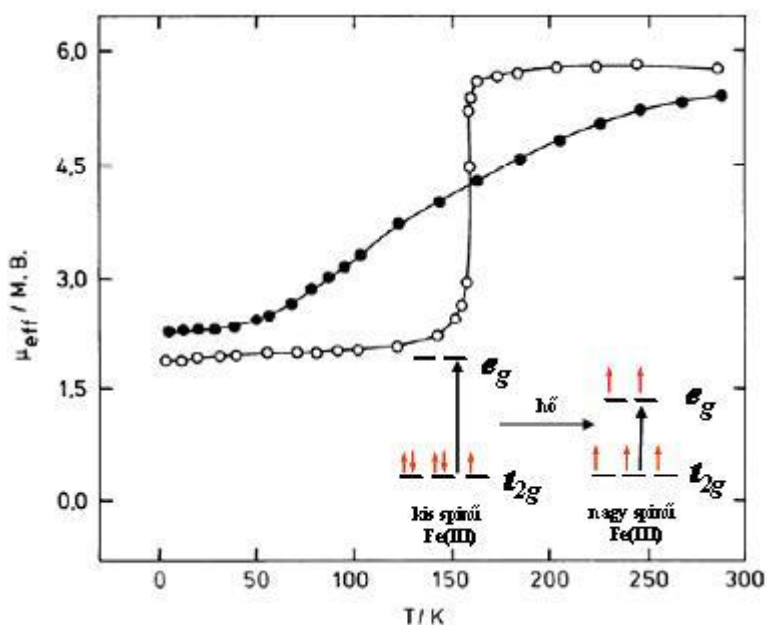
A fentiekben vázolt antiferromágneses kölcsönhatást legegyszerűbben talán a $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ összetételű vegyület segítségével lehet bemutatni. Ebben a vegyületben a négy acetát által összekapcsolt két, egymáshoz közeli réz(II) ion (13. ábra) egy-egy párosítatlan elektronja kicserélődési kölcsönhatásba kerülve, alacsony hőmérsékleten egymással ellentétesen áll be (ld. 13. ábra, a végeredmény hasonló egy réz-réz kötés kialakulásához, de nem erről van szó!). A két elektron közötti kicserélődési kölcsönhatást a karboxilát csoportok közvetítik (13. ábra), és ennek a következménye a spinek ellentétes beállása. A Néel hőmérséklet közelében ill. felette az eredő spinquantumszám $S = 1$, így a vegyület viselkedése a paramágneses anyagokéhoz válik hasonlatossá.

6.13. ábra - A $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ szerkezete, a ligandumok által közvetített kicserélődési kölcsönhatás sematikus értelmezése, valamint a spinek hőmérséklettől függő elrendeződése



A mágneses szuszceptibilitás hőmérséklet függése kapcsán röviden említést kell tennünk a spin átmenet (spin cross-over) jelenségről. Az ilyen anyagoknál a kis spinű $\rightarrow$ nagy spinű átmenet hőmérséklet változásának hatására (általában a 100-400 K-es tartományban) játszódik le, amit jól lehet követni a mágneses szuszceptibilitás hőmérséklet függése alapján (14. ábra). Ennek a jelenségnek számos gyakorlati hasznosítása lehetséges, pl. az adattároló eszközöknél, amire a szűk hőmérséklet (egyéb paraméter, mint fény, nyomás) tartományban megjelenő bistabilitás (változó szín, vagy mágneses sajátság) ad lehetőséget.

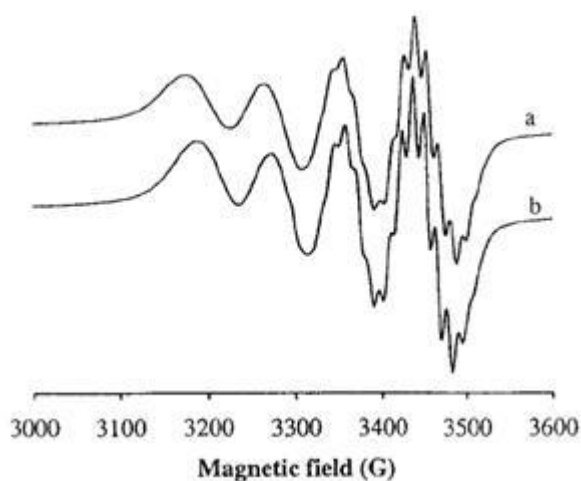
6.14. ábra - Két a 'spin cross-over' jelenségét mutató vas(III) komplex mágneses szuszceptibilitásának hőmérséklet függése



3. Az átmenetifém komplexek elektronszerkezetének értelmezése a molekulapálya (MO) elmélet alapján

Már a kristálytér elmélet megalkotói is tisztában voltak azzal, hogy a tisztán elektrosztatikus kölcsönhatások feltételezése durva egyszerűsítés, ennek ellenére, mint azt láhattuk, az elmélet meglepően jól alkalmazható nagyszámú komplex spektrális ill. mágneses viselkedésének leírására. Mindez abból adódik, hogy a koordinatív kötés ezeknél a vegyületeknél csak kismértű kovalens jelleget mutat. Azonban számos kísérleti adat utal a kovalens jelleg megjelenésére is. Ilyenek pl. a spektrokémia sornak a 5.1.1.4. fejezetben tárgyalt anomáliái. A talán legnyilvánvalóbb bizonyítékot az átmenetifém komplexek Elektron Paramágneses Rezonancia (EPR) spektrumaik szolgáltatják. A 15. ábrán két hasonló réz(II) komplex EPR spektruma (pontosabban annak első deriváltja) látható.

6.15. ábra - Két hasonló réz(II) komplex szobahőmérsékleten felvett EPR spektruma



Amennyiben a réz(II) egyetlen párosítatlan elektronja csak a saját magjának $I = 3/2$ -es magspinjével lenne kölcsönhatásban, akkor a spektrumon $2I+1 = 4$ jelet kellene tapasztalnunk. Azonban a négy jel további felhasadást szenved (az ábrán ez legjobban 3400-3500 G között látszik), ami a párosítatlan elektron és a

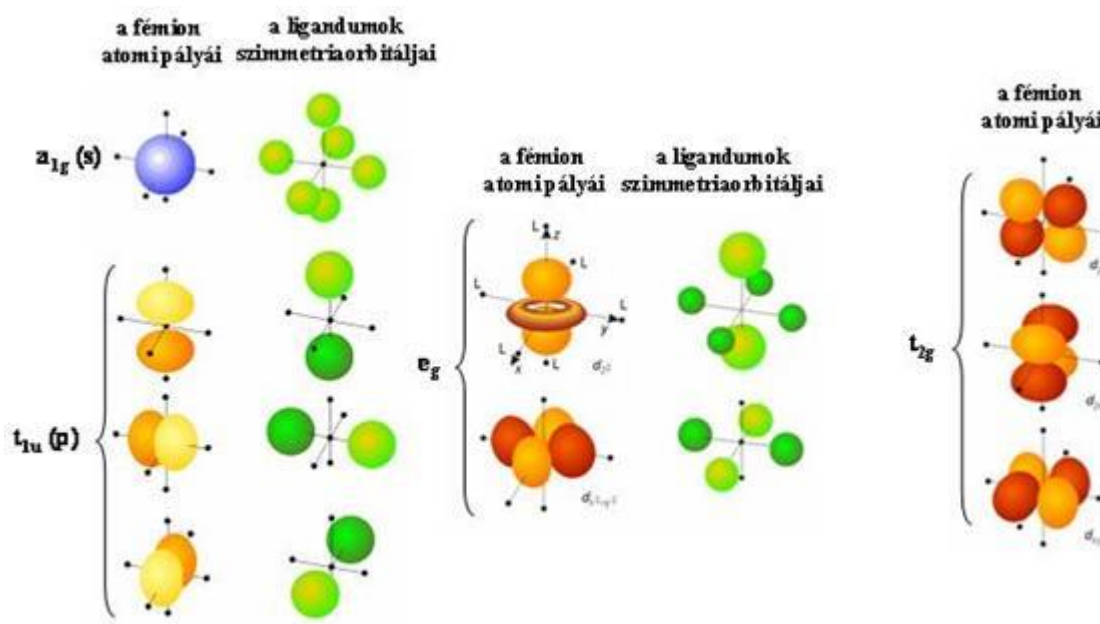
ligandumhoz tartozó nitrogén magspinje közötti kölcsönhatásának eredménye. A felhasadás egyértelműen bizonyítja a párosítatlan elektron megjelenését a ligandum nitrogén atomjainak környezetében, azaz a párosítatlan elektron (legalábbis részben) delokalizálódik, helyesebben a molekula egészéhez tartozó molekulapályára (MO) kerül.

Bár az átmenetifém ionok elektronszerkezetének kvantumkémiai leírása az elmúlt évtizedekben jelentős fejlődésen ment keresztül, köszönhetően nem utolsósorban a számítástechnika fejlődésének, az MO elméletnek a komplexek sajátságainak MSc szintű értelmezésére még sokáig nem lesznek meg a feltételei (erre most még jóval alkalmasabb a kristálytér elmélet). Ezért a következőekben az MO módszer alkalmazásának csak egyszerűsített, kvalitatív tárgyalására szorítkozunk.

3.1. Csak fém-ligandum σ -kötést tartalmazó oktaéderes és tetraéderes komplexek

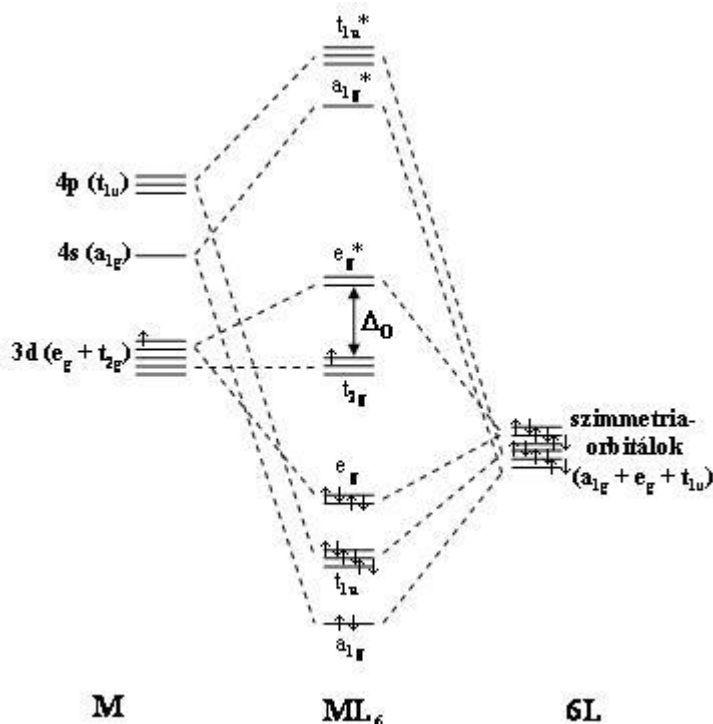
Mint az már ismert, az MO elmélet a kémiai kötés kialakításához szükséges molekulapályákat a kötést létesítő atomok megfelelő szimmetriájú atompályáinak átfedésével állítja elő. Kovalens kötés kialakítására a központi fémionnak 9 külső pálya áll rendelkezésre: s , p_x , p_y , p_z , d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$. Amennyiben elsőként csak fém-ligandum σ -kötést tartalmazó komplexeket vizsgálunk, úgy oktaéderes komplexekben csak a ligandumok irányába mutató hat atompályára (s , p_x , p_y , p_z , d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$) van szükségünk. Ezután a többatomos molekuláknál megismert módon, a ligandum σ -kötés kialakítására képes atompályáinak lineáris kombinációja a komplexnek megfelelő szimmetriájú, ún. szimmetriaorbitálokat kell létrehozni (16. ábra).

6.16. ábra - Oktaéderes, csak fém-ligandum σ -kötést tartalmazó komplexeknél a ligandumok irányába mutató hat atomi pálya (a_{1g} , t_{1u} , e_g) és a a ligandumok σ -kötés kialakítására képes atompályáinak lineáris kombinációjából előállított ún. szimmetriaorbitálok átfedése eredményezi a kötést (a t_{2g} alhéj nem vesz részt a kötésben).



A központi ion atompályáinak valamint a ligandumok szimmetriaorbitáljainak átfedésének következtében az orbitálpárok egy-egy kötő és lazítópályát alakítanak ki (17. ábra).

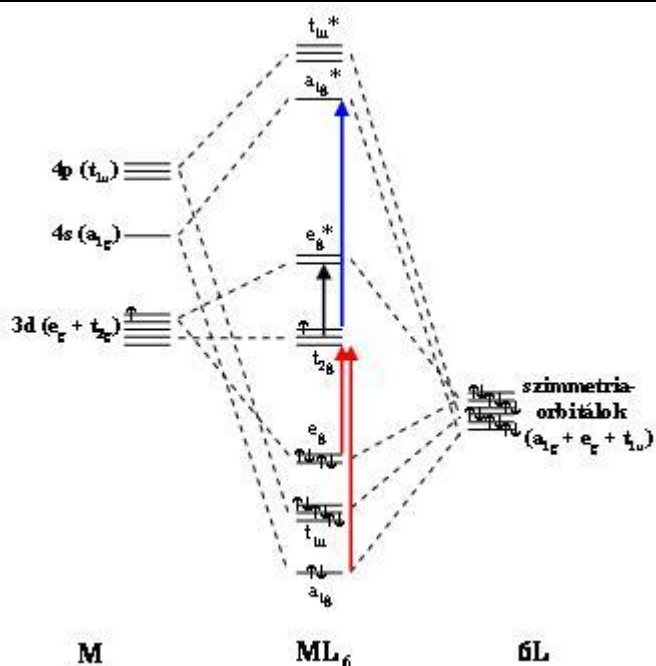
6.17. ábra - A fémion atomi pályáinak és a ligandumok ún. szimmetriaorbitáljainak átfedéséből kialakuló kötő, lazító és nemkötő molekulapályák oktaéderes szimmetria esetén.



Az átfedésre nem képes atompályák (t_{2g}) nemkötő molekulapályákká alakulnak. A 17. ábra lehetőséget ad néhány alapvető következtetés levonására. A heteroatomos kovalens kötésekre vonatkozóan ismert, hogy ha egy molekulapálya energiája közelebb van az egyik kombinálódó atompálya energiájához, akkor annak sajátosságai utóbbihoz állnak közelebb. Eszerint a fémion-ligandum kötőpályák inkább ligandum, a lazító és nemkötő molekulapályák inkább fémion karakterűek (másképp fogalmazva, a kötőpályákon inkább a ligandumról, míg a lazító és nemkötő molekulapályákon inkább a fémionról származó elektronok foglalnak helyet). A d-pályák felhasadására tehát ez az elmélet is magyarázatot ad, csak az ok most nem a kristálytérrel való kölcsönhatás, hanem a nemkötő és lazító molekulapályák közötti kézenfekvő energetikai különbség. Sőt, ez az egyszerű kép számos további kísérleti tényre is magyarázatot ad, pl. a Jahn-Teller elv szerinti tetragonális torzulás jóval nagyobb mértékben érinti a lazító e_g -alhéj energiáját, hiszen a kötéstávolságok megváltozása döntően a kötésben résztvevő (kötő v. lazító) molekulapályák energiáit befolyásolja, a nemkötő pályákét jóval kevésbé.

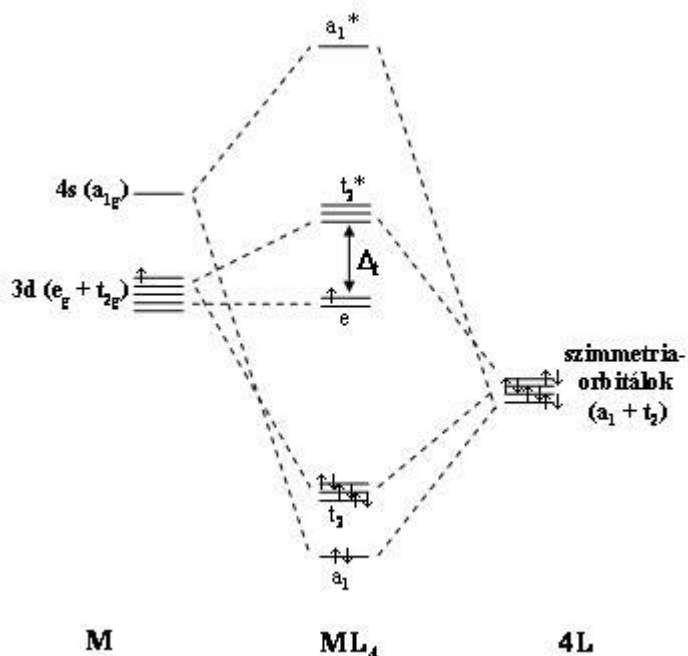
Továbbá a 17. ábra alapján értelmezhetővé válik az ún. töltésátviteli sávok megjelenése is az UV-látható színeképeiben. U.i. nagyszámú átmenetifém komplex színeképeiben nem csak közepes (Laport-tiltott) és nagyon kis intenzitású (Laport- és spin-tiltott) átmenetek jelennek meg, hanem igen nagy intenzitású, azaz nem tiltott átmenetekhez tartozó sávok is, melyek a kristálytér elmélet alapján nem magyarázhatóak. A molekulapály módszer alapján azonban könnyen értelmezhetőek, mint a kötő-nemkötő, nemkötő-lazító stb. elektronátmenetek (18. ábra).

6.18. ábra - Egy oktaéderes komplex lehetséges elektronátmenetei: d-d átmenetek (fekete), fém → ligandum (kék) és ligandum → fém (piros) töltésátmenetek.



Tetraédes komplexek esetén (19. ábra) fentiekhez hasonlóan kell eljárni, csak itt a fémion 9 külső atompályája közül csak a négy, ligandumok irányába mutató pálya (s , d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) lesz alkalmas σ -kötések kialakítására a p_x , p_y , p_z , és d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ pályák nemkötő molekulapályává alakulnak.

6.19. ábra - A fémion atomi pályáinak és a ligandumok ún. szimmetriaorbitáljainak átfedéséből kialakuló kötő, lazító és nemkötő molekulapályák tetraédes szimmetria esetén.



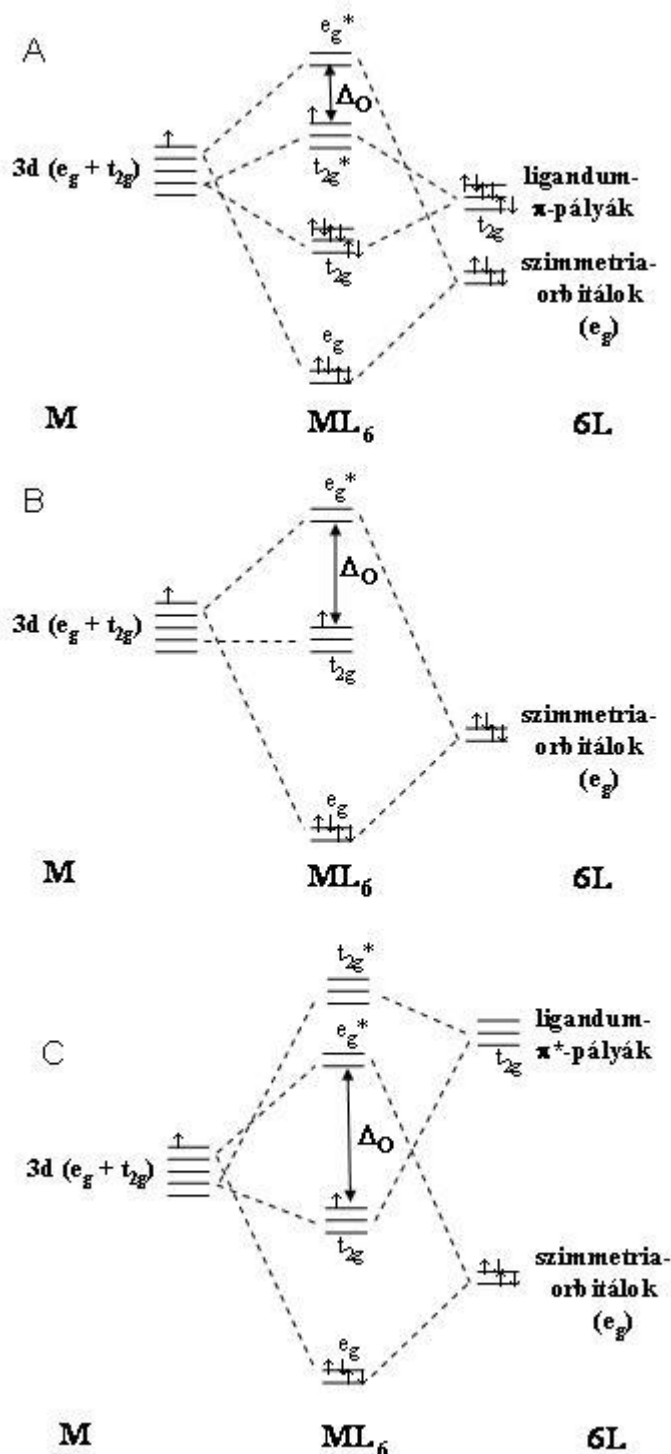
3.2. Fém-ligandum π -kötést is tartalmazó oktaédes komplexek

Mint azt az előző fejezetben említettük, oktaédes geometriánál a t_{2g} (tetraédesnél az e) alhéjak lehetnek alkalmasak a ligandum megfelelő szimmetriájú pályáival π -kölcsönhatás(ok) kialakítására. A π -kötésben résztvevő elektronpár eredetét illetően a ligandumok két típusát különböztethetünk meg, (i) π -donor ligandumok: a ligandumok betöltött, π -kötés kialakítására alkalmas pályái átfednek a fém részlegesen betöltött

t_{2g} pályáival; (ii) π -akceptor ligandumok: a fém részlegesen feltöltött t_{2g} pályái átfednek a ligandum π -kötés kialakítására alkalmas lazító (üres) pályáival. A π -donor ligandumokra jó példa lehet a jodid- (bromid-, klorid-) ion, amely betöltött p-pályáin lévő elektronjait adhatja át a π -szimmetriájú koordinatív kötés kialakításához. Tipikus π -akceptornak tekinthetők a CN^- , CO, NO és alkén ligandumok, melyeknél a π -kölsönhatás a fémion t_{2g} pályáinak és a ligandumok π^* lazító pályáinak átfedése révén valósul meg. Az elektronpár donor ebben az esetben a részlegesen betöltött t_{2g} alhéjú fémion (ezért az ilyen kölsönhatást viszontkoordinációnak szokás nevezni). Minthogy a viszontkoordináció révén lecsökken a fémionon mérhető elektronsűrűség, a π -akceptor ligandumok stabilizálják a fémionok alacsonyabb oxidációs állapotait.

A π -kölsönhatás alapvetően befolyásolja Δ_o értékét (20. ábra).

6.20. ábra - A π -kölsönhatás energetikai következménye oktaéderes komplexekben: π -donor ligandumok (A) esetén Δ_o csökken, π -akceptor ligandumok (C) esetén Δ_o nő a p - kölsönhatást nem tartalmazó komplexekhez (B) képest.



π -donor ligandumok esetén a fémion t_{2g} alhéja a ligandum alacsonyabb energiájú betöltött π -kötőpályáival kerül átfedésbe. A ligandum elektronjai az így kialakuló kötő molekulapályákra, míg a fémion t_{2g} alhéján lévő elektronok a lazító pályákra kerülnek. Ennek következtében a fémion karakterű e_g^* és t_{2g}^* pályák energiakülönbsége (Δ_O) csökken (20.a ábra) a π -kötést nem tartalmazó komplexhez képest (20.b ábra). Épp ellenkező hatás jelentkezik π -akceptor ligandumok és a t_{2g} pályák kölcsönhatása következtében (20.c ábra). A fémion t_{2g} alhéjának és a nagyobb energiájú üres lazító π^* -pályák átfedése következtében kialakuló kötő molekulapályákra a fémion elektronjai kerülnek, így a fémion karakterű e_g^* és t_{2g} molekulapályák közötti energiakülönbsége (Δ_O) megnő a π -kötést nem tartalmazó komplexhez képest.

4. Gyakorló kérdések

1. Mivel magyarázható, hogy a Co(II) tetraéderes komplexei gyakoribbak, mint a Ni(II)-é?
2. Miért olyan intenzív színű a $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$ komplex és miért majdnem színtelen a FeF_6^{3-} komplex?
3. Egy Co-komplex mágneses momentuma $\mu_M = 4,5$. Mennyi lehet e komplexben a fémion oxidációs száma? Mi a fémion spinállapota? Oktaéderes vagy tetraéderes?
4. A $[\text{Co}(\text{en})_2\text{F}_2]$ összetételű komplex meglepően intenzív elektrongerjesztési spektrumot ad. Cisz vagy transz izomerről van szó? Miért?
5. Hogyan magyarázhatóak a következő tapasztalatok? A $\text{Co}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ komplex szilárd állapotban lila, és mágneses momentuma 4,6 BM, ugyanakkor diklórmétánban feloldva kék, és mágneses momentuma 3,95 BM.
6. Mennyi x értéke a következő komplexekben? $[\text{VCl}_x(\text{bpy})]$ ($\mu_M=1,77$), $[\text{CrCl}_x(\text{bpy})]$ ($\mu_M=2,80$), $\text{K}_x[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ ($\mu_M=3,94$)
7. Miként lehetséges, hogy a $\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}$ komplex paramágneses, ugyanakkor a $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$ diamágneses?
8. Miként magyarázható, hogy a CO ligandum nagyon gyenge Lewis bázisként viselkedik az erős Lewis-sav protonnal (H^+) szemben, de nagyon erős kölcsönhatát alakít ki a kicsit gyengébb Lewis-sav Ni(II)-vel?
9. Mivel magyarázható, hogy H_2O megelőzi a spektrokémiai sorban a hidroxidiont?

7. fejezet - Szerkezetvizsgálati módszerek lehetőségei és korlátai oldatfázisban

A koordinációs kémiai kutatómunka gyakorlatában gyakori célkitűzés egy fém(ion)- ligandum rendszerben képződő komplex vagy komplexek előállítása. Bár a klasszikus szintetikus kémiában természetes elvárás, miszerint az (esetleg új) anyagot tisztán elkülönítve, szilárd (esetleg folyadék) állapotban illik az asztalra letenni, ez sokszor lehetetlen az oldatfázisban (netán egymást követő) reverzibilis egyensúlyi reakciókban képződő koordinációs vegyületek esetében. Még ha léteznek is igen nagy stabilitású komplexek, az elválasztás általában nem lehetséges a rendszer egyensúlyának megzavarása, eltolása nélkül. (Kivételek léteznek, pl. a Cr(III) komplexek nagyon inerteek, ezért bizonyultak jó modell-vegyületeknek Alfred Werner-nek, a koordinációs kémia atyjának a kezében.) Felértékelődnek tehát azok az elválasztás nélkül is működő analitikai és szerkezetvizsgáló módszerek, amelyekkel az oldott anyagok azonosítását tudjuk elvégezni, illetve szerkezetükre vonatkozóan tudunk olyan különböző szintű adatokhoz jutni, mint pl. az összetétel, a jelenlévő csoportok, a molekula geometriája, a központi ion oxidációs állapota, stb.

Amikor egy adott módszerrel dolgozunk, nem feltétlenül szükséges részleteiben ismerni a készülék működését, bár az ilyen irányú ismereteink segítenek abban, hogy a leghasznosabb adatokhoz jussunk. Lehetőség van arra is, hogy modern adatfeldolgozó módszereket használva a kísérleti adatokat szerkezeti információvá alakítsuk át anélkül, hogy részletesen ismernénk a módszer elméleti alapjait. Az viszont egy vegyész számára létfontosságú, hogy a kapott szerkezeti információkat értelmezni tudja. Ezért a kurzus során az ilyen értelmezésekre helyezzük a fő hangsúlyt. Ismertetjük az egyes mérési módszerek fizikai alapelveit, de nem mélyedünk bele az elméleti részletekbe, és támaszkodunk az előzetes tanulmányok során szerzett ismeretekre is. Ezt a **közelítést találhatja az érdeklődő abban a klasszikusnak számító könyvben is, amit a fejezet szerzője maga is forrásként használ** (E.A.V. Ebsworth, David W.H. Rankin, Stephen Cradock, **Structural Methods in Inorganic Chemistry, 2nd edition, Blackwell, Oxford, 1991**). Ebben a felfogásban szükség szerint utalunk olyan forrásmunkákra, ahol az érdeklődők részletesebb és szigorúbb tárgyalásmódot találhatnak.

Előzetes anyagszerkezeti, analitikai tanulmányaik során valójában csaknem minden részkérdésről hallhattak már azok, akik haladottabb szervetlen kémiát, koordinációs kémiát akarnak tanulni. Mégis tanulságos számba venni, milyen kérdéseket is kell feltenni, miközben meg akarjuk tudni, valóban az történik-e a lombikunkban, amit terveztünk. A kémiai reakció termékeinek azonosítása és jellemzése egy hosszú és nehéz folyamat, mely egyaránt magába foglal elválasztási és azonosítási módszereket. (Minket most nem az elválasztás érdekel ugyan elsősorban, de a helyesen használt azonosítási módszerekkel lerövidíthető és célirányosabbá tehető a termékek elválasztása és tisztítása is. Persze igaz ez fordítva is, hiszen az elválasztást követően sokszor egyszerűbb az azonosítás vagy a szerkezet meghatározása.) A kérdések, melyekre válaszolni próbálunk, az adott vizsgálandó rendszertől, valamint az elválasztás és tisztítás előrehaladásától függnék. Ha olyan reakciókkal foglalkozunk, melyek során korábban még soha elő nem állított termékek keletkeznek, akkor a következő **nyolc kérdés** figyelembe vételével haladhatunk az egyre finomabb részletek felé:

- Tartalmaz-e az anyagunk olyan ismert vegyületet, amit azonosítani tudunk?
- Tiszta-e az anyagunk?
- Milyen funkciós csoportokat tartalmaz?
- Mi az összetétele és a molekulatömeg (ha ez értelmezhető)?
- Hogyan kapcsolódnak a funkciós csoportok egymáshoz - milyen a kapcsolódási sorrend?
- Milyen a molekuláris szimmetria?
- Mekkora a kötéstávolságok (vagy a magok közötti távolságok) és a kötésszögek?
- Mit mondhatunk a kérdéses anyag elektronszerkezetéről?

Az első négy kérdésre válaszolva keverékekről (is) kapunk információt; az utolsó néhány kérdés csak egyedi vegyületekre vonatkozhat. Hogy melyik módszerrel, módszerekkel próbálkozhatunk választ kapni néhány vagy az összes kérdésünkre, az attól függ, milyen anyagféleséggel is van dolgunk. A 7.1. táblázatban az előbbi kérdésekből néhány megválaszolására alkalmas módszer csoportosítása látható. A táblázat értékeli az egyes eljárások fontosságát az egyes kérdésekre adandó válaszok szempontjából és bemutatja azt is, hogy a szükséges műszer milyen könnyen érhető el.

7.1. táblázat - Néhány fizikai módszer felhasználhatósága szerkezet-meghatározásra kondenzált fázisban.

A keresett információ	A minta halmazállapota folyadék vagy oldat	A minta halmazállapota szilárd
Ujjlenyomat ^a	IR, R	IR, R
	NMR	*Röntgendiffrakció por-módszerrel
	Tömegspektrometria ^b	Tömegspektrometria ^b
	UV/látható	UV/látható
Jelenlévő csoportok	IR, R	IR, R
	Tömegspektrometria ^b	Tömegspektrometria ^b
	NMR	*NMR
		**Mössbauer spektroszkópia
Molekuláris szimmetria	IR, *R	IR, *R
	NMR	*NMR
		Egykristály röntgendiffrakció
Kötéshosszak és kötésszögek	*** EXAFS	Egykristály röntgendiffrakció
		***Neutrodiffrakció
Elektronszerkezet ^c	UV/látható	UV/látható
	ESR	*UPS
	*XPS	*XPS
		**Mössbauer spektroszkópia

Ez a táblázat nem sorolja fel az összes módszert, elsősorban azok használatát mutatja, amelyekkel a továbbiakban foglalkozunk. (A gázfázis jelentősége a koordinációs kémiában kicsi, bár szervesen kis molekuláknál fontos lehet.) A 7.2. táblázatban találhatók meg az egyes rövidítések jelentései.

Kulcs (alkalmazva a magyarországi kutatóhelyekre): A félkövér betűs módszernek az adott esetben korlátozott a jelentősége; ha nincs csillag, a készülék a legtöbb laborban elérhető; * a készülék néhány laborban férhető hozzá; ** a készülék csak nagyon kevés laborban található meg; *** nagyon drága, speciális nagy berendezés van szükség, ami nem található meg Magyarországon, bár a hozzáférés nemzetközi együttműködésben biztosítható.

^a Majdnem minden spektroszkópiai módszer alkalmazható ismert részecskék felismerésére; ez a táblázat csak néhány fontos alkalmazást sorol fel.

^b A minta lehet kondenzált fázisú, de a keletkező ionokat mindig gázfázisban vizsgáljuk.

^c Az elektronszerkezetre következtethetünk számos spektroszkópiai módszerből, mint pl. kémiai eltolódásból (NMR), erőállandóból és sávintenzitásból (IR/R) és kötéshosszakból (mikrohullám). Ez a lista csak megemlíti azokat a módszereket, amelyek közvetlen információt adnak az elektronok energiaszintjeiről vagy a töltéssűrűségről.

7.2. táblázat - Spektroszkópiai és szerkezetvizsgáló módszerek betűszavainak szójegyzéke

Módszer	Leírás	Alkalmazás
---------	--------	------------

Szerkezetvizsgálati módszerek
lehetőségei és korlátai oldatfázisban

Módszer	Leírás	Alkalmazás
AAS: Atomabszorpciós spektroszkópia	Az atomok elektronszínképe lángban	Elemanalízis
AES: Auger elektron spektroszkópia	Nagy energiájú sugárzás elnyelése nyomán szilárd testekből kilépő másodlagos fotoelektronok sebességi spektrumai	Szilárd felületek vizsgálata, atomok azonosítása és információ az atomok közvetlen környezetéről
CD: Cirkuláris dikroizmus	A jobbra és balra cirkulárisan polarizált fény abszorpciós koefficiensei közötti különbség tanulmányozása	Optikailag aktív részecskék, különösen átmenetifém-komplexek vizsgálata
COSY: Korrelációs spektroszkópia	Kétdimenziós NMR módszer	A magok közötti csatolásról ad felvilágosítást
CP-MAS(S): Keresztpolarizációs mágikus szögű (minta) forgatás	Gyakran kis természetes előfordulású magok NMR spektrumaiban a vonalszélességet csökkentő módszer. Szilárd anyagokban használják az impulzus heteronukleáris kettős rezonanciát a mágikus szögű forgatással (lásd ott) kombinálva	Szilárd anyagok ¹³ C-NMR spektrumai esetén fontos; hasznos sok egyéb mag esetén is
DANTE: Szelektív gerjesztés késleltetéssel váltakozó nutáció révén	Az NMR spektroszkópiában használják pl. mágneszettség-átviteli kísérletben	Egyszerűsíti az összetett spektrumokat és alkalmas a cserefolyamatok tanulmányozására
DEPT: Torzításmentes erősítés polarizáció átvitelével	Néhány NMR kísérletben megnöveli az intenzitást; megkülönböztethetők a 3, 2, 1 vagy egyetlenegy protonnal sem csatoló magok rezonancia jelei	A CH ₃ , CH ₂ , CH csoportok esetében a ¹³ C rezonanciajelek megkülönböztetése
2D-NMR: Kétdimenziós mágneses rezonancia spektroszkópia	Az NMR kiterjesztése, két frekvencia paraméter függvényében mutatja be a rezonancia jeleket	Bonyolult 1D-NMR spektrumok elemzésére, valamint ismeretlen szerkezeteken belüli konnektivitások meghatározására
ED: Elektrondiffrakció	Elektronok diffrakciója rendszerint gázokkal	Atomok közötti távolságot ad meg
EDX (néha EDAX): Energiadiszipatív röntgenspektroszkópia	Szilárd minták elektronokkal történő bombázása során bekövetkező röntgenfluoreszcencia (lásd ott)	Az elektronmikroszkópban gyakran az EELS-sel kapcsolva analitikai eszközként használják
Elektronspektroszkópia	Sugárzás abszorpciója vagy emissziója rendszerint a látható vagy UV tartományban, melyet az elektronállapot megváltozása kísér. (Hívjuk atomspektroszkópiának is)	Elektron energia spektrumok, melyek mind a magasabb mind az alacsonyabb energiájú állapotok rezgési és forgási finomszerkezetét tartalmazhatják
EM: Elektronmikroszkópia, mely magában foglalja a SEM (páztázó), TEM (transzmissziós), STEM (páztázó transzmissziós) és a HREM (nagy felbontású) elektronmikroszkópiát	Elektronsugárzás alkalmazása felületek mikroszerkezetének megismerésére	A felület szerkezetének és a felületi hibáknak rendkívül finom részletességű feltárása (majdnem molekuláris szintű felbontás)
ENDOR: Elektron-mag kettős rezonancia	Az ESR spektrum megfigyelése a magspin átmenetek besugárzása mellett	Spektrumok egyszerűsítése és értelmezése
EPR: Elektron paramágneses rezonancia spektroszkópia	Az elektronspin rezonancia spektroszkópia (lásd ott) másik neve, főképpen gyökök vizsgálatára	

Szerkezetvizsgálati módszerek
lehetőségei és korlátai oldatfázisban

Módszer	Leírás	Alkalmazás
	használják gáz fázisban vagy molekulásugarakban, lefagyasztott oldatokban	
ESCA: Elektronspektroszkópia kémiai analízis céljára	A röntgen-fotoelektronspektroszkópia (lásd ott) másik neve	Kémiai analitika, elektronkötési energiák segítségével oxidációs állapot meghatározása komplexekben
ESR: Elektronspin rezonancia spektroszkópia	Mágneses térben a párosítatlan elektronokkal mágneses nívói közötti átmenetek megfigyelése	Bármilyen, legalább egy párosítatlan elektront tartalmazó részecske vizsgálata
EXAFS: Kiterjesztett röntgen-abszorpciós finomszerkezet	Röntgenabszorpciós spektrumok az abszorpciós tartományban az egyes elemek abszorpciós éleinek környezetében	Szilárd anyagok, folyadékok, oldatok, felületek esetén stb. a kérdéses elem atomjai körül az atomok közötti távolságok eloszlását adja meg
EXSY: Cserespektroszkópia	Kétdimenziós NMR technika, hqasonló a NOESY-hoz (lásd ott)	A kicserélődési reakciók sebességéről ad információt
Fluoreszcencia spektroszkópia	A minta látható vagy UV fénnyel való besugárzásából származó fluoreszcencia analízise - lásd még: LIF, elektronspektroszkópia	Kémiai analitika, biokémia
FTIR: Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia	Infravörös spektroszkópia, melyhez Fourier transzformációs spektrométert használnak	Funkciós csoportok azonosítása
HETCOR (HCOR): Heteronukleáris korrelációs spektroszkópia	Heteronukleáris kétdimenziós NMR módszer; kapcsolatban van a COSY-val (lásd ott)	Heteronukleáris csatolásokról ad információt
HOESY: Heteronukleáris Overhauser effektusú spektroszkópia	A NOESY (lásd ott) heteronukleáris változata	A magok térbeni közelségéről és a cserefolyamatokról nyújt felvilágosítást
IR: Infravörös spektroszkópia	A sugárzás abszorpciója vagy emissziója az IR tartományban, mely rendszerint a rezgési állapot megváltozásával van kapcsolatban	Rezgési és rezgési-forgási átmenetek vizsgálata
Látható spektroszkópia	Színes minták elektronátmenetekkel kapcsolatos abszorpciója vagy emissziója a látható tartományban	Elektronátmenetek energiái, melyek esetleg tartalmazhatnak rezgési és forgási részleteket
MAS(S): Mágikus szögű forgatás (MAR más néven)	Szilárd anyagoktól származó NMR jelek szélességét csökkentő módszer. Azonos a CP-MASS-sel, csak ott még egyidejűleg keresztpolarizációt is alkalmaznak	Segítségével szilárd anyagokról nagy felbontású NMR felvételek nyerhetők
Mátrix izolálás	Anyagminta előállítása kémiailag inert anyag fagyott mátrixában. Megkönnyíti az azt követő spektroszkópiai - IR, Raman, ESR vagy elektronspektroszkópiai - vizsgálatokat	Reaktív, labilis, rövid élettartamú részecskék tanulmányozása; stabil részecskék elkülönített molekuláinak a forgási sávoktól mentes IR spektrumai is tanulmányozhatók.
MCD: Mágneses cirkuláris dikroizmus	A mintának a balra és jobbra cirkulárisan polarizált fényre vonatkozó abszorpciós koefficienseinek különbségét vizsgálja mágneses térben.	Láthatóvá teszi azokat az elektronátmeneteket, amelyek hagyományos elektronspektroszkópiával nem oldhatók fel, és az alap- és gerjesztett állapotok elektromos és

Szerkezetvizsgálati módszerek
lehetőségei és korlátai oldatfázisban

Módszer	Leírás	Alkalmazás
		mágneses tulajdonságairól ad információt
MS/MS: Többfokozatú tömegspektrometria	Két tömegspektrométer egy meghatározott ion előállítására és kiválasztására, melyet tovább gerjesztenek, így a fragmentációja tanulmányozható	Ionok szelektív tanulmányozása; nagy teljesítményű analitikai eszköz
Neutrontdiffrakció	Neutronok diffrakciója, főképpen kristályos anyagokon	Szerkezetmeghatározás, különösen a hidrogén atomok helyének meghatározására alkalmas
NGR: Nukleáris gamma rezonancia spektroszkópia	A Mössbauer spektroszkópia (lásd ott) másik neve	
NMDR: Magmágneses kettős-rezonancia spektroszkópia	Ugyanaz mint az NMR, csak két rádiófrekvencián történik a besugárzás	Számos alkalmazási lehetőség, de különösen a nagyon összetett NMR spektrumok egyszerűsítésénél hasznos
NMR: Magmágneses rezonancia spektroszkópia	A magspinekkal kapcsolatos, a mag mágneses szintjei közötti átmenetek megfigyelése mágneses térben	Számos alkalmazási lehetőség, főleg ismert és ismeretlen vegyületek azonosítására
Raman spektroszkópia	Látható vagy UV tartományba eső intenzív monokromatikus fénnel besugárzott minta által emittált szórt sugárzás megfigyelése	A minta rezgési és forgási spektrumai, az IR abszorpciótól/emissziótól eltérő kiválasztási szabályokkal
Rezgési spektroszkópia	A rezgési állapotokban, igen gyakran IR abszorpció vagy Raman szórással hatására bekövetkező változások vizsgálata	Rengeteg alkalmazási lehetőség, ide tartozik ismert vegyületek, valamint ismeretlen vegyületek funkciócsoportjainak azonosítása
Röntgendiffrakció	Röntgensugarak diffrakciója rendszerint kristályos anyagokon	Pontos szerkezeti információt ad (atomok helyzete) és atomi mozgásokról is tájékoztat
Távolsági infravörös spektroszkópia	IR spektroszkópia 200 cm ⁻¹ alatt	Nehéz atomokat tartalmazó deformációs alprezgések, a nagyon nehéz atomokat magába foglaló vegyérték rezgések, torziós rezgések stb. vizsgálata
MS: Tömegspektrometria	A molekulaionok és bomlástermékei tömeg és töltésszerinti analízise. Az esetlegesen hozzátartozó előtétiszó az ionizáció mikéntjére utal.	Megadja a molekulatömeget és a fragmentáció mintázatát, mely segíthet a szerkezet (kapcsolódás) megmagyarázásában. Megadhatja még a kötési disszociációs energiákat stb. is.
UV/látható spektroszkópia	Az elektronátmeneteknek tulajdonítható abszorpció vagy emisszió az UV vagy látható tartományban	Elektronátmenetek energiái, mely nagy felbontásban rezgési vagy forgási részleteket is tartalmazhat
XANES: Röntgensugár abszorpció az él közelében	Lényegében azonos az EXAFS-sel	Mint amire az EXAFS jó: a nagy energiájú elektronátmenetekről is ad információt
XPS: Röntgen-fotoelektron-spektroszkópia	Röntgensugár forrással besugárzott mintából kilépő fotoelektronok sebességi analízise	A betöltött vegyérték és a belső elektronok szintjei energiái; a mintában a kapcsolódó atomok azonosítása és vegyértékállapota
XRF: Röntgenfluoreszcencia spektroszkópia	Karakterisztikus röntgensugarak emissziója	Minták atomi összetételének kimutatása és mérése

Módszer	Leírás	Alkalmazás
	bombázással gerjesztett szilárd mintákból	

A legtöbb spektroszkópai módszer alkalmas egyes vegyületek **ujjlenyomatának** megadására. Például bonyolult szerves molekuláknak olyan **IR spektrumuk** van, melyeket nem lehet részletesen kielemezni, azonban igen hasznosak az egyes csúcsok azonosítása nélkül is, mint ujjlenyomatok. **Por röntgendiffrakcióval** analízálhatók kristályos szilárd anyagok, melyek jól meghatározott és jellemző vonalszerkezetet adnak, és ezen vonalszerkezetek felhasználhatók további részletes elemzés nélkül az (ismert) anyagok azonosítására. Vasércék ⁵⁷Fe **Mössbauer spektrumainak** jellegzetes mágneses felhasadási képei lehetnek, melyek elemzés nélkül használhatók ismert anyagok azonosítására. A bonyolult spektrumokat valóban nehéz részletesen kielemezni, de ezek a közvetlen azonosításra gyakran sokkal hasznosabbak az egyszerű spektrumoknál.

Gyakran lehetséges a szennyeződésekől származó jelek gyengülésének követése is, ami a tisztítási folyamat felbecsülhetetlen fokmérője. Sajnos azonban nem létezik olyan spektroszkópai módszer, amely általánosan használható tisztaságvizsgálatra. Gyakran használt kifejezés az „NMR-tiszta”, de ennek is tudni kell a határait, jelentését. Például a ³¹P-NMR spektroszkópia nem fogja azt kimutatni, hogy egy P(OMe)₃ minta 90% MeOH-t tartalmaz, vagy egy ¹H NMR felvétel nem utal pl. NaCl szennyezésre. Amit tehetünk az az, hogy több módszert használunk és meggyőződünk arról, hogy egyik spektrum sem tartalmaz a főtermékétől eltérő jeleket.

Amikor többet szeretnénk megtudni a molekula összetételéről (összegképletéről), a jelenlévő funkciós csoportokról, a molekulatömegéről és a molekula térszerkezetéről (amit gyakran csak a „molekula geometriájaként” emlegetünk), a használható módszerek a minta halmazállapotától és a típusától függenek. Az elemanalízis fontos, de ennek mikéntjét nem tárgyaljuk. Megbízható módszerek vannak majdnem minden elem mennyiségi meghatározására. Normális körülmények között az ilyenfajta méréseket speciális laboratóriumokban végzik el égetésen vagy feltáráson alapuló módszereket használva, melyeket tömegmérés, titrálás vagy valamilyen fizikai módszer, mint pl. atomabszorpciós spektroszkópia követ. Manapság viszonylag kevés szervetlen vegyületet jellemeznek teljes elemanalízissel, mivel nem lenne bölcs dolog kizárólag a rutinszerűen használt szén és hidrogén analízissel jellemezni egy-egy új komplex vegyületet. Az elemanalízis emellett majdnem mindig destruktív és költséges is.

Egy illékony (vagy valahogyan azzá tett) vegyület **molekulatömegének meghatározására** használhatjuk a **tömegspektrometriát**, ahogy régen a klasszikus Dumas módszert alkalmazták ismert térfogatú gőz tömegének közvetlen mérésére. A modern ionizációs módszerekkel gyakorlatilag az összes vegyület tömegspektrumát megkaphatjuk, akár hagyományos értelemben illékony az, akár nem. Így gyakran lehetőség nyílik a molekulaion azonosítására és a molekulatömeg meghatározására. A jelenlévő vegyületnek nem szükséges még csak tisztának sem lennie: a tömegspektrometria megadja az egyedi vegyületek molekulatömegét szükség esetén nagy pontossággal. (Ne feledjük persze, ha a minta eredetileg oldatban volt is, a „repülő” ion szilárd állapotból került gázfázisba, azaz drámai változások történhetnek az oldat egyensúlyi állapotához képest.) Ezzel ellentétben a gőzsűrűség-mérés a teljes mintára jellemző átlagos molekulatömeget ad meg. (A molekulatömeget oldatban a kolligatív sajátságok, főképpen az ozmózisnyomás mérésével lehet meghatározni. Ezek nem egészen pontosak, de azt el lehet így dönteni, hogy a vegyület oldatban asszociált vagy disszociált formában van-e.)

A **rezgési spektroszkópia** segítségével rendszerint képet kaphatunk a jelenlévő funkciós csoportokról. A szerves funkciós csoportokra megrajzolható korrelációs görbék kiterjeszthetők fémorganikus rendszerekre és hasonló korrelációk léteznek tisztán szervetlen vegyületek esetén is. Ha csak nehéz atomokat tartalmaz a vegyület, akkor az alacsony frekvenciájú rezgésekre kell támaszkodnunk.

Ha a vegyület megfelelő NMR-aktív magokat tartalmaz, sok mindent megtudhatunk az **NMR spektrumokból**, vagy ha a molekula párosítatlan elektronokat tartalmaz, akkor az **ESR spektrumokból**. Ezen módszerekkel már meghatározhatjuk a csoportok közötti sztereokémiai kapcsolatokat is.

Ha a **kötéshosszak** és a **kötésszögeket** pontosan akarjuk megmérni, már kevesebb módszer közül választhatunk. Ha egy anyag **egy kristály-röntgendiffrakcióval** vizsgálható, akkor egyszerű dolgunk van: meg lehet határozni nagyon bonyolult szerkezeteket és nem is kell mindig tudnunk, hogy mit vizsgálunk, mielőtt a molekula pontos geometriáját meghatároznánk. (Persze a legérdekesebb anyagok általában „nem szeretnek” alkalmas egykristályt képezni.) Bizonyos esetekben a krisztallográfia segítségével egyszerre tudunk válaszolni a **konnektivitással** (vagyis, hogy egy adott atomhoz milyen más atomok kapcsolódnak), a **szimmetriával** és a **geometriával** kapcsolatos kérdésekre. Ilyen esetekben a legnagyobb bizonytalanság az, hogy **a vizsgált kristály vajon jellemző-e az egész mintára** vagy sem. Nagyon sok olyan példa ismert, ahol a nagy nehezen előállított

egykristályról kiderült, hogy az a vizsgált vegyület bomlás-, oxidációs- vagy hidrolízis-terméke, vagy egy kis mennyiségben jelenlévő melléktermék, esetleg szennyezés. (Itt is emlékeznünk kell az egyensúlyi rendszerek elvi korlátaira is, mivel a kristályosítás nagyon is elválasztási művelet!)

Amikor azonban elkezdjük részletesen vizsgálni az eddig említett módszerekkel kapott információkat, arra jutunk, hogy a legtöbbjük korlátozott érvényű. Úgy tűnik, hogy a röntgenkristallográfia válaszolni tud ugyan az összes kérdésünkre, de csak egy nagyon különleges helyzetben lévő objektum esetében. **Befagyasztott pillanattfelvételt** ad egy molekula olyan formájáról, amely a szomszédok, a mátrix által kifejtett erőter „fogságában” van. Szilárd fázisban számos molekula az oldatban vagy gázfázisban létezőtől eltérő konformációt, sőt esetenként teljesen eltérő szerkezetet vehet fel. Ha ezt nem vesszük figyelembe, hibát követünk el! Ezzel szemben a molekulák oldatban dinamikusan viselkednek: csavarodnak, rezegnek, forognak, esetleg más molekulákkal elektronokat, atomokat vagy akár atomcsoportokat cserélnek és a molekulán belül a csoportok kicserélődhetnek. Ha tehát az egyes molekulák szerkezetét meg akarjuk érteni, akkor annyiféle módszerrel kell azt megvizsgálunk, amennyivel csak lehetséges.

1. Időskálák a szerkezetvizsgálat során

7.1. ábra - Az elektromágneses sugárzás színeke, a fontos spektroszkópiai módszerek és a sugárzás energiája, valamint hullámhossza közötti kapcsolat

Spektrális tartományok													
γ sugár	Kemény röntgens.	Lágy röntgens.	Vákuum UV	Közeli UV	Látható kék	Közeli IR	Közepes IR	Távoli IR	Szubmilli-méter	Milli-méter	Mikro-hullám	Rádió-hullám	
<	5Å	100Å	2000Å		0,7µm	2,5µm	25µm		1mm		10cm→	λ	
			10nm	200nm	400nm	700nm	2500nm						
$> 10^9$	2×10^7	10^6	5×10^4	$2,5 \times 10^4$	$1,4 \times 10^4$	4000	400		10			0,1	(cm^{-1})
12×10^9	240×10^6	12×10^6	600×10^3	300×10^3	170×10^3	48×10^3	5×10^3		120			1,2	(Jmol^{-1})
120000	2400	120	6	3	1,7	0,5	0,05		0,001			0,00001	(eV)
3×10^{19}	6×10^{17}	3×10^{16}	$1,5 \times 10^{15}$	$7,5 \times 10^{14}$	4×10^{14}	$1,2 \times 10^{14}$	$1,2 \times 10^{13}$		3×10^{11}			3×10^9	v(Hz)
XRF		Elektron			Forgási								
Mössbauer		XPS	UPS		Rezgési								
												NMR	
												ESR	NQR
SPEKTROSKÓPIAI MÓDSZEREK													
GED	XRD												
Magenergiák		Kémiai energiák			Molekuláris energiák				Spinenergiák				

Minden spektrum valójában egy intenzitás – energia függvény függetlenül attól, hogy elnyelési (abszorpció), vagy kibocsátási (emissziós) változatról beszélünk. Figyeljük meg, hogy az energiát gyakran cm^{-1} , eV vagy Hz-ben adják meg, melyek közül-szigorúan véve-egyik sem energia egység, noha mindig megkereshető a kapcsolat az x-tengely tradicionális dimenziója és a sugárzás energiája között, azaz átszámolható az egység az adott elektromágneses sugárzás energiájára.

A szervesetlen vegyületek* vizsgálatára használható fizikai módszerek többféle folyamaton alapulnak. A szerkezeti következtetéseink összefüggnek ezen folyamatok időbeli lefolyásával. Fontos tehát, hogy ezzel tisztában legyünk, nehogy téves következtetésekre jussunk. Bármilyen típusú kísérletről legyen is szó, valójában négy különböző időt kell figyelembe venni: **1.: a sugárzás energia kvantuma (vagy a részecske) és a molekulán közötti kölcsönhatás időtartama; 2. a molekula (adott spektroszkópiában) gerjesztett állapotának élettartama; 3.a vizsgált molekula (kémiai objektum) minimális élettartama**, ami alatt az, mint

létező objektum egyáltalán tanulmányozható; **4. a kísérlet teljes időtartama**, amely idő alatt a vizsgálati célpontunkat megfigyeljük. Ez lehet néhány nap vagy akár 10-12 s is.

Megjegyzés: a vizsgálatunk tárgyát képező kémiai objektum sokféle lehet: atom, diszkrét kis vagy nagy molekula, polimer, egyatomos vagy összetett ion, gyök stb. A magyar koordinációs kémiai nevezéktanban gyakran használt „részecske” az angol „species” fordítása, egy adott komplexet jelent. Ugyanakkor a fény kettős természete értelmezésénél használt részecske (korpuszcula), vagy az atomfizikában használt elemi részecske (pl. neutron) természetesen mást jelent.*

Mielőtt ezeket tovább vizsgálánk, érdemes egy pillantást vetni a tipikus molekuláris folyamatok időskáláira, hogy ezeket összehasonlíthassuk a szerkezetvizsgáló módszerekhez tartozó időskálákkal. A tipikus rezgési frekvenciák 10^{13} - 10^{14} Hz nagyságrendűek, míg a forgási frekvenciák 10^{10} - 10^{12} Hz körül vannak. Az ammónia inverziójának sebessége kb. 10^{11} Hz szobahőmérsékleten, míg ugyanez a foszfin esetén 10^3 Hz. A metán inverziójának sebessége 10^{15} Hz - így egy molekula átlagosan 100 millió évenként invertálódik! (A Föld becsült kora 4,6 milliárd év, ami kb. 10^{16} s!) A PF_5 pszeudorotációjának sebessége, amely során az axiális helyzetű fluoratomok ekvatoriális helyzetbe kerülnek és fordítva, kb. 10^5 Hz szobahőmérsékleten, míg PCl_5 esetén ez 10^{-4} Hz.

1. A sugárzás energia kvantuma (vagy a részecske) és a molekulánk közötti kölcsönhatás időtartama. Az idő ameddig a sugárzás egyáltalán kölcsönhatásban lehet a molekulával, lényegében az az időtartam, ami alatt a foton a molekula vagy annak megfelelő része mellett elhalad. A részecskék, amiket a diffrakciós kísérletben használunk (elektron, neutron) a fénysebességnél sokkal lassabban mozognak ugyan, de az összes ilyen esetben a kölcsönhatás időtartama 10^{-16} - 10^{-19} s. Ez sokkal rövidebb annál, mint ami a molekuláris rezgésekhez, forgásokhoz vagy átrendeződésekhez szükséges, így minden egyes részecske vagy foton a molekulát egy pillanatnyi szerkezetben és egy adott elektron-, rezgési és forgási állapotban "látja".

2. A gerjesztett állapot élettartama. Néhány spektroszkópiai eljárás során elektromágneses sugárzást használva ez a molekuláris állapot megváltozik, míg olyan módszerek esetén, mint az NMR vagy az ESR, a mag vagy az elektron spin állapotában következik be a változás. A diffrakciós kísérletekben nincs ennek megfelelő jelenség. Ezen folyamatokban van egy effektív élettartam, ami a magasabb, gerjesztett állapotnak az alacsonyabb állapotba történő átalakulásával kapcsolatos. Ez az élettartam - amit relaxációs időnek neveznek - általában rövid, ha az energia különbség nagy az alap és a gerjesztett állapot között, és hosszabb, ha ez a különbség kicsi. (Ez a kapcsolat a valós rendszerekben nem ilyen egyszerű, de „ököl szabályként” mégis érdemes megjegyezni.) Így az alacsony energiájú módszerekre, mint pl. az NMR, jellemző relaxációs idők viszonylag hosszúak (gyakran jó néhány másodperc), addig a nagyobb energiájú módszerekkel kapcsolatos relaxációs idők a fentieknek megfelelően rövidebbek. A 7.3. táblázatban néhány spektroszkópiai módszer átmenetére jellemző frekvencia található meg a tipikus relaxációs időkkel együtt.

Amikor a **relaxációs idő igen rövid**, akkor a bizonytalansági reláció fontossá válik, mert a gerjesztett állapot τ élettartama és energiájának ΔE bizonytalansága a következő kapcsolatban állnak egymással: $\tau \Delta E \approx \hbar$. ($\hbar = h/2\pi$, h a Planck állandó). A spektrumok az átmeneteket ábrázoló vonalakból állnak, és ha a bizonytalanság a gerjesztett állapotban nagyobbá válik, akkor ezen vonalak kiszélesedhetnek, így a **felbontás* elvész** és szélsőséges esetekben a teljes spektrum egyetlen rendkívül széles púppá válhat. A $\hbar$ állandó nagyon kicsi, kb. 10^{-34} Js, de oldatban lévő átmenetifém-komplexek elektronspektrumai esetén a relaxációs idők jellemzően 10^{-15} s körül vannak, így ΔE 10^{-19} J/molekula vagy 60 kJ/mol nagyságrendű. Ez összemérhető a bekövetkező átmenetek energiáival. A legtöbb ilyen elektronspektrum ezért néhány széles sávból áll és sok, potenciálisan hasznos információ elvész.

**A felbontás az a minimális távolság a spektrumban (Hz, cm^{-1} , nm stb. egységben), ami még két jel elkülönült megjelenését lehetővé teszi. A felbontás erőssége, R , az átmenet szélességének (hullámszámban, hullámhosszban vagy frekvenciában) és a felbontásnak a hányadosa. (http://en.wikipedia.org/wiki/Spectral_resolution#IUPAC_definition) Ez a definíció mintha nem illene a kis és nagy felbontás szokásos használatához. A nagy (jó) felbontás sok jel detektálását teszi lehetővé kicsi, a kis (rossz) felbontás kevés jelét esetleg nagyobb energiatartományban. Valójában tehát inkább a felbontás erősségét kellene használnunk.*

A jó felbontás a fentiek szerint tehát a **kisenergiájú spektroszkópiák** sajátja. Persze ez sincs „ingyen”: az alap és gerjesztett állapot kis energia-különbsége miatt kicsi az eltérés a szintek betöltöttsége között, amint azt a Boltzmann-eloszlás képlete mutatja: $n_{\text{felső}}/n_{\text{alsó}} = e^{-\Delta E/kT}$, ahol ΔE az energiakülönbség, k a Boltzmann állandó, T az abszolút hőmérséklet. (Ráadásul a relaxáció is lassú!) Ez fizikailag azt jelenti, hogy az ilyen spektroszkópiában a jel gyenge, azaz **kicsi az érzékenység**, a megfelelő jel/zaj viszony eléréséhez nagy koncentrációjú minta

szükséges. Fordított módon a **nagyenergiájú spektroszkópiák nagy érzékenységek lehetnek**, de a felbontásuk gyenge.

Fontos azt felismerni, hogy a relaxációs idők egyrészt az atomnak vagy a molekulának a saját tulajdonságaitól, másrészt külső, környezeti tényezőktől függenek. Így a gázok forgási spektrumaiban a vonalszélességek (melyek a forgási relaxációs időkkal vannak kapcsolatban) a molekulák ütközései közötti idő középértékétől függenek, ami pedig a gáz nyomásától függ. Folyadékokban az ütközések élettartama sokkal rövidebb és így a forgási energia valójában nem kvantált. Másrészt, ha az ütközések valószínűségét lecsökkentjük, mint pl. egy molekulanyalábban, akkor megnövelhetjük a relaxációs időt, csökkenthetjük a vonalszélességet és így javul a felbontás. Természetesen a relaxációs idő csak egy minimális spektrális vonalszélességet határoz meg, amelyet más hatások, kísérleti tényezők kiszélesíthetnek.

7.3. táblázat - Néhány spektroszkópai módszer tipikus relaxációs idő adatai

Módszer	Gerjesztett állapot energiája (Hz)	Tipikus relaxációs idő (másodperc)	Tipikus vonalszélesség (Hz)
NMR (oldat)	10^8	10	10^{-1}
ESR (oldat)	10^{10}	10^{-5}	10^5
Forgási spektroszkópia (gáz)	10^{11}	10^{-4}	10^4
Rezgési spektroszkópia (gáz)	10^{14}	10^{-8}	10^8
Elektron spektroszkópia (oldat)	10^{16}	10^{-15}	10^{15}
Mössbauer spektroszkópia (szilárd)	10^{19}	10^{-8}	10^8

Láthatjuk a 7.3 táblázatból azt, hogy az NMR kísérletekben **a relaxációs idők viszonylag hosszúak**, a tipikus nagyságrend 1-10 s közé esik, így **a vonalszélesség sokkal kisebb**, mint a többi spektrum esetén. Azonban még a vonalszélesség ezen kis értéke is problémát okozhat, mert az NMR az energia tartománya is nagyon kicsi. Különösen igaz ez akkor, amikor a relaxációs idők sokkal kisebbek, mint egy másodperc, pl. kvadrupólus magok esetén. Ilyenkor a vonalak olyan szélesek lehetnek, hogy már egyáltalán nem is detektálhatóak.

A legtöbb spektroszkópai módszer alkalmazásakor a gerjesztett állapot keletkezésével járó energiaabszorpciót kísérjük figyelemmel. Néha, főleg a Fourier transzformációs NMR esetében a gerjesztett állapot relaxációját észleljük. Mivel ez néhány másodpercnél is tovább tarthat, lehetőség van arra, hogy **egy molekulában a magok gerjesztődjenek, és a megfigyelés ideje alatt kémiai reakcióval átkerüljenek egy másik molekulába** vagy belső átrendeződés történjen a molekulán belül. Ilyen esetben a kísérlet tájékoztathat minket a csere, vagy az átalakulás és a relaxáció relatív sebességéről. Ehhez hasonló, 1 Hz körüli sebességre más módszerekkel meglehetősen nehéz információt nyerni. Az eljárás részleteiről az NMR mágneszettség-átviteli vizsgálatok kapcsán lesz szó.

3. A vizsgált molekula (kémiai objektum) minimális élettartama. Ez a harmadikféle idő, amit együtt kell figyelembe vennünk a spektrum frekvencia skálájával. Ez az NMR spektrumok elemzésénél jut a legnagyobb szerephez, ahol gyakran emlegetjük „NMR időskálaként”, ami valójában nem más, mint a jelek Hz-ben mért távolsága. Tételizzük fel azt, hogy olyan vegyületünk van, amely két kémiaiag eltérő típusú metilcsoportot tartalmaz és ezek két, egymástól 100 Hz távolságra lévő proton-rezonanciajelet adnak. Ezután feltételezzük, hogy ezen metilcsoportok 100 Hz-nél sokkal nagyobb sebességgel helyet cserélnek. A spektrumunkban csak egy kiátlagolt jelet fogunk észlelni két különálló jel helyett. Azaz, ha az átrendeződések között a molekula élettartama sokkal nagyobb mint 0,01s, akkor két rezonanciajelet látunk, míg ha az élettartam sokkal kisebb 0,01s-nál, akkor csak egyet, a közbenső esetekben pedig kiszélesedett sávot láthatunk. Mivel a multinukleáris NMR fenti időskálája igen változatos lehet, így az NMR jelalak analízis $10\text{-}10^{(8)}$ Hz sebességű cserefolyamatok tanulmányozására használható. Az NMR spektroszkópia kapcsán részletesebben is foglalkozunk ezzel a lehetőséggel. (Hasonló elgondolások alkalmazhatók másfajta spektroszkópiák esetén is. Az átmenetek energiái azonban sokkal nagyobbak, mint amekkorák az NMR esetében; ezért viszonylag ritka az olyan, az NMR-től eltérő módszer, amit cserefolyamatok vizsgálatára használhatnánk. Van azért kivétel, pl. a fluoreszcencia gerjesztés átvitel, ez is megtörténhet kémiai cserével.)

4. A teljes idő, ami alatt a kísérleti adatainkat gyűjtjük. A diffrakciós kísérletekben egy molekula vagy kristály kb. 10^{-18} s alatt térít el egy-egy elektront, neutront vagy röntgen-fotont, és így valójában egy-egy statikus, pillanatnyi szerkezet képeződik le. De a kísérlet sok fotontól vagy részecskétől származó adatot tartalmaz és a molekulát mindegyik a molekula rezgési mozgásának különböző állapotában látja. Az rezgések kiátlagoló hatása törvényszerű, mert a diffrakciós kísérlet sokkal tovább tart, mint maga a rezgés. Hasonlóan, ha a kísérlet tovább tart, mint néhány kémiai reakció vagy cserefolyamat a mintában, akkor csak a keverékre jellemző adatokra számíthatunk. Így ha egy olyan A vegyület izomerizálódik, melynek élettartama egy perc, és belőle az A és B egyensúlyi keveréke jön létre, ugyanakkor egy órába telik az infravörös spektrum felvétele, akkor természetesen mind az A-hoz, mind a B-hez tartozó csúcsokat látni fogjuk a spektrumban. De ha tiszta A-ból indulunk ki és egy másodperc alatt megkapjuk a spektrumot, akkor az A anyagot majdnem tisztán fogjuk látni.

8. fejezet - Az NMR spektroszkópia alkalmazása a koordinációs kémiában

1. Mágneses magrezonancia-spektroszkópia (NMR)

Az NMR jelenség a legkisebb energiájú spektroszkópia, az elektromágneses spektrumnak a rádióhullámok hullámhossztartományába eső része, melyben az átmenetek (aktuálisan a mag mágneses nívói között) nagyon kis energiájúak. Az NMR kb. 1960 óta fokozatosan vált fontos eszközzé a szerves kémikusok körében. Igen részletes információt adhat a molekulákban vagy ionokban jelenlévő csoportokról, ha azok megfelelő magokat tartalmaznak. Ha szerves ligandumok vannak jelen a vizsgált komplex vegyületben, akkor az ^1H és ^{13}C jelenléte nyilvánvaló, de a ^{15}N , a ^{19}F vagy a ^{31}P magok (mind $I=1/2$) is a szerves kémiával azonos jelentőségűek lehetnek, szokásos alkalmazásukra itt nem térünk ki. Ilyenkor is fontos azonban arra emlékezni, hogy míg egy szokványos szerves molekulában az atomok kapcsolódása (konnectivitása) nem változik meg az NMR mérés időtartama alatt, addig egy lépcsőzetes komplexképződés során ez nem feltétlenül van így, a koordinatív kötések vagy azok egy része felszakadhat, de egy adott ligandum is cserélődhet a különböző fém-ligandum arányú komplexek között, és maga az egyensúlyi eloszlás is függ pl. a teljes koncentrációtól, a pH-tól, az elválasztás pedig (legtöbbször) elvileg sem jöhet szóba.

A szerves kémiában fontos szerepet játszhat a ^{11}B ($I=3/2$), az ^{17}O ($I=3/2$), a ^{29}Si ($I=1/2$), a ^{35}Cl ($I=3/2$), de a koordinációs kémia szemszögéből a legnagyobb előrelépést az hozta, amikor a mérés technika fejlődése lehetővé tette a fémek elemek NMR-aktív magjainak a detektálását. Ezek között van néhány $I=1/2$ spinnel rendelkező: pl. ^{89}Y , ^{103}Rh , ^{107}Ag , ^{111}Cd , ^{117}Sn , ^{195}Pt , ^{199}Hg , ^{205}Tl , ^{207}Pb ; és még több kvadrupólus mag ($I= n/2$, ahol $n=2,3,\dots,9$): pl. ^7Li ($I=3/2$), ^{23}Na ($I=3/2$), ^{27}Al ($I=5/2$), ^{51}V ($I=7/2$), ^{59}Co ($I=7/2$), ^{71}Ga ($I=3/2$), ^{115}In ($I=9/2$), ^{139}La ($I=7/2$). Csaknem minden elemnek van NMR-aktív izotópja, egy speciális interneten elérhető periódusos rendszerben gyorsan tájékozódhatunk erről (<http://www.bruker-nmr.de/guide/eNMR/chem/NMRnuclei.html>).

Ezeknek a magoknak a mérése általában lehetséges minden olyan NMR-laborban, ahol hangolható mérőfej van, de azért a rutin ^1H vagy ^{13}C NMR ismerete általában nem elégséges. Így pl. az eltérő **relaxációs idő**kkal (extrém nagy pl. az ^{89}Y -é, és igen rövid több kvadrupólus magé, ha a környezetük nem szimmetrikus), vagy az esetenként hatalmas **kémiai eltolódás-tartományokkal** számolni kell a gerjesztés biztosításánál, és a megfelelő mérő-ablak megtalálásánál, a digitális mintavételezés paramétereinek a beállításánál. Jó elvi és gyakorlati tanácsokat kaphatunk alapkönyvekből:

1. NMR and the Periodic Table, ed. by R.K. Harris and B.E. Mann, Academic Press, 1979
2. C. Breavard, P. Granger: Handbook of High Resolution Multinuclear NMR John Wiley & Sons, 1981
3. Sandström: Dynamic NMR Spectroscopy, Academic Press, London, 1982
4. J. K. M. Sanders, B. K. Hunter: Modern NMR Spectroscopy, Oxford University Press, 1987
5. A. E. Derome: Modern NMR Techniques for Chemistry Research, Pergamon, 1995
6. J. A. Iggo: *NMR Spectroscopy in Inorganic Chemistry*, Oxford Science Pub., 1999
7. P. S. Pregosin: *NMR in Organometallic Chemistry*, Wiley-VCH, 2012

Színvonalas összeállításokat találhatunk az interneten is, (<http://www.ebyte.it/library/Library.html#nmr>; <http://www.ebyte.it/library/refs/MROnlineTexts.html>), sőt YouTube videón is megnézhetjük a módszer alapjait: pl. (<http://www.youtube.com/watch?v=uNM801B9Y84>)

Magyar nyelven is van néhány hozzáférhető tankönyv:

P.J. Hore. Mágneses magrezonancia, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2004; (Szilágyi László fordításában).

Szalontai Gábor professzor kiváló oktatási segédanyagai és jegyzetei érhetők el a Pannon Egyetem honlapján, <http://www.solidnmr.hu/letoltes.html>

A mágneses rezonancia jelensége akkor következhet be, ha az elem megfelelő **izotópjának a magspin kvantumszáma (I)** (amire igaz, hogy $I=n/2$ és n egész szám) **nem nulla, a mag rendelkezik spinimpulzus-momentummal**. (Ezt röviden spin-nek is nevezzük. Értékét főleg a magban lévő protonok és neutronok száma határozza meg, ha pl. mindkettő páros, mint a ^{12}C vagy a ^{16}O izotóp esetében, akkor $I = 0$, a mag NMR-inaktív.)

A spinimpulzus-momentum nagysága $= [I(I+1)]^{1/2} \hbar$, a spinimpulzus-momentum vektormennyiség: iránya és nagysága is kvantált. Egy I spinű mag **I** impulzusmomentumának (a vektor jelleget jelzi a félkövér szedés, **I** nem tévesztendő össze az I kvantumszámmal), egy tetszőlegesen választott (pl. z) tengelyre nézve $2I + 1$ merőleges vetülete van. Azaz **I** z komponense, I_z , kvantált:

$$I_z = m\hbar$$

Ahol m , a mágneses kvantumszám, értéke $2I + 1$ lépésben egész szám értékekkel változik $+I$ és $-I$ között:

$$m = I, I-1, I-2, \dots, -I+1, -I$$

Ennek megfelelően egy $1/2$ spinű mag (^1H , ^{13}C , ^{195}Pt) impulzusmomentuma két irányt vehet fel ($I_z = \pm 1/2\hbar$, míg egy $I=1$ spinű magnak (pl. ^{15}N , ^2H) három állapota lehetséges ($I_z = 0, \pm\hbar$))

A **mag mágneses momentuma (μ , ami szintén vektor mennyiség)** egyenesen arányos az impulzusmomentumával (**I**), a γ arányossági tényezőt nevezzük giromágneses hányadosnak:

$$\mu = \gamma I$$

Mágneses mező (vagy a magyar szakirodalomban gyakran **tér**) távollétében egy I spinű mag összes $2I + 1$ orientációja azonos energiájú. Ez az elfajultság mágneses mezőben megszűnik: a **μ** mágneses momentum energiája **B** mágneses mezőben (ez is vektor!), a két vektor negatív skaláris szorzata:

$$E = -\mu \cdot B$$

Erős mágneses mező jelenlétében a z kvantálási tengely már nem tetszőleges, hanem megegyezik a mágneses mező irányával, ezért:

$$E = -\mu_z B,$$

ahol μ_z a **μ** z komponense (**μ** -nek a **B**-re vett vetülete) és B a mágneses mező (tér) erőssége (**B** nagysága). Behelyettesítve az $I_z = m\hbar$ és $\mu_z = \gamma I_z$ összefüggéseket:

$$E = -m\hbar\gamma B.$$

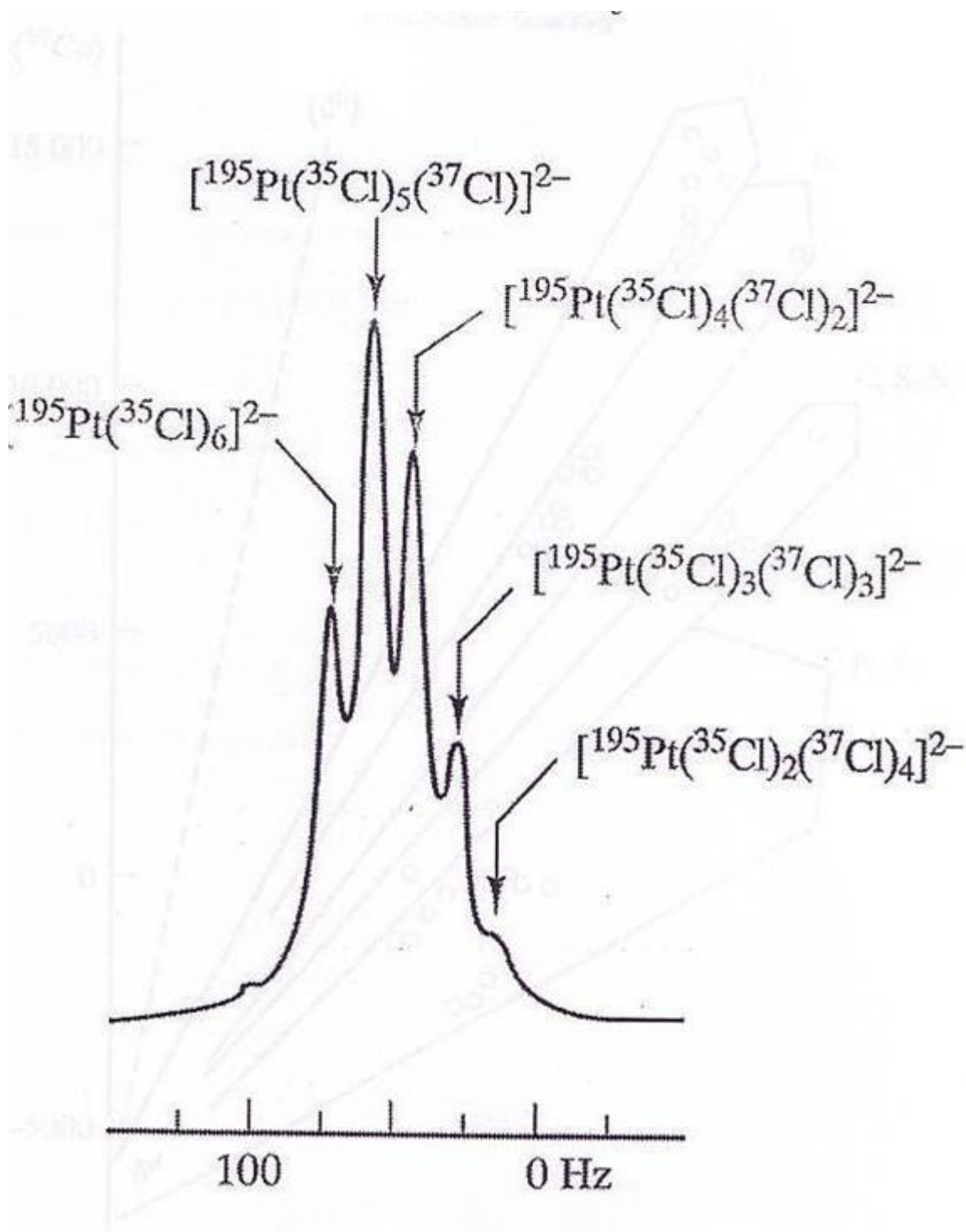
Ez azt jelenti, hogy a mag energiája változik, az eltolódás mértéke arányos a mágneses mező erősségével, a giromágneses hányadossal és az impulzusmomentum z komponensével. A szomszédos állapotok közötti energiakülönbség azonos, és mivel a NMR kiválasztási szabály szerint $\Delta m = \pm 1$, azaz átmenetek csak a szomszédos szintek között lehetségesek, ezért az összes megengedett átmenet azonos energiájú. Alapesetben tehát egyetlen rezonancia jel észlelhető. Ennek helyzete aztán az molekulában, és az adott kémiai környezetben lévő mag esetében érzékelt, nagyon kismértékben megváltozott mágneses mező miatt kissé eltérhet a külső tér által megszabottól, ez okozza a kémiai eltolódást.

Az **NMR alapelvét** a fentieket leegyszerűsítve úgy is megfogalmazhatjuk, ismét kölcsönözve Hore professzor gondolatait, hogy ha egy mágneses atommagot mágneses mezőbe helyezünk, akkor az a kis számú különböző energiájú orientációk egyikébe kerül. Pl. a hidrogénatommag esetén csak két orientáció lehetséges, a mágneses momentum vagy a térrel egyező, vagy azzal ellentétes irányultságú lesz. Ezen két állapot energiakülönbsége a mező és a mag közötti kölcsönhatás erősségétől függ. Hasonlóan más spektroszkópiákhoz a ΔE energiakülönbséget (ami itt tehát a mag mágneses nívói közötti eltérés) ν frekvenciájú elektromágneses sugárzás segítségével (adott energiájú fénkvantumokkal) határozhatjuk meg, ami a magot átbillenti a kisebb energiájú állapotból a nagyobb energiájúba, feltéve, hogy teljesül a rezonancia feltétel: $\Delta E = h\nu$.

Az NMR spektroszkópia nagyon szelektív, nem fordulhat elő az, hogy „véletlenül másik magot” detektálunk. Ha pl. az ^1H mag szokásos 1 kHz frekvenciatartományát (10 ppm, 2,35 T térerősségnél azaz 100 MHz

rezonancia-frekvenciánál) A4 formátumban nyomtatjuk ki, akkor az 1 kHz kb. 25 cm-nek vehető az x-tengelyen, ez 40 Hz/cm. Mivel a ^{13}C NMR jel 25 MHz-nél jelentkezik, a 75 MHz különbség 18750 m-nek felel meg, ami durván a Debrecen-Hajdúszoboszló távolság. A kb. 250 ppm ^{13}C spektrum-tartomány megfelel 6250 Hz-nek, az előbbi 40 Hz/cm adattal számolva ez 156 cm széles papírra fér rá, ami alig szélesebb, mint egy átlagos kocsmaajtó Szoboszlón. A szelektivitás mellett lényeges a már tárgyalt nagy felbontás, szép multinukleáris NMR példa erre az alábbi ^{195}Pt NMR spektrum, amiben elkülönülten jelennek meg a különféle Cl-izotopomerek:

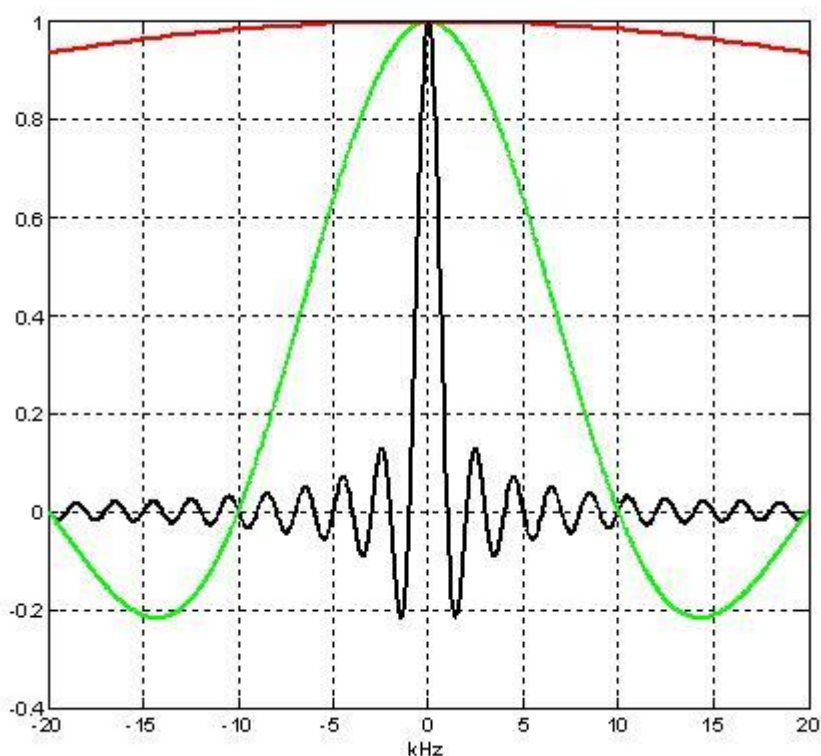
8.1. ábra - 2 M $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ nehézvízes oldatának 85,6 MHz ^{195}Pt NMR spektruma. (Ismail és mts.-i, Chem. Com. 1980, 1175)



Az átmenet energia-különbsége arányos a mágneses mező (tér) erősségével (B), így az érzékenységgel és a felbontással is, ami egyre nagyobb terű készülékek fejlesztését ösztönzi. A nagyobb térerő egyértelműen előnyös a könnyű magoknál, pl. ^1H és ^{13}C , de a gyakorlatban a nehéz magok, pl. ^{195}Pt , ^{205}Tl , esetében visszajára is fordulhat: a jelek szélesedése következhet be az ún. kémiai eltolódás anizotrópia, egy speciális relaxációs idő csökkenés miatt, ami a jel/zaj viszony és a felbontás romlását, esetenként pl. a spin-spin csatolás elfedését, értékes információ elvesztését is eredményezheti. A mágneses mező erőssége (Tesla) és az ahhoz tartozó 1H rezonancia (MHz) frekvencia néhány szokásos és egy csúcs készülék esetében a következő: 2,35 T -100 MHz; 8,46 T -3600 MHz; 9,40 T -400 MHz; 11,747 T -500 MHz; 22,316 T -950 MHz.

A modern nagy felbontású NMR készülékek szupravezető mágneseket alkalmaznak a szükséges erős és homogén mágneses tér biztosítására és a Fourier-transzformációs (FT) elvet valósítják meg. Utóbbi elméletének részleteire terjedelmi korlátok miatt nem térhetünk ki, noha nem csak a mai modern NMR, hanem az IR spektroszkópia is elképzelhetetlen FT nélkül. A multinukleáris NMR-nél nem szabad elfelejteni azt, hogy a gerjesztésre használt rádiófrekvenciás impulzus hossza és a gerjesztett spektrum-ablak szélessége összefügg. Egy intenzitás – idő négyoszóghullám Fourier transzformáltja egy Napoleon-kalapra emlékeztető intenzitás – idő függvény lesz.

8.2. ábra - Origó középpontú négyszögfüggvény normalizált Fourier-transzformáltja



$$F(\nu) = \frac{\sin(\pi \Delta t \nu)}{\pi \Delta t \nu}, \quad \Delta t: 1000 \mu\text{s} \text{ (fekete)}, 100 \mu\text{s} \text{ (zöld)}, 10 \mu\text{s} \text{ (piros)}$$

Ha $\Delta t = 1 \text{ ms}$, akkor ez egy kb. 1000 Hz széles ablakban jelent közel homogén erősségű gerjesztési profil (fekete vonal), ami egy 200 MHz-es (4,7 T) készülék esetében sem fedi le a szokásos diamágneses közegben várható 10 ppm 1H -tartományt. Modern készülékekben rövidebb impulzusokkal dolgozhatunk: ha $\Delta t = 0,1 \text{ ms} = 100 \mu\text{s}$ (zöld), akkor a gerjesztés a vivő frekvencia $\pm 2,5 \text{ kHz}$ tartományban 90% feletti, ez 5 kHz ill. 25 ppm, ami nyilvánvalóan elég 1H mérésnél. Ha $\Delta t = 0,01 \text{ ms} = 10 \mu\text{s}$ (piros), akkor kb. 50 kHz széles ablakban tekinthető homogénnek a gerjesztés erőssége. Ez nyilvánvalóan megfelelő a legtöbb rutin mérésnél. Ugyanakkor pl. a ^{59}Co eltolódás skálája kb. 18000 ppm (840 kHz 4,7 T térerősségnél), ami azt jelenti, hogy lehetetlen egy ablakban lefedni a teljes tartományt. (Korlátot jelenthet a detektálható szélesség is.) Új vegyületek esetében bizony időigényes lehet az ismeretlen eltolódás tartományban megkeresni az NMR jelet. (Ha pedig nem találjuk,

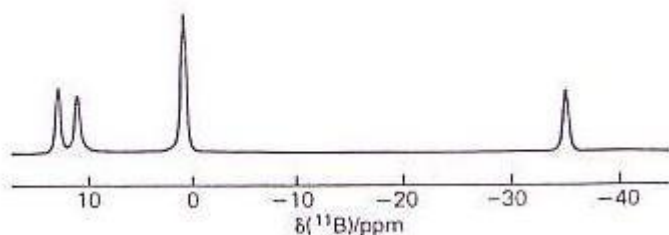
marad a kétség: nincs is az új vegyület, vagy csak nem jól és/vagy nem jó helyen kerestük a jelét...) A nagy spektrális ablak az adatgyűjtés és a spektrum-feldolgozás során is megfelelő paraméterezést kíván meg, ennek során tekintettel kell lenni a jelek szélességére is.

Az NMR spektrumból nyerhető elsődleges információk csoportosíthatók: **I. kémiai eltolódás; II. a jelek intenzitása; III. a jelek finomszerkezete, a spin-spin csatolás; IV. dinamikus jelenségek** (jelszélesedés, mágneszettség átvitel 1D és 2D-ben); **V. relaxációs paraméterek.** (Ez a jelenség „eszközként” jelen van a IV. pontban, részletesebb tárgyalására nem térünk ki.)

I. A kémiai eltolódás értéke bármely mag esetén a legkönnyebben értelmezhető információ, analógiák alapján alkalmas pl. funkciós csoportok azonosítására. A jelek száma azonnal mond valamit arról is, hányféle kémiai környezetben fordul elő az illető atom(mag).

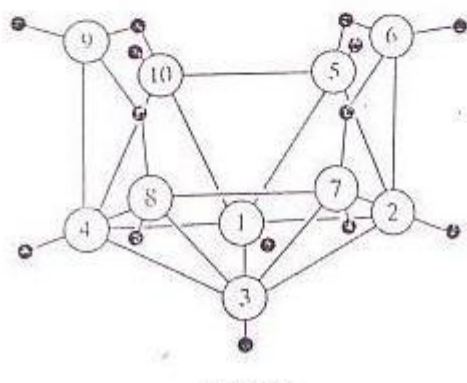
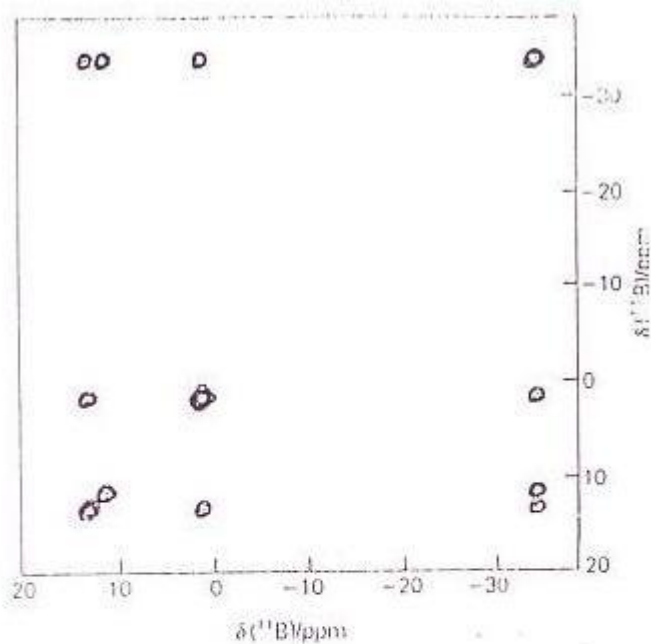
Ha koordinációs kémiai példát akarunk keresni olyan vegyületre, amiben a (nem H, C, O, N, F, azaz nem szerves ligandumban lévő) atom(mag), pl. a fémion többféle kémiai nem ekvivalens formában fordul elő, nincs is igazán könnyű a dolgunk. Könnyebben találunk jó példát, ha a bórvegyületek között keresünk ilyet. A **B₁₀H₁₄, dekaborán-14**, ¹¹B NMR(1D) spektrumában négy jel van, ez négyféle kémiai nem ekvivalens B-t jelez. A szerkezeti ábrán (lásd a 2D COSY ábrát) a négyfajta B megkereshető, ha észrevesszük: van négy olyan B, ami ekvivalens: a B(5), B(7), B(8) és B(10). A további 2-2 B három másik környezetben van: a B(1), B(3); a B(2), B(4); és a B(6), B(9) alkot egy-egy ekvivalens párt. Ezek az arányok az intenzitás értékekben is kifejeződnek, lásd az alábbiakban a jelintenzitásról írtakat, így a 0 ppm közelében lévő jel *hozzárendelése* a szerkezet 4 ekvivalens B-atomjához egyértelmű. Az 1D spektrum azonban a további hozzárendeléshez nem ad információt.

8.3. ábra - A dekaborán-14 1D ¹¹B NMR spektruma.



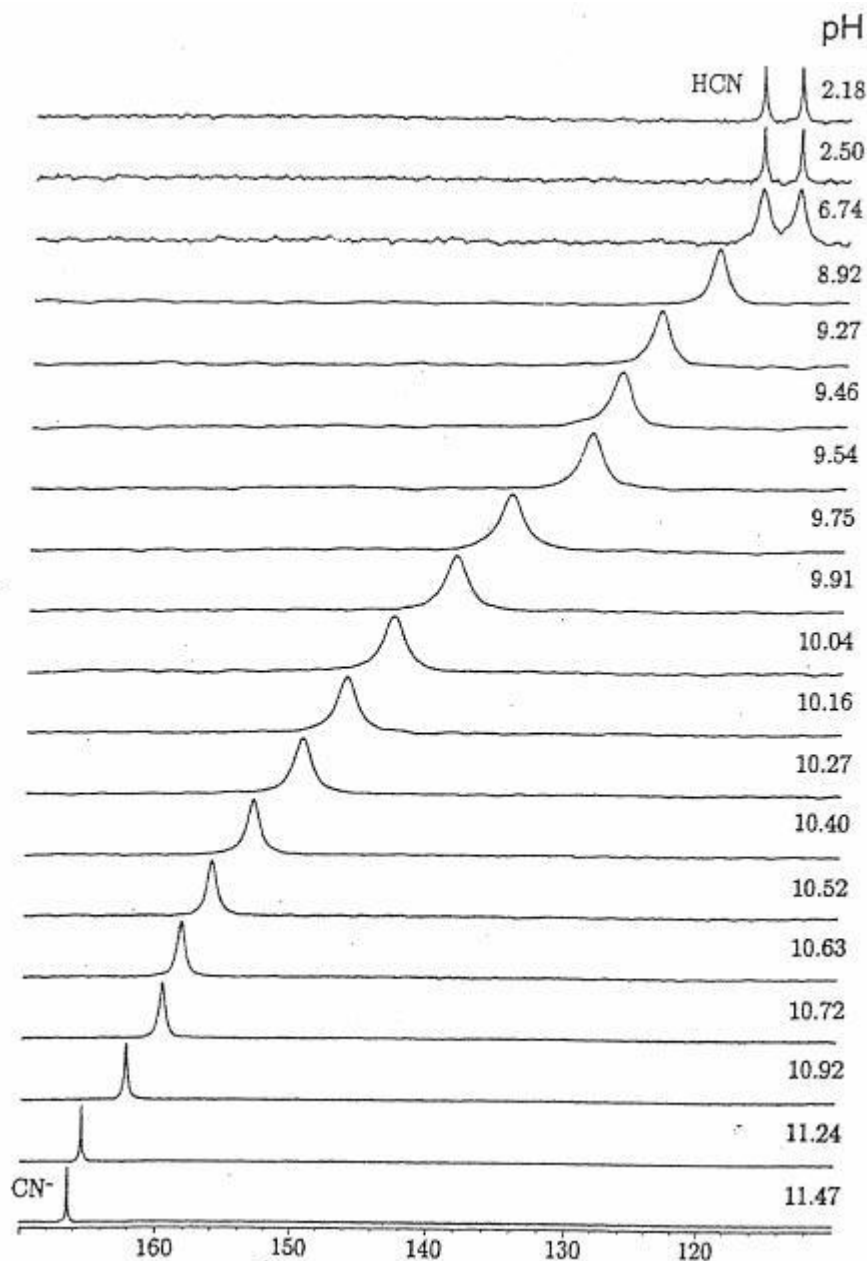
Bár a 2D módszerekkel csak érintőlegesen foglalkozunk (az X-magok spektrumában a jelgazdagság általában nem olyan nagy, mint pl. a szerves vegyületek 1H vagy 13C spektrumaiban), a **B₁₀H₁₄¹¹B** 2D COSY spektruma mégis ide kívánczó példa, mivel ezzel a jelek teljes hozzárendelése megoldható. A COSY korrelációs spektroszkópia, a keresztesúcsok azok között a jelek között jelennek meg, amelyekhez rendelhető atomok közvetlen kémiai kötésben vannak, nincsenek viszont meg ott, ahol a molekulában a két B-atom egy H-atomon át kapcsolódik. Az ábrán látszik, hogy a B(2) és B(4) B-atomok minden más típusúhoz kapcsolódnak, amit 3 keresztesúcsot jelent. Ez csak a -36 ppm körüli jelre igaz, ez rendelhető tehát ezekhez az atomokhoz. A diagonálisban a harmadik, kb. 11 ppm-nél lévő csúcsához csak egy keresztesúcs tartozik, ami a B(2), B(4) csoportot jelöli ki, így ez a jel a B(6), B(9) atomok jele. A legnagyobb intenzitású, 0 ppm kémiai eltolódású jelről tudjuk, hogy az a B(5), B(7), B(8) és B(10) csoporthoz rendelhető, így a 13 ppm-nél lévő jel, csakis a B(1), B(3) atomokhoz tartozhat.

8.4. ábra - A B₁₀H₁₄ 2D COSY spektruma és a klaszter szerkezete. A fekete pontok H-atomokat, a nagyobb világos körök B-atomokat jeleznek.



A koordinációs kémiában a ligandumok gyakran egyúttal gyenge Brönstedt savak is. A savi, vagy a protonálódási állandók meghatározása fontos a további vizsgálatokhoz. Az NMR alkalmas a pK meghatározására, mivel a ligandum vázában lévő mag árnyékoltsága, ezzel együtt kémiai eltolódása rendszerint változik a protonálódás - deprotonálódás során. A következő ábra a HCN- CN⁻ rendszerben a ¹³C NMR eltolódás változását mutatja a pH változásával.

8.5. ábra - 0,05 M Na¹³CN oldatban mért ¹³C NMR (100 MHz) kémiai eltolódás változása a pH-val. Az ionerősség 3 M LiClO₄. (A savas mintákban megjelenő dublett a ¹H-csatolás eredménye, ¹J_{C-H} = 270 Hz.)



A jellegzetes S-görbe jelzi a deprotonálódás hatását, a jel eltolódását a nagyobb terek irányába a növekvő pH-val. A kémiai eltolódás pH függése, illetve a pK az alábbi képletekkel írható le:

$$\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{HCN}}p_{\text{HCN}} + \delta_{\text{CN}^-}p_{\text{CN}^-}$$

$$pK_s = -\log [H^+] + \log [(\delta_{\text{CN}} - \delta_{\text{obs}}) / (\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{HCN}})]$$

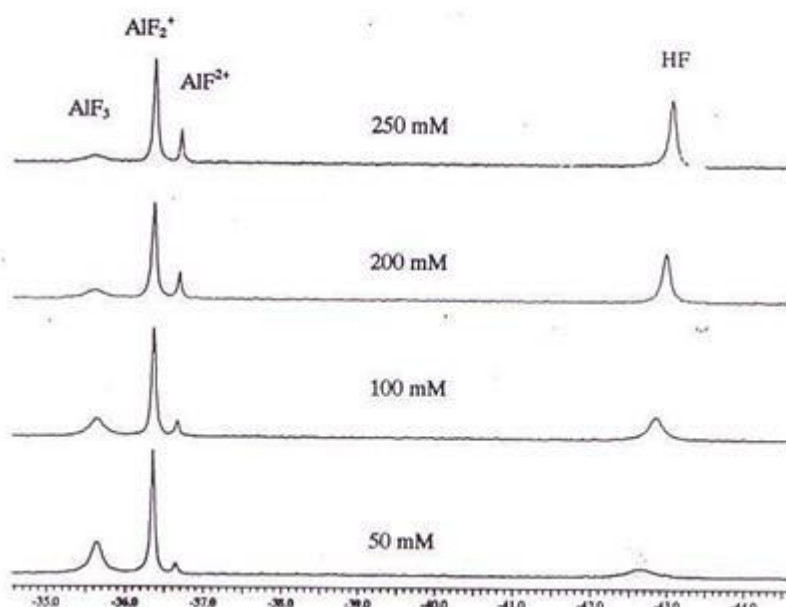
Az első összefüggés a kétféle forma (HCN és CN⁻) a kémiai eltolódások (δ_{HCN} és δ_{CN}) móltörtjeik (p_{HCN} és p_{CN}) szerint súlyozott átlagaként adja meg az adott pH-n mért aktuális, az ún. „gyors csere” esetre vonatkozó eredő δ_{obs} kémiai eltolódás értéket, míg a második a pH és az eltolódás értékek (δ_{HCN} , δ_{CN} és δ_{obs}) felhasználásával teremt kapcsolatot pontonként a pK_s értékével. Fontos észrevenni azt, hogy a képletekben nem szerepel a cianid teljes koncentrációja, azaz az illékonyság okozta esetleges koncentráció-változás nem okoz hibát. Belátható az is, hogy az esetlegesen jelenlévő sav-bázis szennyeződések (pl. a karbonát) sem okoznak hibát a pK ilyen mérése során. (A pontonként kapott értékek átlaga I= 3 M LiClO₄ ionerősség mellett pK_s= 9,91±0,05.) Az ilyen, kicsit pongyolán (többnyire ¹H, esetleg ¹³C) NMR-titrálásoknak nevezett mérésekkel többértékű savak pK értékeit, az egyes protonálódási állapotokhoz tartozó protonálódási helyeket, illetve az ún. mikro állapotokat (ld. az egyensúlyi fejezetet) is meg lehet határozni. Többfajú ligandumok fémkomplexei

esetében a koordinálódó donoratom környezetében lévő C-H kötésben lévő (nem labilis) proton jelének eltolódása ugyancsak jelezheti a fémion indukálta árnyékoltság változást.

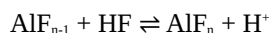
II. A jelek intenzitása. A már bemutatott ^{11}B spektrumban a jelek intenzitás aránya segített a (részleges) jel hozzárendelésben (asszignációban). A koordinációs kémiaiban a **stabilitási állandók meghatározására** is jól használhatóak NMR spektrumok, ha az egyes részecskék jelei elkülönültek (azaz un. „lassú csere” eset áll fenn), **intenzitásuk** ugyanis (megfelelő mérési paraméterek alkalmazásával, pl. elég időt hagyva a relaxációra az adatgyűjtés közben) **arányos az egyensúlyi koncentrációjukkal**. A mért jelek lehetnek a ligandum jelei (L , szabad állapotban és az ML_n részecskékben), vagy a központi fémion jelei (szabad M illetve ML_n formában), esetleg mind a kettő együtt is.

8.6. ábra - 470,5 MHz ^{19}F NMR spektrumok az $\text{Al}^{3+} - \text{F}^- - \text{H}^+$ rendszerben.

^{19}F NMR spectra, 5 mM Al^{3+} , 15 mM NaF in 3 M KCl, 25 °C, c_{HCl} varies



^{19}F NMR mérésekkel jól követhető az $\text{Al}^{3+} - \text{F}^- - \text{H}^+$ rendszerben a lépcsőzetes komplexképződés. A bemutatott tipikus spektrumokban négy jel látható, amik a koncentrációk és a pH változtatásával viszonylag könnyen hozzárendelhetők a HF, az AlF_2^+ , az AlF_2^+ , AlF_3 komplexekhez. Az egyensúlyi reakciók, és az állandók az alábbi egyenletekkel definiálhatók (a töltéseket mellőzzük):



$$K'_n = [\text{AlF}_n][\text{H}^+] / [\text{AlF}_{n-1}][\text{HF}]$$

Az NMR jel intenzitása és az egyensúlyi koncentráció között fennáll az alábbi összefüggés:

$$[\text{AlF}_n] = \text{Int}_n \cdot c_{\text{F}} / \Sigma \text{Int}$$

Ahol Int_n az adott komplex jelintenzitása, ΣInt a mért intenzitások összege, c_{F} a teljes fluorid koncentráció. Figyelembe véve a c_{Al} és c_{H} teljes koncentrációkat, az állandók spektrumonként kiszámolhatók, illetve a fluorid aktuális protonálódási egyensúlyi állandójának ($K_{\text{HF}} = [\text{HF}] / [\text{H}^+][\text{F}^-] = 103,1$) a figyelembe vételével átszámolhatók az szokásos lépcsőzetes stabilitási állandókká:

$$K_n = [\text{AlF}_n] / [\text{AlF}_{n-1}][\text{F}]$$

$$\log K_n = \log K'_n + \log K_{\text{HF}}$$

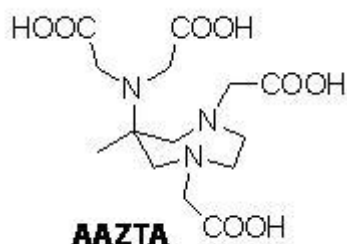
A kapott adatok jó egyezést mutatnak a (zárójelben mutatott) irodalmi értékekkel:

$\log K_1 = 6,35$ (6,11); $\log K_2 = 5,25$ (4,96); $\log K_3 = 4,11$ (3,85).

Gyakorlott szemmel az is látható, hogy a jelek félérték szélessége eltérő és változik a savkoncentráció változtatásával. Ez ligandumcsere folyamatokkal értelmezhető, az eredeti közleményben (Bodor és mts.-i, Inorg. Chem. 39, 2000, 2530-2537) az érdeklődő olvasó többet is megtudhat a jelalak analízis és mágneszettség átvitel (lentebb még részletezett) szépségeiről.

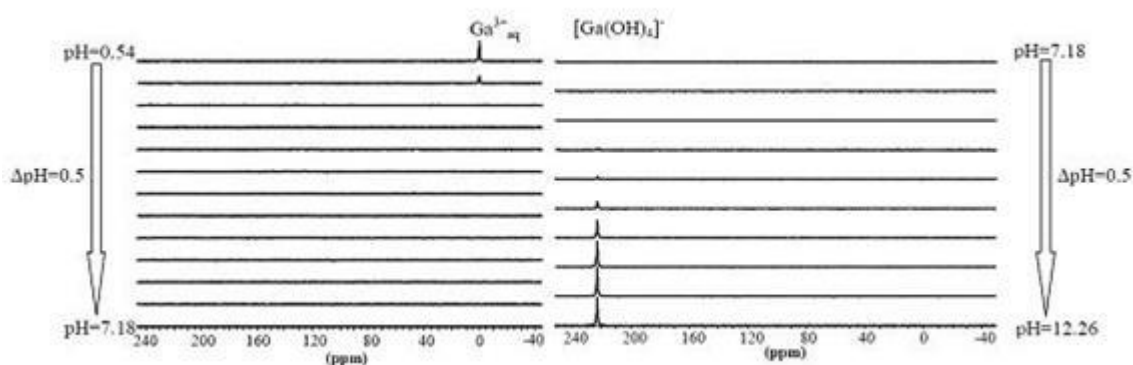
Saját gyakorlatunkból mutatunk be egy példát, amikor egy igen nagy stabilitású komplex, a Ga^{3+} ionnak az AAZTA-val (AAZTA=1,4-bis(hydroxycarbonylmethyl)-6-[bis(hydroxy-carbonylmethyl)]amino-6-methylperhydro-1,4-diazepine, egy dtpa analóg hétfogú ligandum) alkotott komplexének **stabilitási állandóit kellett meghatároznunk**. (DOI: 10.1002/chem.200)

8.7. ábra - Az AAZTA ligandum



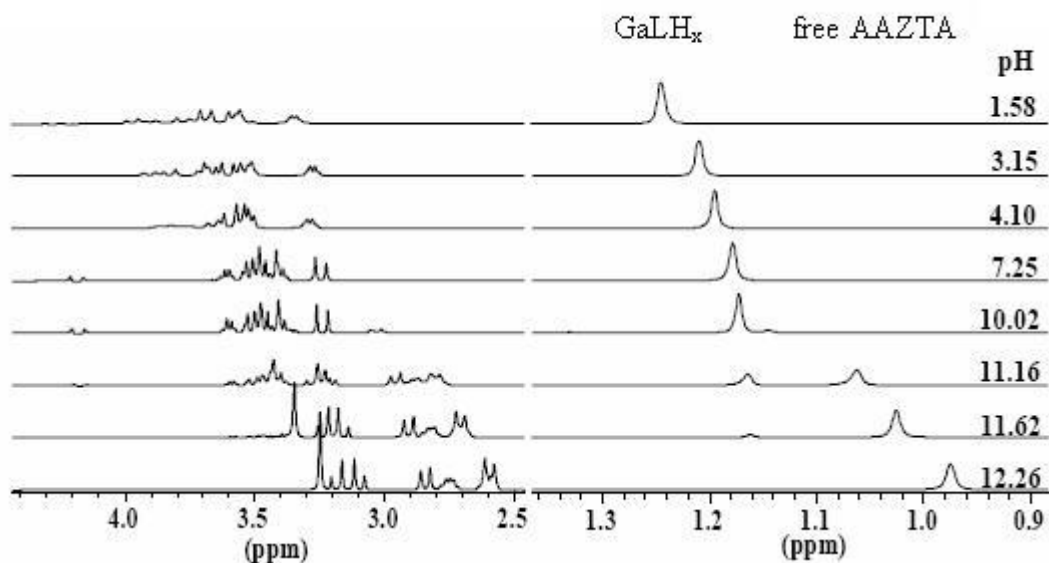
A pH-potenciometria teljesítőképességének határán túl lévő körülmények között, ^{69}Ga NMR alkalmazásával igen savas közegben mérni tudtuk a szabad fémion egyensúlyi koncentrációját, $[\text{Ga}^{3+}]$, illetve nagy pH-n követtük a OH^- ionnal való kompetíciós reakciót, mérve a keletkező gallát ion egyensúlyi koncentrációját, $[\text{Ga}(\text{OH})_4^-]$. A kvadrupólus ^{69}Ga mag ($I = 3/2$) jelét csak szimmetrikus környezetben, azaz oktaédes $\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ kationként és tetraédes $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ anionként tudtuk detektálni, a jel intenzitását pontosan mérni, de ez a két adatsor nagyon értékes módon „validálta” a pH-potenciás modellünket.

8.8. ábra - 96 MHz ^{69}Ga NMR spektrumok változása erősen savas (baloldal) és lúgos közegben (jobb oldal). ($c_{\text{Ga}} = c_{\text{AAZTA}} = 0,023 \text{ M}$, 25°C .)

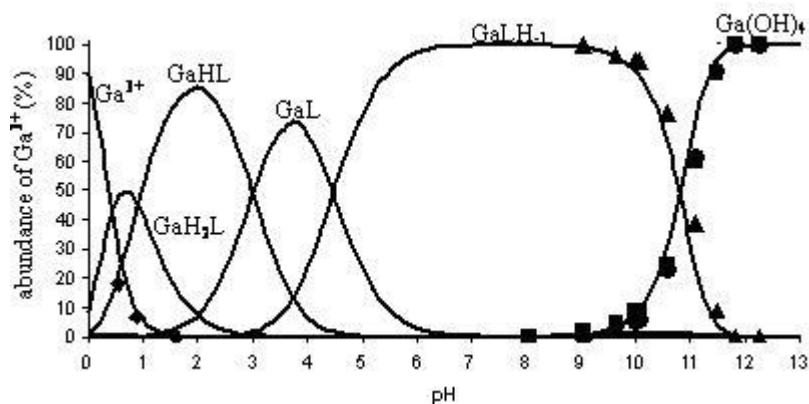


Szerencsénkre az AAZTA metil csoportjának a kis kémiai eltolódások tartományába eső jele jól elkülönül a ^1H NMR spektrumban a többi jeltől, és a lúgos tartományban a $\text{GaAAZTA}(\text{OH})$ komplex és a szabad AAZTA közötti ligandumcsere a „lassú csere” tartományba esik az aktuális 400 MHz-s ^1H NMR időskálán. Így ezen jelek intenzitásváltozása is jól mérhető, a ligandum kiszorítása pontosan követhető. A pH-metriás modellel ($\log K_{\text{GaL}} = 22,2$, $\log K_{\text{GaLH}_1} = 18,11$) számolt eloszlásgörbére rátéve az NMR-rel mért egyensúlyi koncentrációkat, meggyőző egyezést láthatunk, a modell jónak tekinthető.

8.9. ábra - 400 MHz ^1H NMR spektrumok változása a pH-val a Ga^{3+} - AAZTA rendszerben. ($c_{\text{Ga}} = c_{\text{AAZTA}} = 0,023 \text{ M}$, $0,1 \text{ M KCl}$, 25°C .)



8.10. ábra - Részecske-eloszlás pH függése a Ga^{3+} - AAZTA rendszerben. A vonalak a pH-metriás eredményekre alapozott modell-számolást mutatják, a $[\text{Ga}^{3+}_{\text{aq}}]$ (♦) és $[\text{Ga}(\text{OH})_4^-]$ (■) ^{69}Ga NMR-rel, a $[\text{Ga}(\text{AAZTA})\text{H}_2]$ (▲) és az $[\text{AAZTA}]$ (●) ^1H NMR-rel független mintákban mért adatok. ($c_{\text{Ga}} = c_{\text{AAZTA}} = 0,023 \text{ M}$, $0,1 \text{ M KCl}$, 25°C .)



C. A jelek finomszerkezete, a spin-spin csatolás. A skaláris, vagy spin-spin csatolás alapelvei ismertek, pl. a proton csatolt ^{13}C NMR spektrumokból azonnal kiolvasható, hogy hány feles spinű H-atom van közvetlenül az adott szénatomon. n darab $I = \frac{1}{2}$ spinű mag által egy mért másik jelen (ami tartozhat több kémiai ekvivalens atomhoz) okozott felhasadás mértékét, a jel multiplicitását az $n+1$ szabály, a relatív intenzitásokat a Pascal-háromszög adja meg:

8.11. ábra - Relatív intenzitások A-magon mérve AX_n spinrendszerben n ekvivalens $I = \frac{1}{2}$ spinű maggal való csatolás esetén.

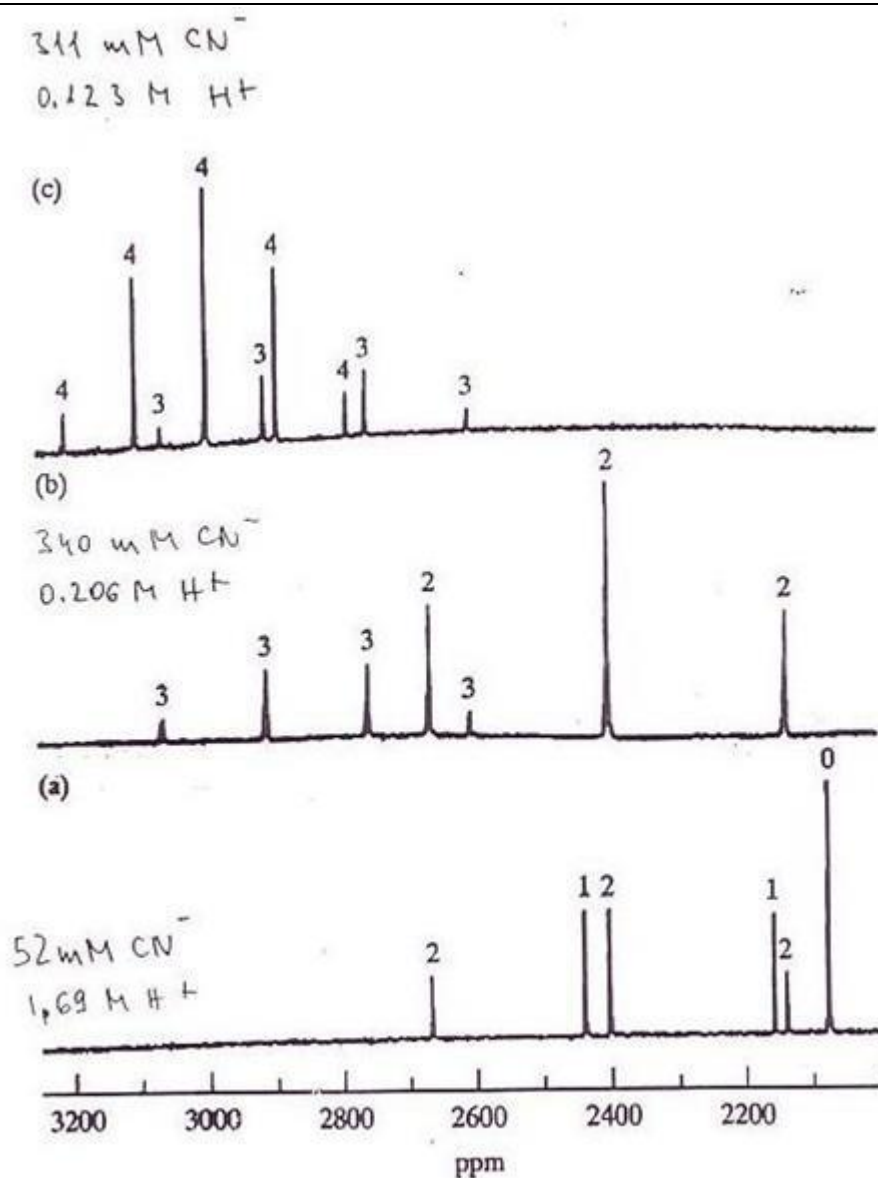
1	A
1 1	AX
1 2 1	AX ₂
1 3 3 1	AX ₃
1 4 6 4 1	AX ₄
1 5 10 10 5 1	AX ₅
1 6 15 20 15 6 1	AX ₆



Az azonos kémiai környezetben lévő atomokhoz (amit a molekula szimmetriája szab meg valójában) egyetlen kémiai eltolódás tartozik, azaz egyetlen jelet adnak. A spin-spin csatolás csak olyan magok között következhet be, amelyek mágneselesen nem egyenértékűek (nem ekvivalensek). Ennek feltétele az, hogy az egyébként kémiaiilag egyenértékű, azonos kémiai eltolódású magok egyéb magokkal való csatolási állandói közül legalább egy ne egyezzen meg. (A „szerves NMR” itt nem részletezett iskolapéldája a CH_2F_2 és a $\text{H}_2\text{C}=\text{CF}_2$.)

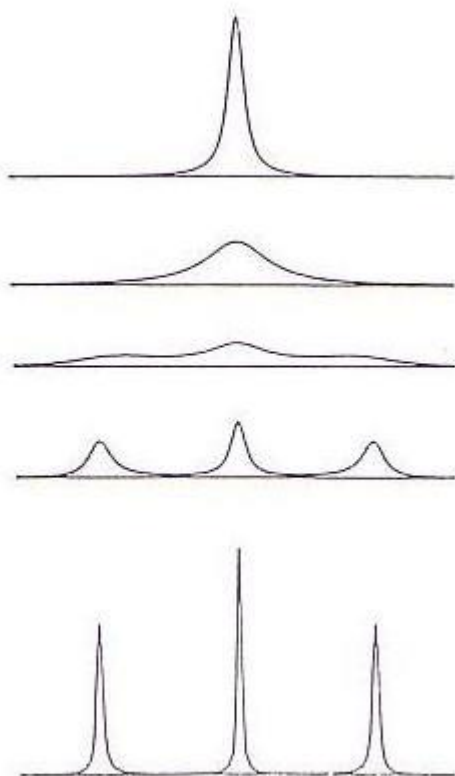
Az első **koordinációs kémiai példánk** legyen a $\text{Tl}^{3+} - \text{CN}^- - \text{H}^+$ egyensúlyi rendszer. A mintákat dúsított Na^{13}CN (>99%) vegyszerrel készítve a ^{205}Tl NMR spektrum multiplicitása közvetlenül megadja az egyes részecskékben lévő cianid ligandumok számát: az 1:1 dublett a $\text{Tl}(\text{CN})_2^+$, az 1:2:1 tripllett a $\text{Tl}(\text{CN})_3^+$, az 1:3:3:1 kvartett a $\text{Tl}(\text{CN})_4$, az 1:4:6:4:1 kvintett a $\text{Tl}(\text{CN})_5$ komplexhez, a szingulett jel pedig a szabad Tl^{3+} ionhoz rendelhető. A több kHz nagyságú $^1J_{\text{Tl-C}}$ csatolási állandók ($^1J_{\text{Tl-C}}$: 14,6; 13,7; 7,95; 5,46 kHz a $\text{Tl}(\text{CN})_n$, $n=1,2,3,4$ esetében) természetes megjelennek a (nem mutatott) ^{13}C spektrumokban is, a jelek dublettek, ami egy Tl-atomot jelent a komplexekben. (A jelek intenzitásának (integráljainak) mérésével a nagy stabilitású ciano-komplexek stabilitási állandói, $K = [\text{Tl}(\text{CN})_{n-1}] / [\text{Tl}(\text{CN})_n][\text{CN}^-]$, meghatározhatók voltak. (J. Blixt, B. Györi, J. Glaser, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 7784-7791.)

8.12. ábra - 51,9 MHz ^{205}Tl NMR spektrumok eltérő $^{13}\text{CN}^-$ felesleg és savtartalom mellett ($c_{\text{Tl}} = 50 \text{ mM}$, 3 M NaClO_4 ionerősség).



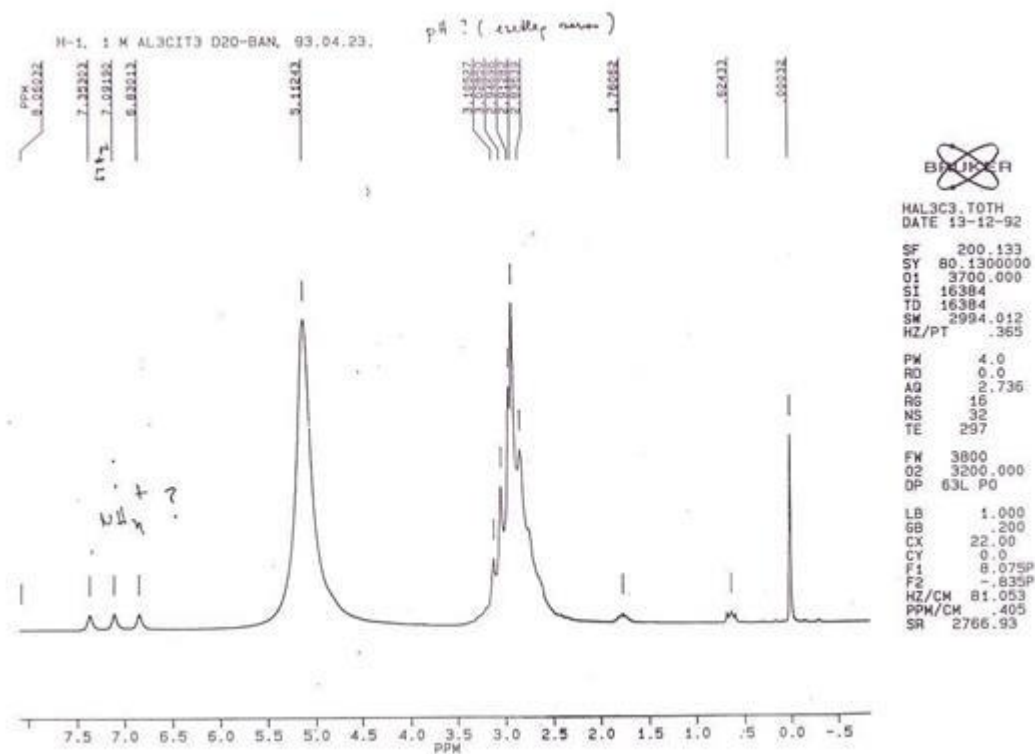
Spin –spin csatolás bekövetkezhet kvadrupólus maggal, általában igaz, hogy egy $I = n/2$ mag csatolása miatt a jel multiplicitása $n+1$ lesz, a vonalak intenzitása megegyezik. Pl. az $I = 1$ spinű ^{14}N mag hatására a mért ^1H mag jele 3 azonos intenzitású csúcsot mutat. A multiplicitás ilyen esetben azonban esetleg meg is szűnhet, mert a kvadrupólus mag közelsége, főként nem szimmetrikus környezetben szélesedést, majd a multipliett összeomlását okozhatja. Az alábbi ábra olyan szimulált spektrumokat mutat, ahol alulról felfelé növelték a relaxáció sebességét:

8.13. ábra - Szimulált ^{14}N -csatolt ^1H NMR spektrumok.



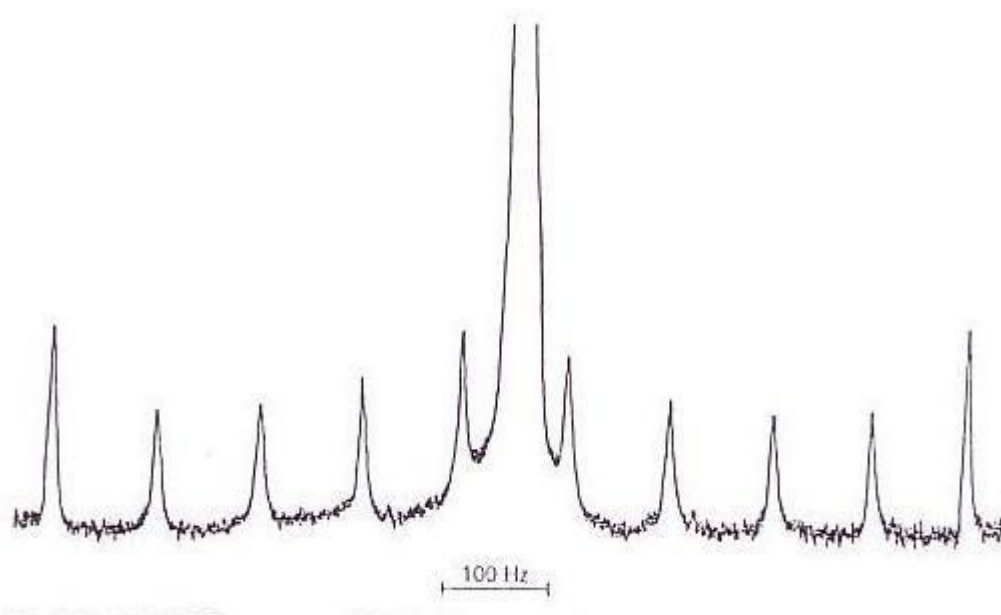
Egy **saját kísérleti spektrum szemlélteti** a fentebb elmondottakat: egy „sikerületlen” ^1H NMR mintában a szokatlanul szép NH jelek megjelenése keltette fel a gyanút, hogy az ammóniával kezelt oldat a tervezettől eltérően nem lúgos, hiszen NH_4^+ adhat ilyen „szép” ^{14}N csatolt jelet, ami pedig csak $\text{pH} < 7$ feltétel mellett keletkezhet a mintához adott ammóniából. A pH mérés igazolta a „gyanút”.

8.14. ábra - 400 MHz ^1H spektrum egy savas, NH_4^+ tartalmú (Al(III)-citrát) oldatban felvéve.



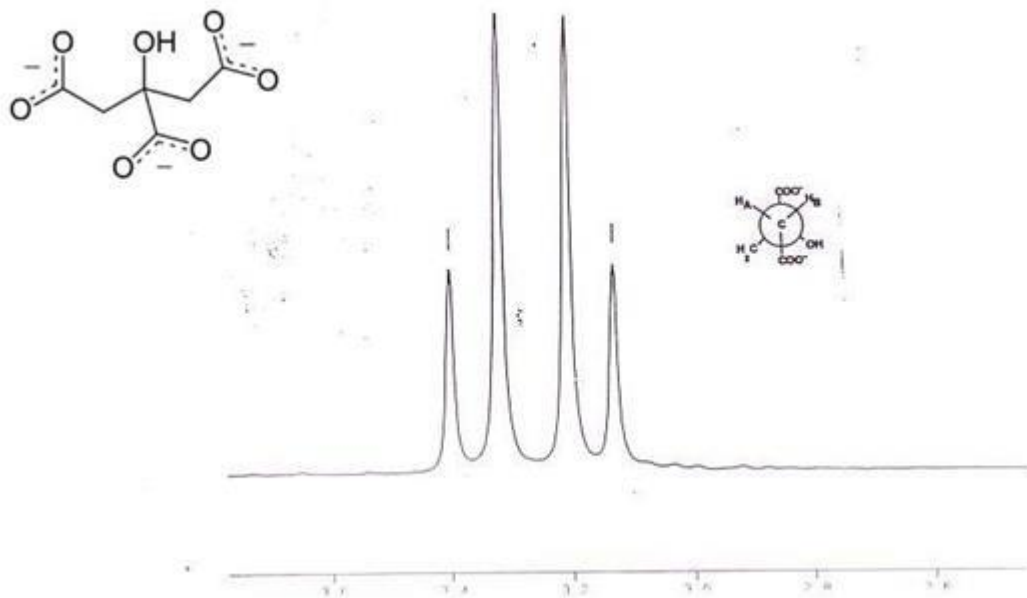
A szerves kémiaiában fontos magok esetében gyakori, hogy egy **elem nem minden izotópja NMR-aktív**, ilyenkor természetesen csak az aktív mag képes spin-spin csatolásra. Ilyen esetekben a multipletre szuperponálódik az egy (vagy több), nem aktív magot tartalmazó izotopomer jele. Szép példa erre a GeH_4 ^1H NMR spektruma, amiben a 8%-nyi ^{73}Ge ($I=9/2$)-ot tartalmazó izotopomer adja a 10 vonalból álló multiplettet, míg az összes többi az intenzív központi jelet. Meg kell jegyezni, hogy a multiplett jelek kis vonalszélessége „nem valósulhatott volna meg” a molekula tökéletes tetraédres szimmetriája nélkül.

8.15. ábra - A GeH_4 ^1H NMR spektruma. A ^{73}Ge ($I=9/2$)-nek 8% a természetes előfordulása.



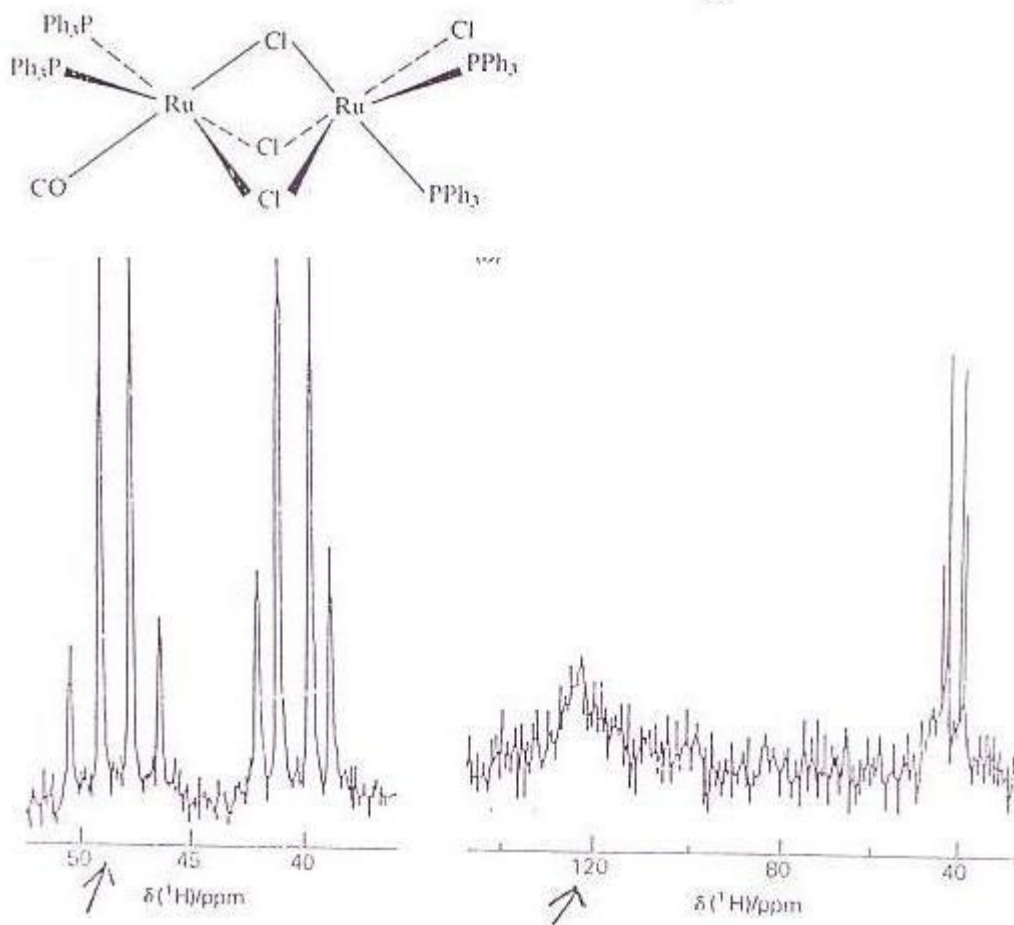
A citrát ionban a $-\text{CH}_2-$ csoportok protonjai mágnesesen nem ekvivalensek, a geminális protonok között csatolás jön létre, az AB spinrendszer jellegzetes kvartett jelet ad, a csatolási állandó kb. 16 Hz. A Newman-projekción ellenőrizhető, hogy a C-C kötés szabad rotációja mellett sem lehet a H_A és H_B mágnesesen ekvivalens. (Hasonló multiplettek gyakran jelennek meg pl. aminopolikarboxilát ligandumok ^1H NMR spektrumaiban is.)

8.16. ábra - A citrát ion 200 MHz ^1H NMR spektruma és a mágneses ekvivalencia hiányát értelmező Newman-projekció.



Hasonló magyarázata van annak, hogy egy diamágneses kétmagvú Ru-komplexben a fémcentrumokhoz kötődő 2-2 trifenil-foszfín ligandum ^{31}P atomjai AB-spinrendszert képeznek, emiatt van két kvartett a proton lecsatolt ^{31}P NMR spektrumban (40 és 48 ppm), lsd. az ábra a baloldali. Ha a komplexet oxidálják, az 1 elektronnal szegényebb vegyület paramágneses lesz, a párosítatlan elektron az egyik fémcentrumon lokalizálódik, mivel csak az egyik ^{31}P jel tolódik el (125 ppm-re) és szélesedik ki számottevően, míg a másik kb. változatlan helyen és kiszélesedés nélkül jelentkezik (lsd. jobb oldali spektrum).

8.17. ábra - A kétmagvú Ru-komplex képlete (felső), a komplex ^{31}P NMR spektruma diamágneses (bal alsó) és oxidáció utáni paramágneses formában (jobb alsó).



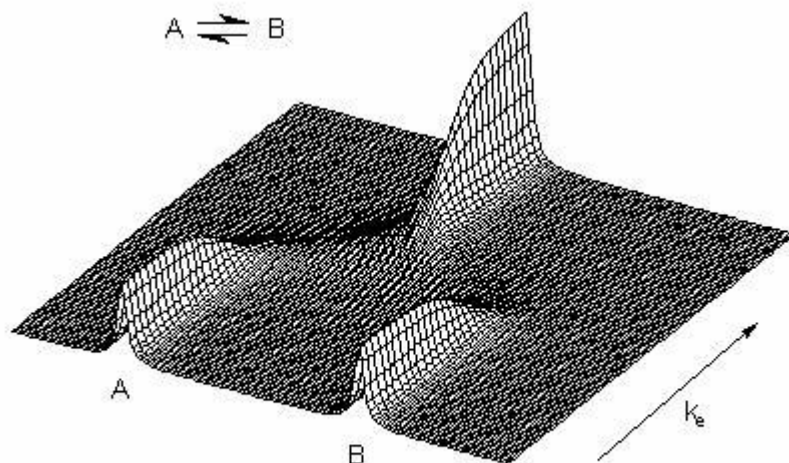
IV. Dinamikus jelenségek az NMR spektroszkópiában. A spektroszkópia időskáláinak tárgyalásakor már utaltunk arra, hogy az **NMR jelek alakját** (eltérően a többi spektroszkópiától) befolyásolhatják kémiai cserefolyamatok. Ezt kihasználva a $k_{\text{obs}} = 1 - 10^{6(8)} \text{ s}^{-1}$ sebességi állandó tartományban juthatunk kinetikai adatokhoz (ez a spin-spin relaxáció, a T_2 időskála), amit 1-2 nagyságrenddel ki lehet terjeszteni a lassúbb folyamatok irányába ($k_{\text{obs}} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$), ha a **mágneszettség átvitel** (ez a spin-rács relaxáció, a T_1 időskála) módszerét is figyelembe vesszük.

Általánosságban igaz, hogy két (azonos intenzitású) jel akkor olvadhat egybe (ezt a jelenséget angolból átvéve gyakran koaleszcenciának nevezzük), ha a köztük lévő távolság ($\Delta\nu$ Hz-ben kifejezve) és a cserefolyamat sebessége (k_{ex} Hz-ben kifejezve) között az alábbi összefüggés áll fenn:

$$k_{\text{ex}} \geq \pi \Delta\nu / \sqrt{2} \approx 2,22 \Delta\nu$$

Az NMR a kis energetikai különbségek spektroszkópiája, pl. ¹H NMR-ben két 100 Hz távolságra lévő jel esetében ez a feltétel már 220 s^{-1} cseresebességnél teljesül. Egy $A \rightleftharpoons B$ csererendszer számolással modellezett spektrumait változó k_{ex} értékek mellett mutatja a következő ábra:

8.18. ábra - A növekvő cseresebesség okozta jelalak változás szimulált NMR spektrumokban: két hely közötti csere.



A két, azonos intenzitású éles jelből a cseresebesség növekedésével előbb széles (egyúttal kisebb magasságú) jelek lesznek, majd egybeolvadnak. Ekkor azonban a jel szinte elvész az alapvonalban, majd ismét keskenyedik, és gyorsuló csere mellett a két jel között (éppen félúton, ha az intenzitások eredetileg megegyeztek) egy éles jellé alakul.

Az un. NMR időskála nem abszolút skála, függ pl. a készülék télerősségétől. 100 MHz-nél 1 ppm 100 Hz, míg 500 MHz-nél 1 ppm már 500 Hz-nek felel meg! Ez azt jelentheti, hogy ugyanazon molekula spektruma egészen más képet mutathat kisebb (egy jel, „gyors csere eset”) vagy nagyobb terű készüléken (két jel, „lassú csere”) mérve. (Fontos tehát, hogy az időskála „kalibrálása”, azaz Hz-re való átszámolhatósága miatt feltüntessük az adott mag rezonancia frekvenciáját az adott készüléken!) Értelemszerűen ugyanazon molekula adott dinamikája másképpen jelentkezhethet a jelalakban aszerint is, hogy milyen magon mérjük (pl. ^1H vagy ^{13}C), hiszen a $\Delta\nu$ eltérő a két magra nézve. Nehéz magok esetében az eltolódás-különbség extrém nagy is lehet. Ilyen esetekben a koaleszcencia könnyen vezethet a jelnek az alapvonalba, a zajba való „beleveszésébe”.

A kémiai folyamatok a hőmérséklet emelkedésével gyorsulnak. A hőmérséklet emelkedés hatása az NMR spektrumra, a jelszélességre eltérő aszerint, hogy a rendszerünk a „lassú csere” (elkülönült jelek), vagy a „gyors csere” (egybeolvadt jel) körülményei között van. **Az első esetben a hőmérséklet emelése szélesedést, míg a másodikban keskenyedést okoz.** Ezt a szabályt a gyakorlatban jól hasznosíthatjuk annak eldöntésére, hogy melyik közelítést kell fontolóra vennünk.

A „lassú csere” esetben (amíg a jelek az eredeti helyükről nem mozdulnak el egymás irányába) valójában a **jelszélességet mérve** (akár egy vonalzóval) kaphatunk kinetikai információt:

$$k_{\text{ex}} = \pi \Delta\nu_{\text{ex}}$$

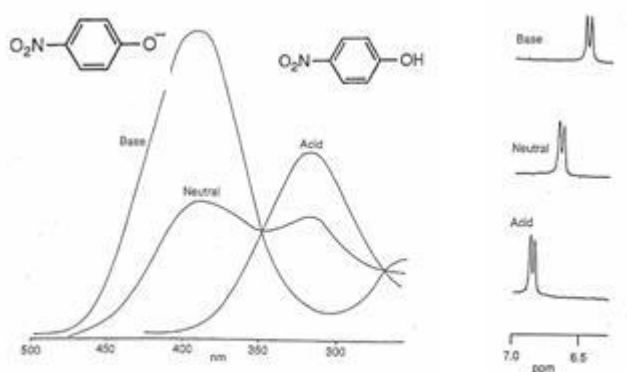
ahol $\Delta\nu_{\text{ex}} = \Delta\nu_{\text{obs}} - \Delta\nu_0$, azaz a csere okozta szélesedés az aktuálisan mért és a cserementes állapotban mérhető félérték-szélesség különbsége. (A félérték-szélesség a Lorentz-görbe maximális intenzitásának felénél mért jelszélesség Hz-ben.) Az éppen koaleszcenciába került jelek esetében a fenti közelítő formula érvényes, míg a gyorsabb cseréhez tartozó jelszélességre is vannak közelítő képletek, de manapság már viszonylag könnyen hozzáférhetők a **teljes jelalak analízist** lehetővé tevő, a módosított Bloch-egyenleteket felhasználó programok. Rögzített bemenő adatként a kémiai eltolódás értékek (ν_A , ν_B), a cserementes jelszélességek ($1/T_{2A}$, $1/T_{2B}$, azaz valójában a spin-spin relaxációs idők), a populációk (p_A és p_B), változóként a k_{ex} megadása szükséges. A mért és számolt spektrumok hasonlóságát többnyire vizuálisan is jól meg lehet ítélni, nem igazán jelent előnyt bonyolult illesztési eljárások használata. (Ez összefügghet az NMR alapvonal ill. fázis korrekcióhoz köthető bizonytalansággal.) Természetesen eltérő populációjú és „több hely csere” esetek is kezelhetők ezekkel a programokkal.

Miért nem találkozunk hasonló jelalak-változásokkal más spektroszkópiák esetében? Ha egy UV-Vis spektrumban pl. a két sáv 318 nm-nél és 395 nm-nél van, akkor a $\Delta\nu \approx 1,8 \cdot 10^{14}$ Hz. (Ez kiszámolható a $\nu = c/\lambda$ képlettel, ahol c a fénysebesség, ν az aktuális elnyeléshez tartozó rezgési frekvencia, λ a hullámhossz: 318 nm-nél pl. $\nu = 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1} / 3,18 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 9,4 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$) Könnyű belátni, hogy még $\Delta\nu = 2 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ frekvencia-különbség mellett is (ami 400 nm hullámhossz tartományban 1 nm különbségnek felelne meg, amilyen felbontás

nincs is igazán a látható tartományban), $k_{\text{ex}} = 4 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ sebességi állandó kellene az egybeolvadáshoz. Ez jóval meghaladja a diffúziósebesség által meghatározott, oldatban jellemző $10^9\text{-}10^{10} \text{ s}^{-1}$ kinetikai állandó értékét. Ez más szavakkal azt jelenti, hogy az UV-Vis időskála mindig a „lassú csere” eset.

Ezt szemléltetik a para-nitro-fenol deprotonálódását kísérő spektrális változások. A savi és a bázikus forma UV-Vis spektrumai eltérnek, a mindkét kémiai formát tartalmazó minta spektrumában pedig a két spektrum szuperpozíciója látható. Ezzel szemben az ^1H NMR spektrumban a neutrális minta egy kiáttagolt, a két szélső esethez tartozó kémiai eltolódásnál jelentkező (egyébként spin-spin felhasadás miatt multiplett) jelet mutat. Itt a jelek távolsága ($\Delta\nu$, kb. 0,6 ppm, 60 Hz) a protonálódási folyamat sebességéhez képest nem elégséges a jelek elkülönüléséhez.

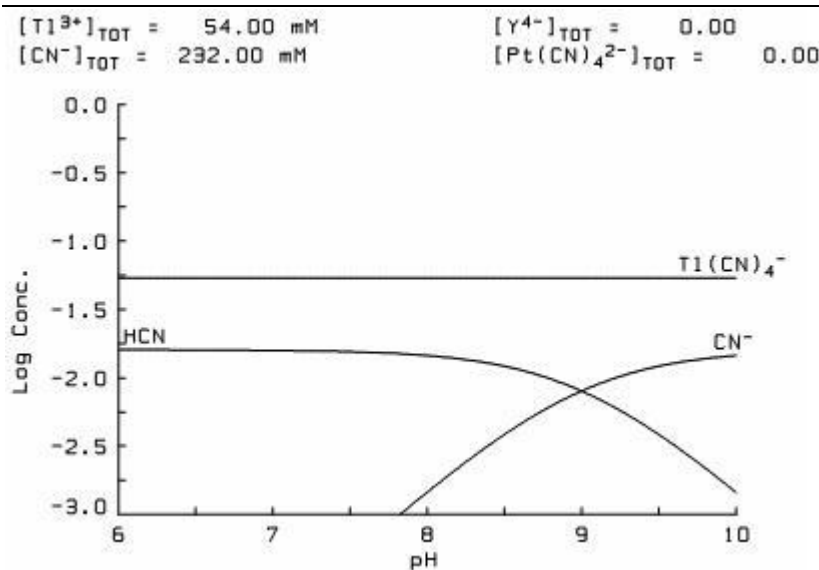
8.19. ábra - A para-nitro-fenol deprotonálódást kísérő spektrális változások: UV-Vis („lassú csere”, balról) és ^1H NMR („gyors csere”, jobbról).



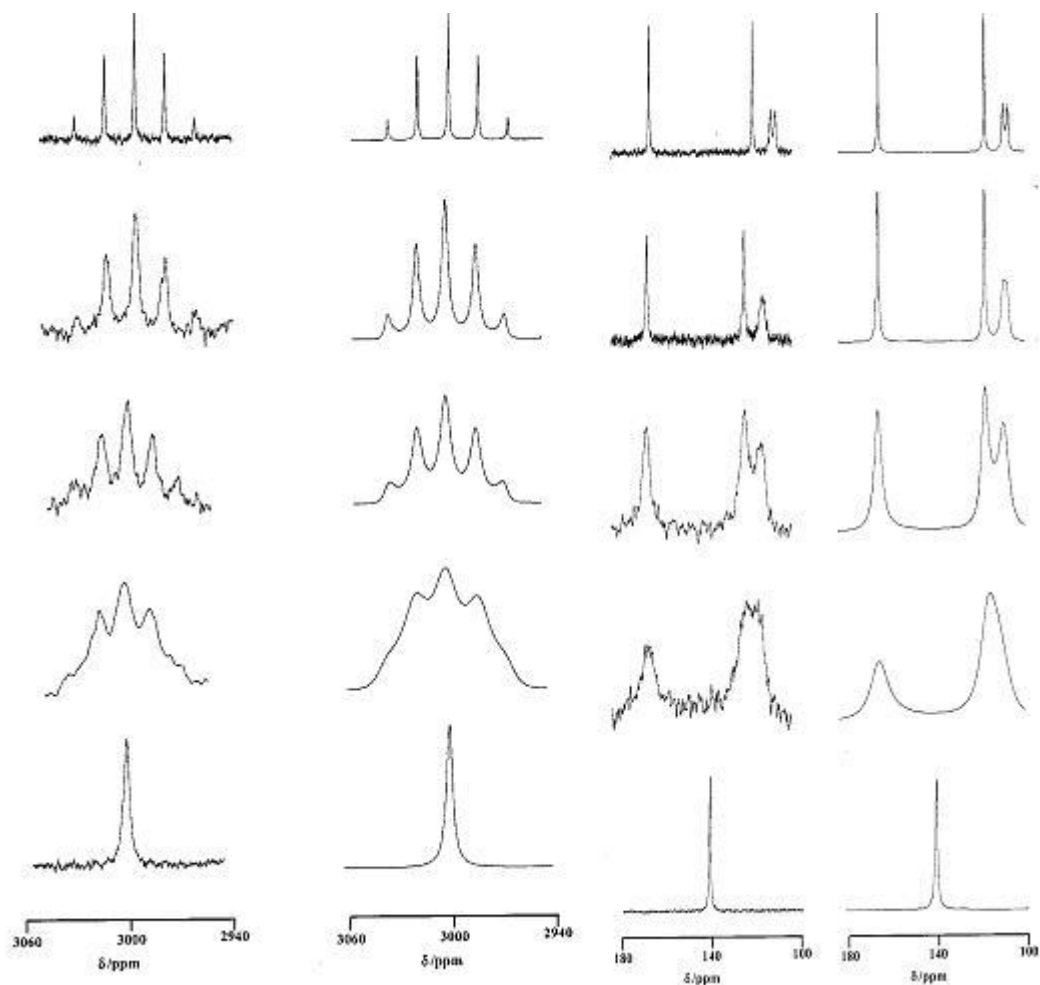
A **jelalak analízisre** példaként a már fentebb említett $\text{Al}^{3+} - \text{F}^- - \text{H}^+$ rendszer szolgálhat, ahol az ^{19}F NMR jelek eltérő mértékű szélesedése azért van, mert az $\text{AlF}_3 + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{AlF}_2^+ + \text{F}^-$ **ligandumcsere reakció** viszonylag gyors, az AlF_2^+ hasonló folyamata lassúbb, míg az $\text{AlF}_2^+ \rightleftharpoons \text{AlF}_3 + \text{F}^-$ esetében olyan lassú, hogy nincs hatása a jelalakra. A sebességi állandók számszerűen is megkaphatók (ld. az eredeti cikket).

A részletesebb példaként a már szintén fentebb említett cianokomplexek közül hozunk példát. A $\text{Tl}(\text{CN})_4^-$ rendszerben (Bányai és mts.-i, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1709-1717) a jelalak változás mind a ^{205}Tl mind a ^{13}C NMR spektrumokban első ránézésre szinte érthetetlenül drámai egy olyan pH tartományban ($\text{pH} = 6\text{-}9$), ahol az egyensúlyi rendszerben a komplex egyensúlyi koncentrációja nem változik, a szabad cianid is „csak” deprotonálódik, ahogy az alábbi eloszlásgörbe mutatja:

8.20. ábra - A koncentráció-eloszlás pH függése 54 mM Tl^{3+} és 232 mM Na^{13}CN oldatában. Az ionerősség 1 M NaClO_4 , $T = 298 \text{ K}$



8.21. ábra - Mért és számolt 289.4 MHz ^{205}Ti NMR (baloldal, pH = 6,08 és $k_{obs} = 176 \text{ s}^{-1}$, pH = 6,77 és $k_{obs} = 861 \text{ s}^{-1}$, pH = 6,98 és $k_{obs} = 1400 \text{ s}^{-1}$, pH = 7,16 és $k_{obs} = 2120 \text{ s}^{-1}$, pH = 9,15 and $k_{obs} = 18400 \text{ s}^{-1}$) és 125,8 MHz ^{13}C NMR spektrumok (jobb oldal, pH = 5,53, 6,08, 6,98, 7,16 és 9,82) pH függése 54 mM Ti^{3+} és 232 mM $Na^{13}CN$ oldatában.



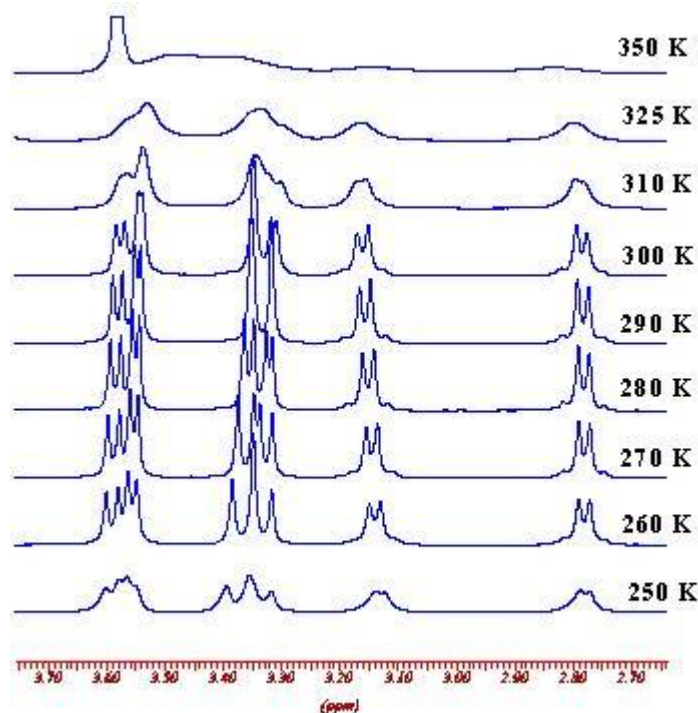
A ^{205}Ti spektrumban a pH növekedésével a jel ($\delta = 3000 \text{ ppm}$, $^1J_{Ti-C} = 5,46 \text{ kHz}$) multiplétt szerkezete megszűnik, a négy ^{13}CN ($I=1/2$) ligandum jelenlétét jelző kvintett jelcsoporthból szingulett jel lesz. A ^{13}C NMR spektrum

savas közegben a komplex ^{205}Tl -csatolt dublett intenzív jelét ($^1J_{\text{Tl-C}} = 5,46 \text{ kHz}$, $\delta = 142 \text{ ppm}$) és a ^1H -csatolt ($\delta = 107 \text{ ppm}$, $^1J_{\text{C-H}} = 270 \text{ Hz}$) kisebb intenzitású dublett jelét mutatja, ezek a jelek is egyetlen szinguletté (kb. 140 ppm) olvadnak össze $\text{pH} > 9$ értéknél. (Megjegyzendő, hogy az ábrákon a jelalatti területek nem összehasonlíthatóak, mivel a legnagyobb jel magasságát mindig azonosnak vettük az ábrán.) Az ábrákon a mért és a cseresebbségi állandó változtatásával számolt, láthatóan jól egyező jelalakot mutató spektrumok vannak feltüntetve. A változások oka az, hogy míg a ligandumcsere reakció a HCN és a komplex között nagyon lassú és nincs hatással a jelalakra, addig a deprotonálódott CN^- (erős nukleofil) koncentrációjának növekedése gyors cserefolyamatot indít el, ez a **csatolási állandók által meghatározott időskálán** (amit a ^{13}C NMR esetén kiegészít a komplex és a szabad ligandum egyébként pH függő eltolódáskülönbsége is) előbb jelszélesedést, majd egybeolvadást, végül éles kiátlagolt jeleket eredményez. Nagy pH -n a sebesség növekedéséhez egy hidroxid által „katalizált” reakció is hozzájárul. A sebességi egyenlet alakja: $w = k_{\text{CN}}[\text{Tl}(\text{CN})_4^-][\text{CN}^-] + k_{\text{OH}}[\text{Tl}(\text{CN})_4^-][\text{CN}^-][\text{OH}^-]$. Az állandók $k_{\text{CN}} = 9,7(\pm 0,4) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ és $k_{\text{OH}} = 5,4(\pm 0,4) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ értékeknek adódtak.

A jelalak analízis alkalmazását nagyon sokféle érdekes koordinációs kémiai példával lehetne folytatni, az utolsó példa ebben a fejezetben legyen egy belső átrendeződés, egy **fluxionális átalakulás**, amikor a molekula átrendeződése valójában a kiindulási állapottal (legalábbis strukturálisan és energetikailag) azonos állapotot, pl. a molekula enantiomer párját hozza létre. Ilyen esetet jelent az Aledta[®] komplex izomerizációja, amit Józsa Róbert (<http://www.chem.science.unideb.hu/DoktIsk/Ertekezések/KDI053/KDI053full.pdf>) és Purgel Mihály (<http://ganymedes.lib.unideb.hu:8080/dea/bitstream/2437/103533/5/Purgel%20Mih%C3%A1ly%20-PhD%20%C3%A9rtekez%C3%A9s-t.pdf>) Ph.D. értekezései magyar nyelven részletesen tárgyalnak.

Az Aledta[®] komplexnek a DMSO-víz (80% - 20%) elegyében felvett 500 MHz ^1H NMR spektrumai, különösen a 0°C alatt mért minták esetében jól strukturáltak, mivel ilyen közegben és körülmények között a cserefolyamatok lelassulnak. (A minták -20 - 25°C -ig is lehűthetők, emiatt ezt az oldószerkeletet az irodalomban afféle „mágikus elegy”-ként tartják számon.) Az etilén csoportok az adott időskálán így AB dublettet, míg az acetát karok metilén protonjai AB dupla dublettet adnak.

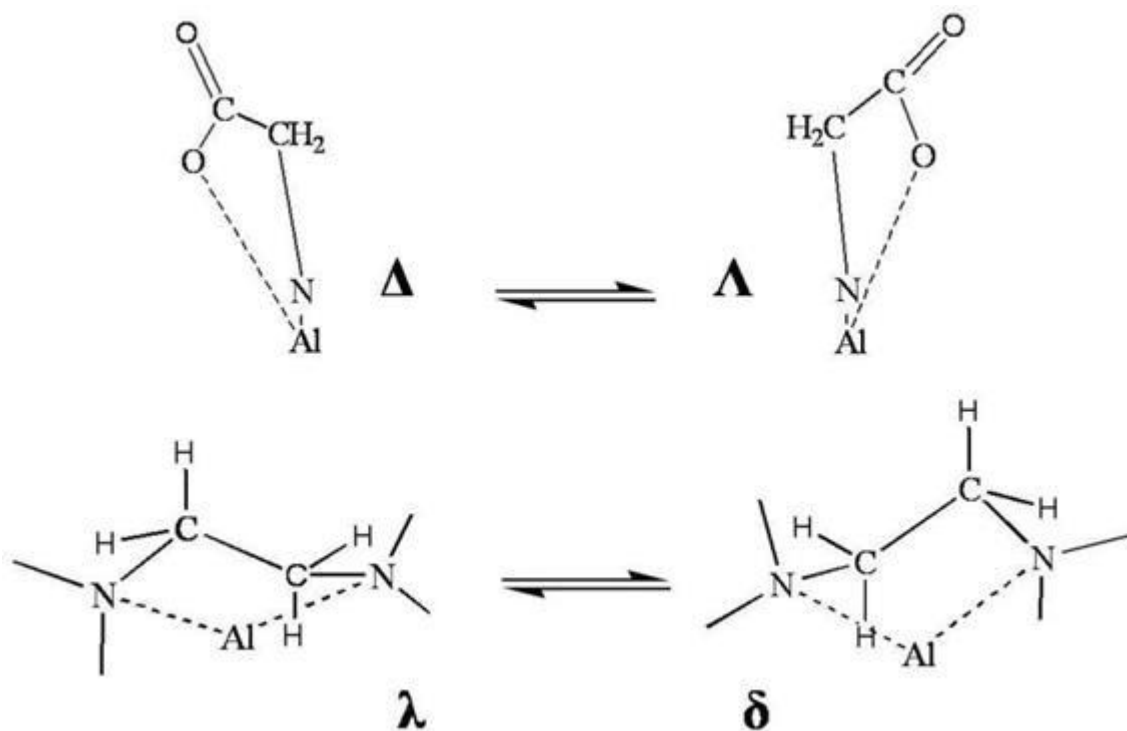
8.22. ábra - A KAledta komplex 500 MHz ^1H NMR spektrumai $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ dmso-d}_6$ (80 %) - D_2O (20 %) elegyben különböző hőmérsékleten.



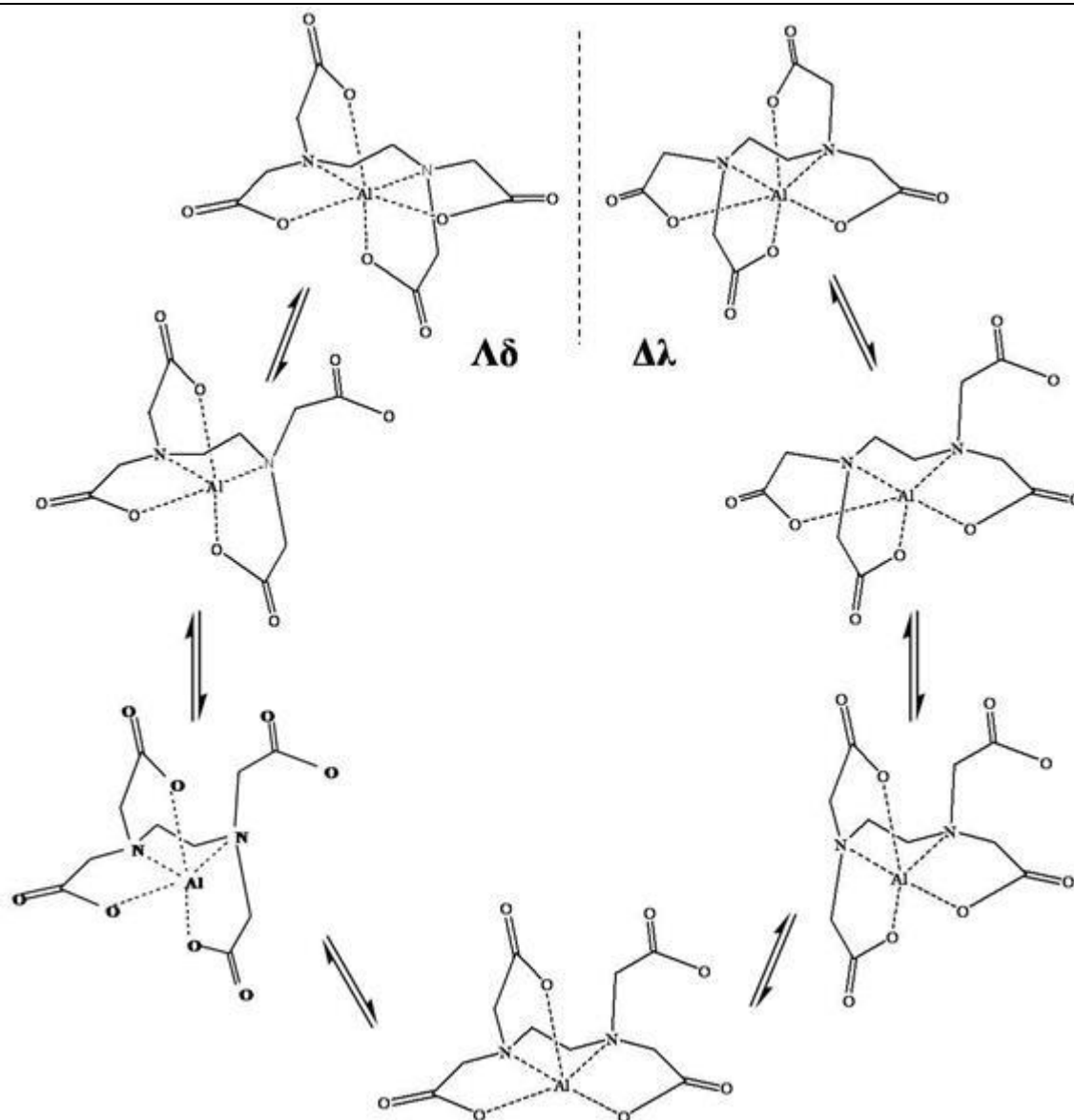
A spektrum bizonyítja a komplex oldatban is megmaradó oktaédres szerkezetét, (amit röntgen-kristallográfiás adatokból szilárd állapotban ismerünk), az axiális és ekvatoriális acetát karok, illetve az etilén csoport eltérő helyzetű hidrogénjeinek nem ekvivalens voltát. Ezzel egyidejűleg cáfolja az egy teljes imino-diacetát csoport disszociációjával járó mechanizmust, aminek értelmében a jelek kiátlagolódása (a mágnes ekvivalencia kialakulása) miatt két szingulettet kapnánk. A kísérlet ugyanis a két AB jelcsoport egy multipletté való

átrendeződését mutatja. Ezek alapján egy olyan (DFT számolásokkal is alátámasztott) többlépéses mechanizmust javasolunk (ld. a 8.25. ábrát), melyben egyidejűleg csupán egyetlen acetát kar disszociációját és a karok körforgásszerű mozgását feltételezzük, miközben az etilén csoport konformációja is változik, és végeredményként a komplex tükörképi párját kapjuk meg.

8.23. ábra - A jelölések értelmezése. A nagybetűk (Λ és Δ) az acetát karok ellentétes csavarodását, a kisbetűk (λ és δ) az edta etilén $-\text{CH}_2-$ csoportjainak eltérő konformációját jelölik.

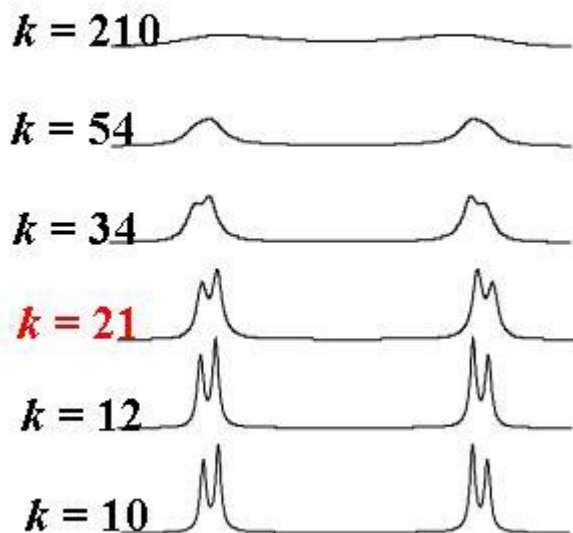


8.24. ábra - Az Aledta komplex $\Lambda\delta$ és $\Delta\lambda$ enantiomerjei fluxionális átalakulásának javasolt mechanizmusa



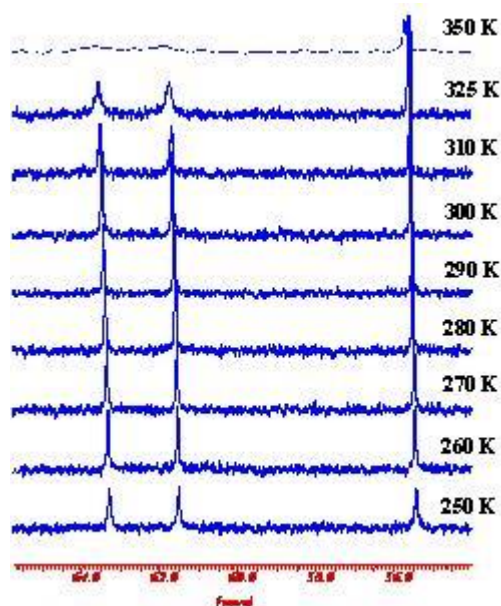
Elvégezve az etilén-csoport ^1H NMR spektrumainak teljes jelalak-analízisét több hőmérsékleten, a sebességi állandók hőmérsékletfüggéséből az Eyring-egyenlettel megkaptuk a cserefolyamat aktiválási paramétereit. A $\Delta G^\ddagger = 65,5 \pm 5,5$ kJ/mol értéknek adódott az etilén csoport konformációjának megváltozására.

8.25. ábra - Az edta etilén protonjai AB jelcsoportjának szimulált ^1H NMR spektrumai. A spektrumokat a 8.22 ábra 2,7 – 3,3 ppm tartományához kell hasonlítani. A számok k_{ex} cseresebességi állandókat jelentik (alulról felfele) 280, 290, 300, 310, 325 és 350 K hőmérsékleten.



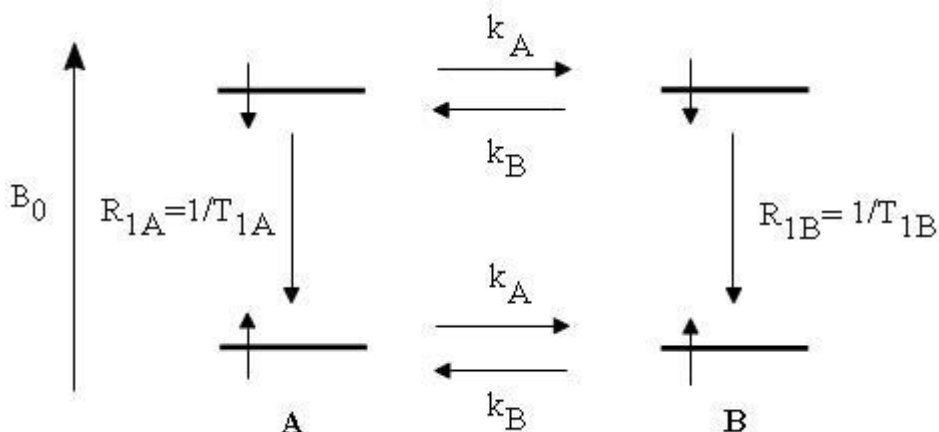
Az acetát karok cserélődését az axiális és az ekvatoriális helyek között a ^{13}C NMR spektrumok egyszerűbben szemléltetik, mint az AB csatolás miatt strukturált ^1H NMR spektrumok. A spektrumban a 61,5 és 63,5 ppm-nél jelenik meg a kétféle acetát $-\text{CH}_2-$ jel, (a hozzárendelés az axiális ill. ekvatoriális helyzethez „tentatív”, de ez itt nem zavar bennünket), míg az etilén C-atomok ekvivalensek, a jelük 55 ppm körül látható. A 270- 350 K tartományt vizsgálva látható, hogy az utóbbi jelek szélessége nem változik, míg az acetát jelek kiszélesednek. (Hasonló, itt nem mutatott szélesedés látható ezen csoportok karbonil jelein is.) A $\Delta\nu_{1/2} = \nu_{1/2}^{\text{obs}} - \nu_{1/2}^0$ és $k_{\text{ex}} = \pi\Delta\nu_{1/2}$ képletekkel a cseresebességi állandók kiszámíthatók, az Eyring-egyenlettel $\Delta G^\ddagger = 67 \pm 10$ kJ/mol értéket kaptunk az acetát karok kicserélődésre. Ez gyakorlatilag nem különbözik az etilén csoport konformáció változására kapott $\Delta G^\ddagger = 65,5 \pm 5,5$ kJ/mol értéktől, ami jelenthet egy közös sebesség meghatározó lépést, de ennek részleteit itt nem tárgyaljuk.

8.26. ábra - 0,1 mol/dm³ KAl₂Edta 125 MHz ^{13}C NMR spektrumainak alifás régiója dmso-d₆ (80 %) - D₂O (20 %) elegyben különböző hőmérsékleten. 61,5 és 63,5 ppm-nél a kétféle acetát $-\text{CH}_2-$ jel, míg az etilén C-jel 55 ppm körül látható.



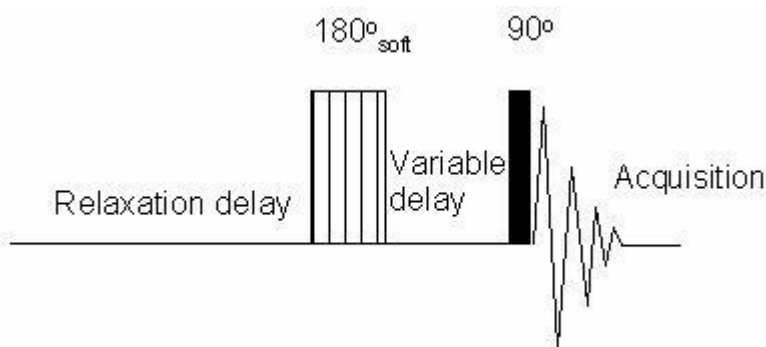
Az NMR jelalak analízis során a mérhető sebesség felső határát a cserehelyek Hz-ben mért eltolódáskülönbsége szabja meg. Ez a térerősség növelésével elvileg növelhető, és persze nehéz magokon közepes térerősségnél is nagy érték lehet, a $k_{ex} \approx 10^6\text{-}10^8\text{ s}^{-1}$ felső határ nem tűnik túlzásnak. Ami az alsó határt illeti, azt legegyszerűbben úgy becsülhetjük meg, ha a lassú csere esetre gondolva a biztonságosan mérhető jelszélesedést fontoljuk meg. Itt sem lehet univerzális számot mondani, de ha (pl. ^1H NMR-ben) a jelünk cserementes félérték szélessége 1 Hz, akkor 1-2 Hz szélesedés már mérhető, azaz $k_{ex} = \pi\Delta\nu_{1/2} = 3\text{-}6\text{ s}^{-1}$ még meghatározható. Ez az érték nagyon aprólékos munkával, pl. a spin-echo módszerével kiküszöbölve a térinhomogenitás okozta bizonytalanságot, esetleg leoszorítható 1-2 s^{-1} értékre, de ez alatt a T_2 időskála „befagy”. (X-magokon nem ritka a több száz vagy ezer Hz természetes szélesség, ilyen esetben a mérhető jelszélesedés sokkal nagyobb, azaz gyorsabb folyamatok követhetők csak megbízhatóan.) Ilyen esetekben a lassabb folyamatok a T_1 -időskálán követhetők. Tisztáztuk a bevezetés során, hogy az NMR-ben nem ritka a lassú relaxáció, azaz a gerjesztést követően gyakran eltelhet 1-10 s is, amíg a relaxáció teljessé válik. Valójában a relaxáció tisztán elsőrendű kinetika szerinti exponenciális lecsengést jelent, a lecsengés csaknem teljes $t = 5T_1$ időtartam alatt. Ha a gerjesztés szelektíven csak az egyik helyen történik meg, és az $5T_1$ időtartam alatt kémiai csere átviheti a mágnesezettséget egy vagy több („lassú csere” megfontolás alá eső, azaz szeparált jelet adó) eltérő kémiai környezetbe, akkor a mágnesezettség eloszlását adott várakozási idő után kiolvastva a rendszerből, a kémiai cserefolyamatok kinetikai állandói meghatározhatók. Az elmondottakat szemlélteti két hely (A és B) esetre a 8.27. ábra, ahol R_{1A} és R_{1B} az A ill. B helyen történő relaxációsebesség ($1/T_1$), k_A és k_B a kémiai csere reakciók sebességi állandói.

8.27. ábra - Mágnesezettség átvitel, a relaxáció és kémiai csere sémája két hely között



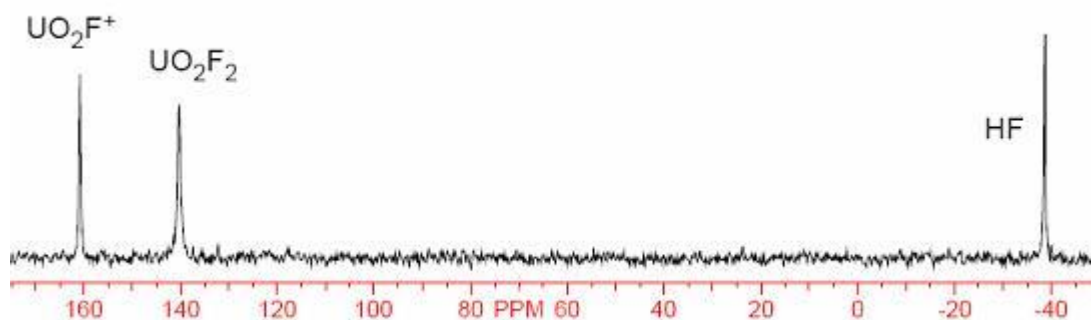
Ha a gerjesztést szelektív („soft”, „lágy”) impulzussal oldjuk meg célszerűen egy 180° -os impulzussal negatív irányú mágnesezettséggel megjelölve az adott helyet, akkor is érvényes a modell, a mágnesezettség megoszlását a rendszerben az időállandók és az az időtartam (várakozási idő) szabja meg, ami a gerjesztéstől kezdődően eltelt. A szelektív gerjesztési impulzust, a várakozási időt és a kiolvasást magában foglaló impulzus-szekvenciát mutatja a 8.28. ábra:

8.28. ábra - Tipikus impulzus sorozat mágnesezettség átviteli kísérletben, szelektív gerjesztés „soft” 180° -os impulzussal, változtatható kivárási idő, majd a kiolvasás 90° -os impulzussal.



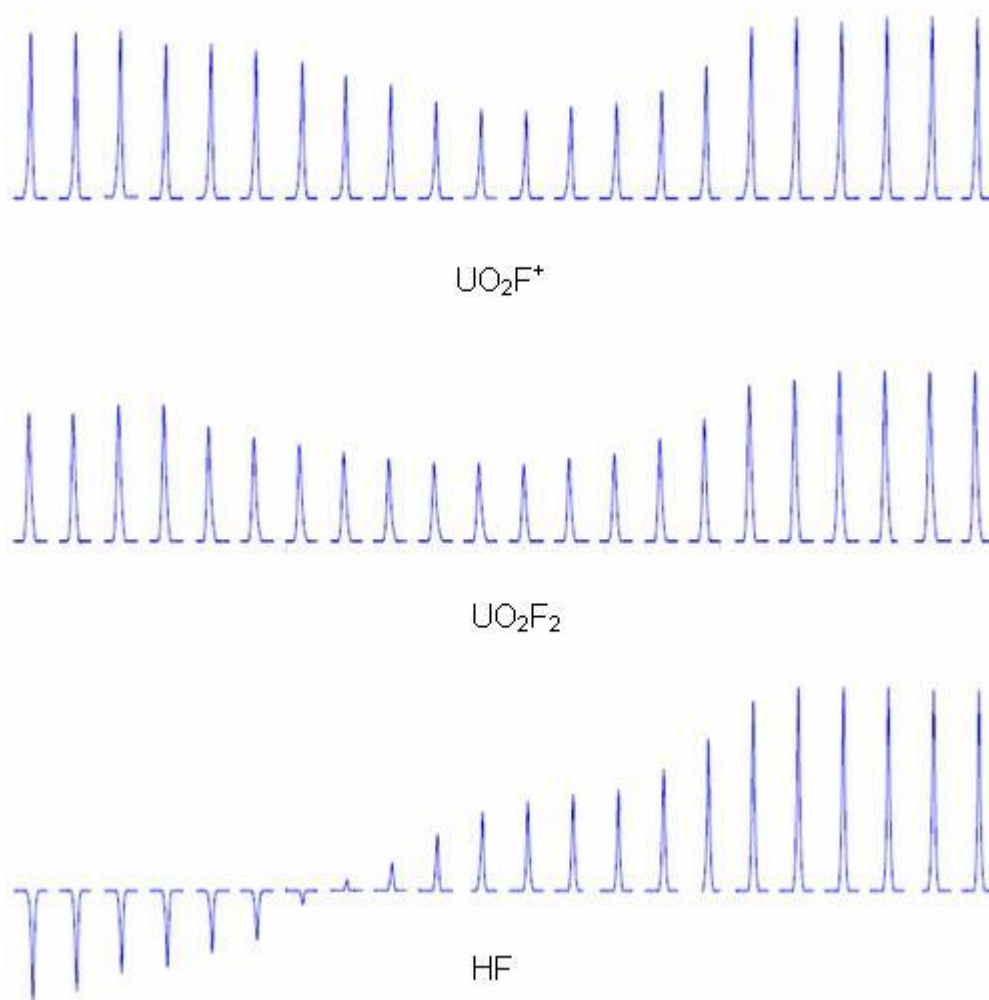
A konkrét példaként az urán kémiájában fontos, Szabó Zoltán és mts.-i által Stockholmban vizsgált UO_2^{2+} - F^- - H^+ rendszer ligandumcsere reakcióit választottuk. A viszonylag lassú folyamatok technikailag is könnyen tanulmányozhatók, mivel a lépcsőzetesen képződő, nagy stabilitású $\text{UO}_2\text{F}_n^{+2-n}$ ^{19}F NMR jelei igen nagy eltolódáskülönbséggel jelentkeznek, a ^{19}F NMR nagy érzékenységgű, a relaxációs idők is kellően nagyok. Tipikus 1D NMR spektrumot mutat a 8.29. ábra:

8.29. ábra - 470.5 MHz ^{19}F NMR spektrum a jelek hozzárendelésével. A minta összetétele $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{tot}} = 5 \text{ mM}$, $[\text{F}^-]_{\text{tot}} = 5 \text{ mM}$, $\text{pH} = 1$, -5°C



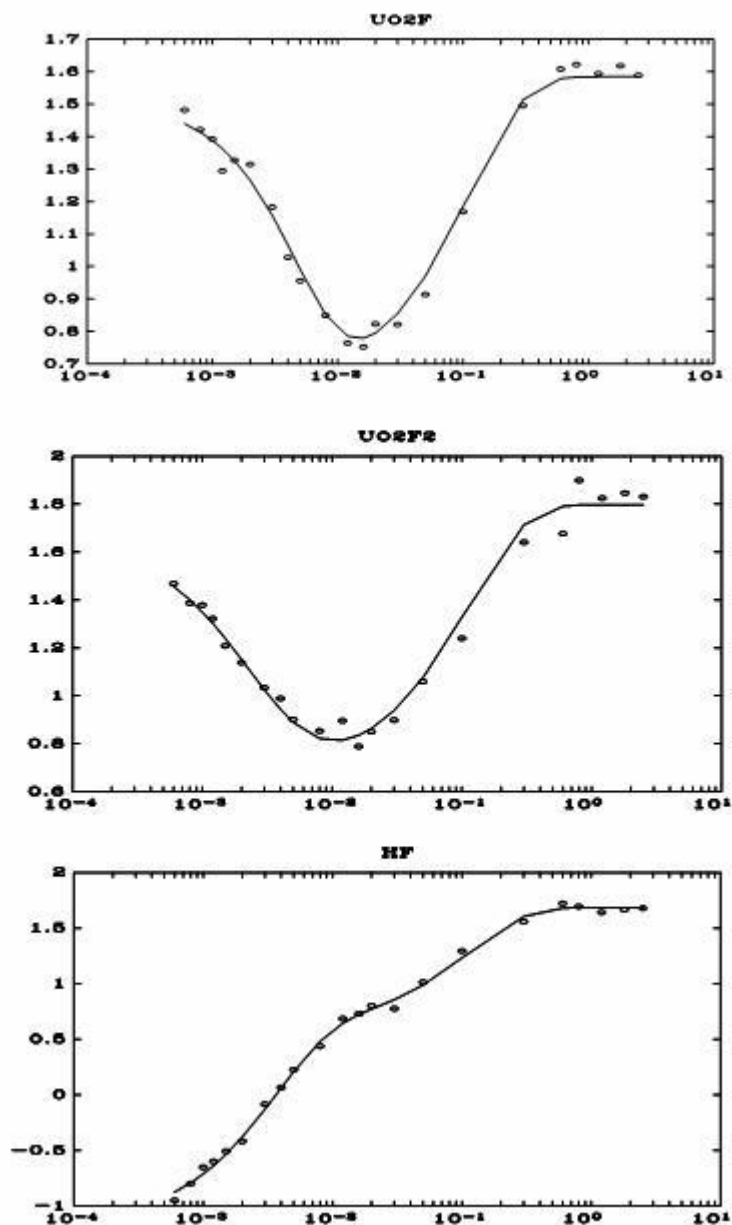
A 8.29 ábrán jelzett összetételű mintában a HF komplexet szelektív megjelölve 180° -os impulzussal, a mágnesezettség megoszlása kb. 0,5 ms és 1-2 s időtartamon belül eltérő várakozási idők után olvasható ki. A 0,5 ms a szelektív gerjesztéshez szükséges idő, a felső határt pedig az időtartam jelenti, ami alatt a teljes relaxáció bekövetkezik. Az egyes jelek intenzitását a kísérletsorozat egyes lépéseinél többféleképpen szokták bemutatni. Az egyik szemléletes módszer szerint egymás alá rajzolják minden egyes kivárási időhöz tartozóan az egyes jelek intenzitását, természetesen a negatív fázisúakat (mágnesezettségüket) fordított fázisban.

8.30. ábra - A mágnesezettség megoszlás a HF, UO_2F^+ és UO_2F_2 komplexek között növekvő várakozási idők mellett. A részspektrumok képe

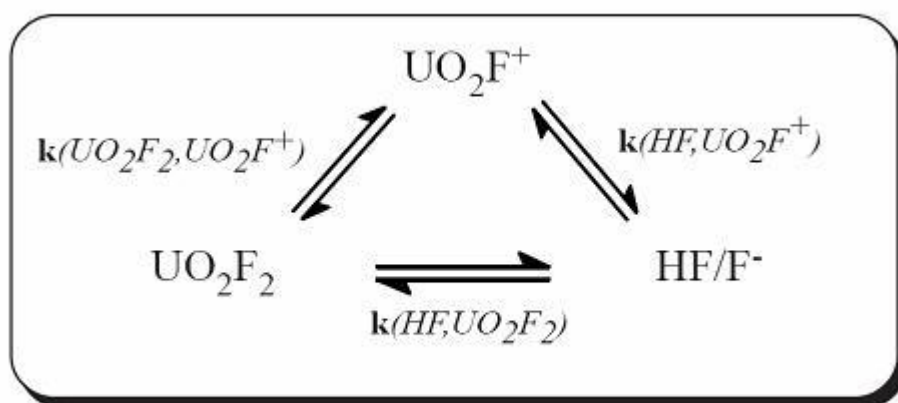


A kinetikai paraméterek meghatározása az intenzitás- kivárási idő függvények leírása modellek segítségével számítógépes illesztéssel történik. Együtt kezelik az összes görbét, a fix bemenő paraméterek az egyes részecskék relatív koncentrációi, a függetlenül mérhető T_1 relaxációs idő(k). (Ebben a rendszerben pl. csak a HF T_1 értéke ilyen.) Illesztett paraméterek a cseresebességi állandók és a külön nem megmérhető T_1 értékek. A modell akkor tekinthető jónak, ha a számolt görbék és a mért intenzitások jól illeszkednek. A görbéket a 8.31. ábra, az illesztett modellt a 8.32. ábra mutatja:

8.31. ábra - Intenzitás (önkéntes egységben)- kivárási idő (s) görbék az UO_2F^+ , UO_2F_2 , HF/F^- rendszerben végzett mágneszettség átviteli kísérletben. A vonalak az illesztés eredményét, a pontok a kísérleti adatokat jelentik.

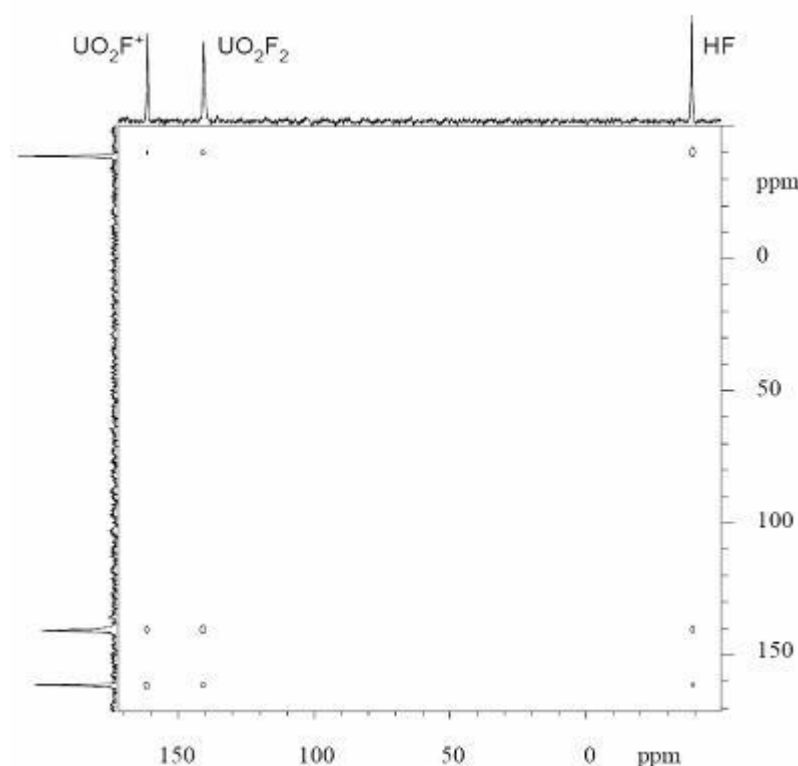


8.32. ábra - Ligandumcsere folyamatok a UO_2F^+ , UO_2F_2 , HF/F^- rendszerben



A mágneszettség átvitel vizsgálható 2D EXSY cserespektroszkópiával is. Ennek fizikai lényege nem különbözik az előbb tárgyalt inverzió(mágneszettség)-átviteli módszertől. A cserében lévő helyek között jelenik meg keresztcsúcs, ennek intenzitása függ a cseresebességtől és a kivárási időtől is. Több kivárási idővel kell 2D EXSY spektrumot felvenni a kvantitatív kiértékeléshez. A részletek tárgyalása nélkül bemutatjuk a 2D EXSY felvételt (ld. 8.33. ábra).

8.33. ábra - Az UO_2F^+ , UO_2F_2 , HF/F^- rendszerben mért ^{19}F 2D EXSY felvétel



A kétféle mérés jól egyező kinetikai adatokat eredményezett, az összehasonlítás megtehető a 8.1. táblázat segítségével. Az adatok azt jelzik, hogy a HF és az UO_2F_2 közötti ligandumcsere reakció gyorsabb, mint az UO_2F^+ megfelelő reakciója, és van egy gyors, fluorid cserével járó reakció a két komplex között is.

8.1. táblázat - Az 1D és 2D mágneszettség átviteli módszerrel nyert kinetikai adatok összehasonlítása.

Az NMR spektroszkópia
alkalmazása a koordinációs
kémiaiában

	k(UO₂F₂, UO₂F⁺) [s⁻¹]	k(HF, UO₂F⁺) [s⁻¹]	k(HF, UO₂F₂) [s⁻¹]
1D MT	226 (11)	35 (5)	148 (7)
2D-EXSY	238 (26)	40 (7)	155 (19)

9. fejezet - Az átmenetifém komplexek szubsztitúciós és redoxi reakciói

Az átmenetifémek komplex vegyületei igen változatos reakciókban vehetnek részt, melyeket három nagy csoportba sorolhatunk:

- (i) A koordinációs szféra átrendeződésével járó reakciók (addíció, elimináció, szubsztitúció, izomerizáció stb.)
- (ii) A fémion oxidációs állapotát érintő redoxi reakciók (külső- és belsőszférás redoxireakció, oxidatív addíció, redukzív elimináció stb.)
- (iii) A koordinálódó ligandum(ok) reakciói (pl. templátreakció, stb.).

Ebben a fejezetben a fentiek közül csak a szubsztitúciós, valamint a külső- és belsőszférás redoxi reakciókat, míg a fémorganikus vegyületek legfontosabb reakció típusait a 11. fejezetben tárgyaljuk.

1. Labilis és inert komplexek

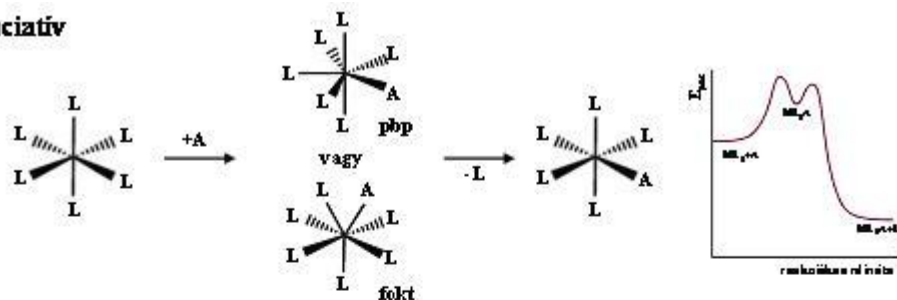
Számos kísérleti (pl. szervesetlen kémia laborgyakorlaton szerzett) tapasztalat utal arra, hogy bizonyos fémionok (fémkomplexek) pillanatszerűen reagálnak, de ismertek olyanok is, amelyek csak hosszú napok (évek) alatt alakulnak át. Az egyik legközönségesebb folyamatnak, az akvakomplexek vízcseréi reakcióinak $M(H_2O)_x^{n+} + H_2O^* = M(H_2O)_{x-1}(H_2O^*)^{n+} + H_2O$ a sebességi együtthatói rendkívül széles tartományt ölelnek át, a $k \sim 10^{-10} s^{-1}$ -től (pl. Ir(III)) $k \sim 10^{10} s^{-1}$ -ig (pl. Cu(II)) terjedhet. Fontos hangsúlyozni, hogy egy folyamat sebességének nincs feltétlenül köze a termékek stabilitásához. Pl. a $[Co(NH_3)_6]^{3+} + 6H_3O^+ = [Co(H_2O)_6]^{3+} + 6NH_4^+$ reakció log K értéke 1M perklórsavban igen nagy (a termodinamikai egyensúly erősen a termékek irányába eltolt), még sincs változás napokig, ui. a folyamat aktiválási energiája jelentős. Annak ellenére tehát, hogy a $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ komplex savas közegben termodinamikai szempontból nem stabil (instabil), kinetikailag inert. Ugyanakkor a tetraciano-nikkelát(II) komplex termodinamikai szempontból rendkívül nagy stabilitású ($Ni^{2+} + 4CN^- = [Ni(CN)_4]^{2-}$, $\log \beta_4 \sim 30$), ligandumcsere folyamatai (pl. $[Ni(CN)_4]^{2-} + ^{14}CN^- = [Ni(CN)_3^{14}CN]^{2-} + CN^-$) mégis gyorsak, mivel a komplex kinetikailag labilis. Mindez abból fakad, hogy egy folyamat sebessége annak aktiválási energiájától ($k \sim \exp(-E_a/RT)$), az arra felírható egyensúlyi állandó pedig a reakció szabadentalpia változásától függ ($K \sim \Delta_r G$).

2. Oktaéderez komplexek szubsztitúciós reakciói

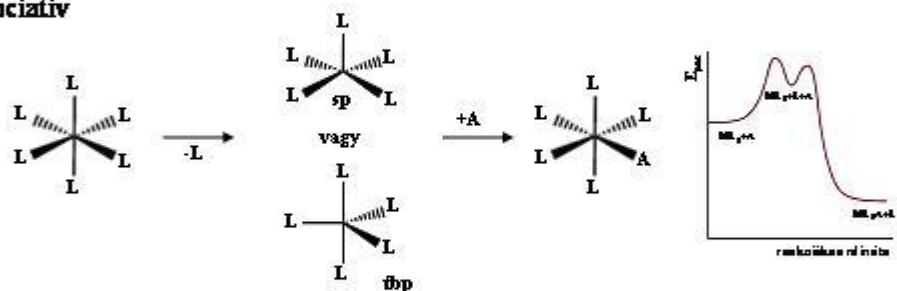
A fémkomplexek szubsztitúciós reakciói asszociatív, disszociatív, valamint az ún. köztes csere (interchange) mechanizmus szerint játszódhatnak le (9.1 ábra).

9.1. ábra - Az oktaéderez komplexek szubsztitúciós reakcióinak három lehetséges mechanizmusa

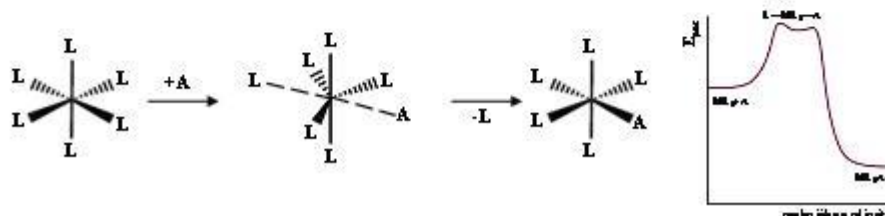
Asszociatív



Disszociatív



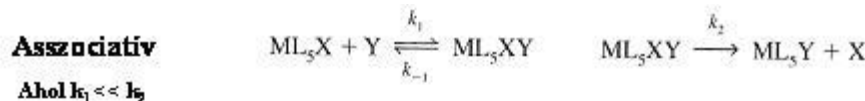
Interchange



Az asszociatív mechanizmus első, sebességhatározó, lépése a belépő csoport koordinációja a fémionhoz, ami oktaédres komplexek esetén egy hetes koordinációs számú (pentagonális bipiramis (pbp) vagy fedett oktaéder (fokt)) átmeneti komplexet eredményez. Majd ezt követi a távozó csoport gyors disszociációja. A disszociatív mechanizmusban a reakciólépések éppen fordított sorrendben játszódnak le. A sebesség meghatározó lépésben a távozó csoport disszociációja valósul meg - így az átmeneti komplex egy ötös koordinációs számú, azaz négyzetes piramis (sp) vagy trigonális bipiramis (tbp) térszerkezetű - amit a belépő csoport gyors koordinációja követ. Asszociatív (A) vagy disszociatív (D) mechanizmusról csak akkor beszélhetünk, ha a 7-es vagy 5-ös koordinációs számú átmeneti terméket sikerült izolálni, vagy valamilyen (pl. spektroszkópai) úton egyértelműen igazolni annak kialakulását. A harmadik, ún. köztes-csere (interchange, I) mechanizmus abban különbözik az előzőektől, hogy ebben az esetben átmeneti komplex nem detektálható, aminek leggyakoribb oka annak rövid élettartama, így az (a rendelkezésre álló eszközökkel) nem mutatható ki. Az I mechanizmus az A és D keverékének is felfogható: a folyamatban a távozó csoport disszociációja, valamint a belépő csoport koordinációja összehangolt módon, azonos időben játszódik le. Mivel az átmeneti komplexet viszonylag nehéz izolálni, vagy egyértelműen azonosítani, a legtöbb ismert reakcióhoz I mechanizmus rendelhető. Amennyiben az I folyamat átmeneti állapotában az új kötés kialakulása az előrehaladottabb I_A (asszociatív módon aktivált köztes-csere, a folyamat kinetikai jellemzői inkább az A reakciókhoz áll közelebb), amennyiben a kötés felszakadása az előrehaladottabb I_D (disszociatív módon aktivált köztes-csere, a folyamat kinetikai jellemzői inkább a D reakciókhoz áll közelebb) mechanizmusról beszélünk.

Az A és D mechanizmus szerint lejátszódó reakciók sebességi egyenletei a 'steady-state' közelítés alapján könnyen megadhatóak (9.2 ábra).

9.2. ábra - Az oktaédres komplexek asszociatív és disszociatív mechanizmusú szubsztitúciós reakcióinak sebességi egyenletei



A steady-state közelítés
segítségével kifejezett
[ML₅XY]

$$\frac{d[\text{ML}_5\text{XY}]}{dt} = 0 = k_1[\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}] - k_{-1}[\text{ML}_5\text{XY}] - k_2[\text{ML}_5\text{XY}]$$

$$[\text{ML}_5\text{XY}] = \frac{k_1[\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}]}{k_{-1} + k_2}$$

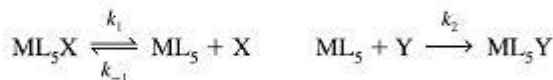
a sebességi egyenletbe helyettesíthető

$$\frac{d[\text{ML}_5\text{Y}]}{dt} = k_2[\text{ML}_5\text{XY}] = \frac{k_1 k_2 [\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}]}{k_{-1} + k_2}$$

Amból ha a termék képződése gyors,
azaz $k_1 \ll k_2$ a várt másodrendű
sebességi egyenlet adódik

$$\frac{d[\text{ML}_5\text{Y}]}{dt} = k_2[\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}]$$

Disszociatív



Ahol $k_1 \ll k_2$

A steady-state közelítés
segítségével kifejezett
[ML₅]

$$\frac{d[\text{ML}_5]}{dt} = k_1[\text{ML}_5\text{X}] - k_{-1}[\text{ML}_5][\text{X}] - k_2[\text{ML}_5][\text{Y}] = 0$$

$$[\text{ML}_5] = \frac{k_1[\text{ML}_5\text{X}]}{k_{-1}[\text{X}] + k_2[\text{Y}]}$$

a sebességi egyenletbe helyettesíthető

$$\frac{d[\text{ML}_5\text{Y}]}{dt} = k_2[\text{ML}_5][\text{Y}] = \frac{k_2 k_1 [\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}]}{k_{-1}[\text{X}] + k_2[\text{Y}]}$$

Amból ha a termék képződése gyors,
azaz $k_1 \ll k_2$ és $[\text{X}] \ll [\text{Y}]$ esetén a várt
elsőrendű sebességi egyenlet adódik

$$\frac{d[\text{ML}_5\text{Y}]}{dt} = k_1[\text{ML}_5\text{X}]$$

Ezek a megfelelő peremfeltételek figyelembe vételével (a sebesség meghatározó lépés lassú ($k_2 \gg k_1$), valamint a termék képződése gyors $k_2 \gg k_{-1}$) a várt másod-, ill. elsőrendű sebességi egyenletre egyszerűsödnek. Az I típusú reakciók sebességi egyenletének levezetését a 9.3 ábra mutatja be.

9.3. ábra - Az oktaéderes komplexek 'interchange' mechanizmusú szubsztitúciós reakcióinak sebességi egyenlete az Eigen-Wilkins mechanizmus alapján



Ahol k_1 és $k_{-1} \gg k_2$, valamint $k_1/k_{-1} = K_1$ (a gyors előegyensúly K_1 -ja)

A steady-state közelítésből $\frac{d[ML_5X \cdot Y]}{dt} = k_1[ML_5X][Y] - k_{-1}[ML_5X \cdot Y] - k_2[ML_5X \cdot Y] = 0$

figyelembe véve, hogy $[M]_0 = [ML_5X] + [ML_5X \cdot Y]$ és $[Y]_0 = [Y]$

nyerjük $k_1([M]_0 - [ML_5X \cdot Y])[Y] - k_{-1}[ML_5X \cdot Y] - k_2[ML_5X \cdot Y] = 0$

ebből $[ML_5X \cdot Y] = \frac{k_1[M]_0[Y]}{k_1[Y]_0 + k_{-1} + k_2}$

és így $\frac{d[ML_5Y]}{dt} = k_2[ML_5X \cdot Y] = \frac{k_2 K_1 [M]_0 [Y]}{1 + K_1 [Y] + (k_2/k_{-1})}$

$k_2 \ll k_{-1}$ esetén kapjuk az Eigen-Wilkins egyenletet

$$\frac{d[ML_5Y]}{dt} \cong \frac{k_2 K_1 [M]_0 [Y]}{1 + K_1 [Y]}$$

K_1 az Eigen-Fuoss egyenlet alapján becsülhető

$K_1 = (4\pi r^3/3) \times N_A \exp(-V/RT)$

Ha [Y] nagy $\frac{d[ML_5Y]}{dt} \cong k_2 [M]_0$

ahol 'a' a legkisebb M-Y távolság

és V a Coulomb potenciál ($V = z_1 z_2 e^2 / 4\pi\epsilon a$)

Ha [Y] kicsi $\frac{d[ML_5Y]}{dt} \cong k_2 K_1 [M]_0 [Y]_0$

Ha az átmeneti állapothoz rendelhető $[ML_5X \cdot Y]$ részecske egy gyors előegyensúlyban képződik ($k_1, k_{-1} \gg k_2$) az ún. Eigen-Wilkins mechanizmust kaphatjuk. A K_1 egyensúlyi állandó értékére az Eigen-Fuoss egyenlet ad közelítő értéket. Semleges komplex és semleges ligandum esetén $K_1 \sim 20 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}$, de K_1 értéke nő amennyiben ML_5X és Y ellentétes töltésű. A 9.3 ábrán megadott Eigen-Wilkins mechanizmusból az is következik, hogy ha $[Y]$ kicsi akkor $d[ML_5Y]/dt = k_2 K_1 [M]_0 [Y] = k_{\text{obs}} [M]_0 [Y]$ (ahol $k_{\text{obs}} = k_2 K_1$), azaz tisztán másodrendű egyenletet kapunk. Mivel K_1 viszonylag egyszerű komplexekre jó közelítéssel becsülhető, k_2 értéke számítható. Ugyanakkor ha $[Y]$ nagy (pl. oldószer), akkor a sebességi egyenlet pszeudo-elsőrendűvé egyszerűsödik ($d[ML_5Y]/dt = k_2 [M]_0$).

A fentiekből kézenfekvően adódik a kérdés, hogy vajon mi szabja meg, hogy egy átmenetifémion komplexének szubsztitúciós reakciója melyik mechanizmust követi. E kérdésre nincs egyszerű, korrekt válasz, már csak azért sem, mert azt sok tényező befolyásolja. Egyszerűbb komplexek konkrét reakciói esetén a modern kvantumkémiái számítások viszonylag pontos jóslást adhatnak, azonban nehéz az eredményeket általánosítani. Fenti kérdést meg lehet közelíteni pl. a fémion minősége szempontjából. Ha az átmenetifém komplexek elektronszerkezetét leíró legegyszerűbb, ún. vegyértékkötés-elméletből indulunk ki, a koordinatív telítetlen elektronszerkezetű korai átmenetifém ionok az asszociatív, a koordinatív telített késői átmenetifémek ionjai pedig a disszociatív mechanizmust részesítik előnyben. Bár számos példa mutatja ennek a durva általánosításnak a helyességét, nagyon sok ellenpélda is akad. Basolo és Pearson 1958-ban dolgozta ki a máig leginkább használható, egyszerű megfontolásokra épülő elméletét a kérdés eldöntésére. Eszerint, az átmenetifém komplexek szubsztitúciós reakcióinak mechanizmusát nagyrészt az ún. kristálytér aktiválási energia (KAE) fogja megszabni, ami a kiindulási és az átmeneti állapot kristálytér stabilizációs energiáinak különbsége ($KAE = KSE_{\text{kiind}} - KSE_{\text{átm.áll.}}$). Erről már röviden említést tettünk a 6.1 fejezetben, de ott csak a kinetikailag labilis és inert fémionok azonosítására használtuk fel a 6.7 ábra alapján számítható 6.2 táblázat értékeit. Azonban könnyen belátható, hogy azok a reakció mechanizmus megjelölésére is alkalmasak. A legkisebb KAE érték alapján sok esetben megjósolható a legvalószínűbb mechanizmus (d^1, d^2, d^4 (KS), d^6 (NS), d^7 (NS)), más esetekben csak a négy lehetőség közül a legvalószínűbb kettő adható meg (a 6.2 táblázatban kiemelve). Bár a 6.2 táblázat adatai arra utalnak, hogy az $A-I_A$ és $D-I_D$ mechanizmusok közel azonos gyakorisággal fordulnak elő, mégis a leggyakrabban vizsgált 3d fémionok oktaéderes komplexeinek szubsztitúciós reakciói döntően a $D-I_D$ mechanizmust követik. Azonban meg kell említenünk, hogy a 6.2 táblázat adatain alapuló megállapítások főként a döntően ionos kölcsönhatásokkal leírható 3d fémionok komplexeire érvényes. A 4d és 5d fémionok komplexeinek egyre kifejezettebb kovalens jellege (egyre növekvő effektív magtöltés!) az asszociatív mechanizmust helyezi előtérbe. Ugyanakkor a 6.2 táblázat KAE értékeinek előjelét is figyelembe véve, a reakció sebességére is kvalitatív becslést tehetünk (gyors v. lassú). A KAE értékek természetesen csak közelítő becslésre alkalmasak, hiszen számos egyéb tényező (ezekről a későbbiekben lesz szó) befolyásolja egy-egy konkrét folyamat reakció sebességét. Ezt támasztja alá a d^8 elektronszerkezet esete is, amelyre a 6.2 táblázatban csak pozitív értékeket találunk, amiből azt gondolhatnánk, hogy a d^8 fémionok (pl. a nikkel(II)) komplexei

inertek. A valóságban a nikkel(II) ion ligandumcsere reakciói jóval lassabbak, mint pl. a megfelelő réz(II) komplexeké, de sokkal gyorsabbak, mint az azonos KAE értékekkel jellemezhető króm(III) (d^3) reakciói.

Természetesen a ligandum minősége is befolyásolhatja a reakció mechanizmusát, ill. annak sebességét. Ha nagy térkitöltésű ligandum akár távozó csoportként, akár a reakcióban részt nem vevő ún. inert ligandumként van jelen a koordinációs övezetben, a $D-I_D$ mechanizmust válik kedvezményezetté, hiszen a sztérikus gátlás elősegíti a disszociációt. Ezzel szemben az erősen nukleofil ligandumok a kialakuló kiemelkedően erős fém-ligandum kötés következményeként, általában az $A-I_A$ mechanizmust teszik kedvezményezetté. Fentiek azonban csak tendenciákat jelölnek ki, egy-egy konkrét reakció esetén kísérleti munkát kell végezni a mechanizmus felderítése érdekében.

2.1. A távozó és belépő ligandumok hatása

Amennyiben egy $ML_5X + Y = ML_5Y + X$ folyamat sebességi állandóját több Y vagy X ligandumra is ismerjük, megállapíthatjuk, hogy a folyamat I_A vagy I_D mechanizmus szerint játszódik le, ui. az I_D reakciók sebessége jelentősen függ a távozó csoport (X) minőségétől, de csak kis mértékben a belépő csoporttól (és hasonlóan az I_A reakciók sebességét inkább a belépő csoport minősége szabja meg). A 9.1 táblázat adatai jól tükrözik fenti megállapítást.

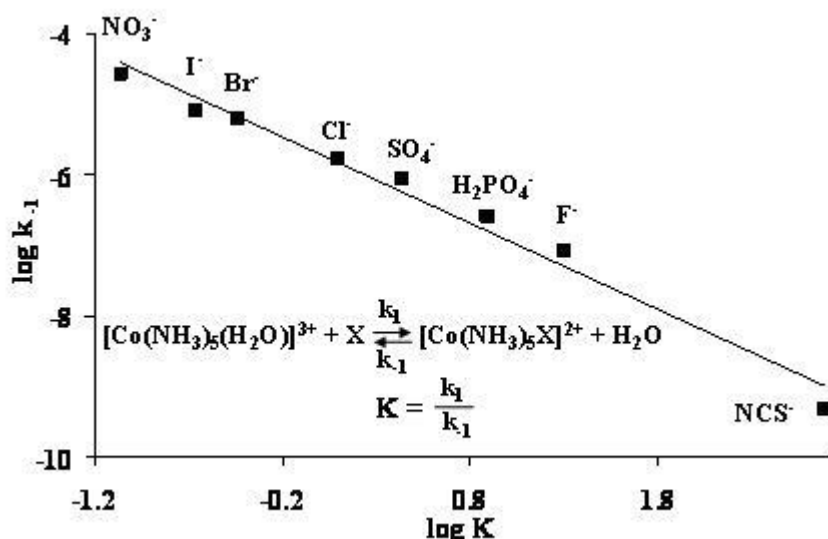
9.1. táblázat - A $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + X^- = [Co(NH_3)_5X]^{2+} + H_2O$ reakció sebességi és egyensúlyi állandói különböző X ligandumok esetén

X	k_1 (s^{-1})	k_{-1} (s^{-1})	$K=k_1/k_{-1}$
NO_3^-	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	0,087
I^-	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	0,217
Br^-	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	0,365
Cl^-	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	1,235
SO_4^{2-}	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$8,9 \cdot 10^{-7}$	2,700
$H_2PO_4^-$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	7,690
F^-	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$8,6 \cdot 10^{-8}$	19,77
NCS^-	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-10}$	480,000

A $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + X^- = [Co(NH_3)_5X]^{2+} + H_2O$ reakció mindkét irányban I_D mechanizmus szerint játszódik le, így a felső nyíl irányában (X belépőcsoport) a reakció sebességi együtthatója (k_1) csak kis mértékben függ X-től, ugyanakkor az alsó nyíl irányában (X távozó csoport) a reakció sebességi együtthatója (k_{-1}) öt nagyságrendnyi változást mutat X ligandum kémiai minőségétől függően.

A $D-I_D$ mechanizmus szerint lejátszódó reakciók sebességét illetően, alapvető jelentőségű a felszakadó kötés erőssége (hiszen ez a lépés a sebesség meghatározó). A 9.1 táblázatban feltüntetett folyamat egyensúlyi állandójának nagysága a Co-X kötés erősségével közvetlen kapcsolatban áll. Ha a Co-X kötés felszakadásával járó reakció sebességi állandójának logaritmusát ($\log k_{-1}$) a kérdéses $\log K$ függvényében ábrázoljuk és egyenest kapunk (9.4 ábra), az erősen valószínűsíti a $D-I_D$ mechanizmust (a linearitástól való jelentős eltérés $A-I_A$ folyamatra utal).

9.4. ábra - A $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + X^- = [Co(NH_3)_5X]^{2+} + H_2O$ reakcióra vonatkozó $\log k_{-1}$ értékek a megfelelő egyensúlyi állandó függvényében ábrázolva



Egy további példát mutat be a 9.2 táblázat.

9.2. táblázat - A $[\text{Cr}(\text{L})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+} + \text{X}^- \rightarrow [\text{Cr}(\text{L})_5\text{X}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ reakció sebességi állandói néhány egyszerű X és L ligandum esetén

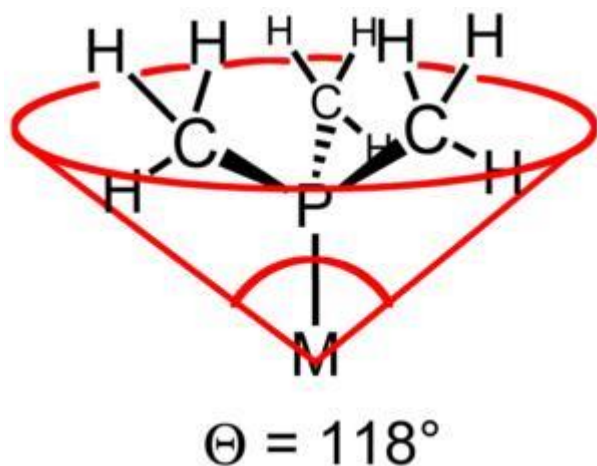
	$k \cdot 10^8 \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1}, \text{L}=\text{H}_2\text{O)}$	$k \cdot 10^8 \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1}, \text{L}=\text{NH}_3)$
NCS^-	180	42000
NO_3^-	73	17000
Cl^-	2,9	~ 40000
Br^-	1,0	37000
I^-	0,08	14000

A $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ komplex reakciói I_A mechanizmus szerint játszódnak le, így a folyamat sebességi állandója több mint 3 nagyságrendet változik a 9.2 táblázatban szereplő néhány X ligandum esetén. Az analóg $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ komplex szubsztitúciós reakciói viszont I_D mechanizmusúak, így a belépő csoporttól alig függ azok sebessége.

2.2. Az inert ligandum(ok) hatása

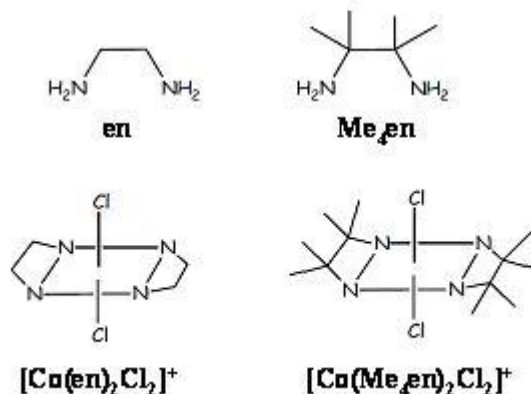
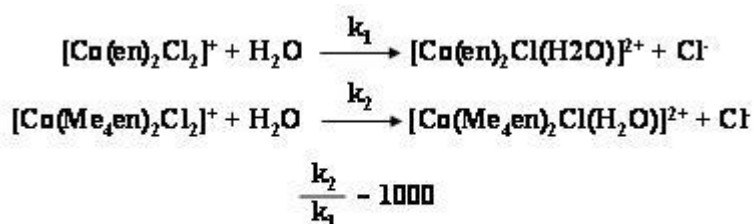
A korábbiakban már volt szó róla, hogy a reakcióban részt nem vevő, inert ligandumok mérete hatással lehet a szubsztitúciós reakciók mechanizmusára, valamint sebességére is. Mivel ebből a szempontból csak a fémion közvetlen környezete meghatározó, ezért érdemes definiálni az ún. Tolman-kúpszöget, amely egy olyan, a fémion magjából induló kúp, amelynek palástján belül éppen elfér a ligandum (9.5 ábra).

9.5. ábra - A trifenil-foszfín ún. Tolman-kúpszöge

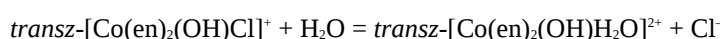
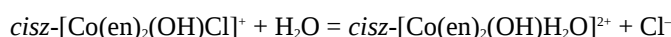


Minél nagyobb egy inert ligandum Tolman-kúpszöge, a folyamatban annál inkább a disszociatív jelleg kerül előtérbe. Ez könnyen megérthető, ha figyelembe vesszük, hogy az egyre növekvő méretű inert ligandum, egyre inkább meggyengíti a távozó ligandum és a fémion kölcsönhatását (mintegy leszorítja azt a fémionról). Mindebből az is következik, hogy ha egy I_D mechanizmusú reakcióban növeljük a távozó-csoporttal kölcsönható inert ligandum méretét, nő a folyamat sebessége. Jó példa erre a 9.6 ábrán bemutatott két reakció. Ezt a sajátosságot felhasználhatjuk a $D-I_D$ és $A-I_A$ mechanizmusok azonosítására is.

9.6. ábra - Az inert ligandum sztérikus hatása az oktaéderes komplexek I_D mechanizmusú szubsztitúciós reakcióinak sebességére



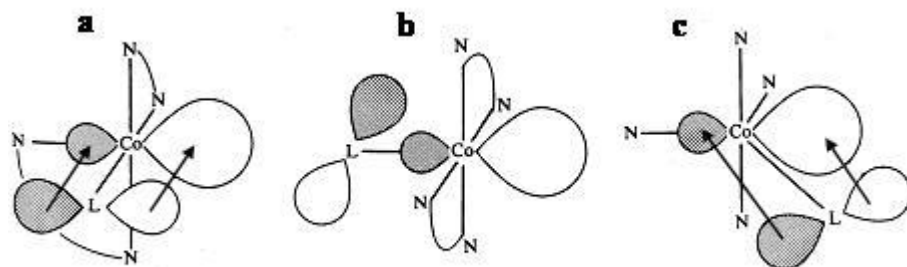
Az inert ligandum(ok) ún. elektronikus hatása is befolyásolhatja a reakciók sebességét. Példaként tekintsük az alábbi két I_D mechanizmusú reakciót:



A cisz-komplex szubsztitúciós reakciója kb. tízszer gyorsabb ($k_{\text{cisz}}/k_{\text{transz}} \sim 10$). A 6.2 táblázat adatai alapján a d^6 KS komplexek I_D (D) mechanizmusú szubsztitúciós reakcióinál a négyzetes piramis (sp) átmeneti állapot energetikailag jóval kedvezményezettebb, mint a trigonális bipiramis (tbp). Ha az átmeneti állapot geometriája sp, akkor a távozó csoporthoz képest cisz helyzetű, és π -donorként viselkedő hidroxidion stabilizálni képes a fémion szempontjából elektronhiányos átmeneti állapotot (9.7.a ábra), azaz gyorsítja a reakció lejárásodását. A

transz helyzetű hidroxidion sp geometria esetén nem (9.7.b ábra), csak tbp szerkezetű átmeneti állapotban képes π -donorként stabilizálni az átmeneti állapotot (9.7.c ábra). Azonban az $sp \rightarrow tbp$ geometriaváltás növeli a folyamat aktiválási energiáját, így ha ez meg is valósul, összességében nem tapasztalunk jelentős sebesség növekedést.

9.7. ábra - Az inert ligandum elektronikus hatása az oktaéderes komplexek I_D mechanizmusú szubsztitúciós reakcióinak sebességére (sp geometriájú átmeneti állapot esetén a távozó csoporthoz képest *cisz* helyzetű π -donor stabilizálni képes azt (a), a *transz* helyzetű π -donor az sp (b) és tbp (c) geometriájú átmeneti állapotok közül csak utóbbit képes stabilizálni).



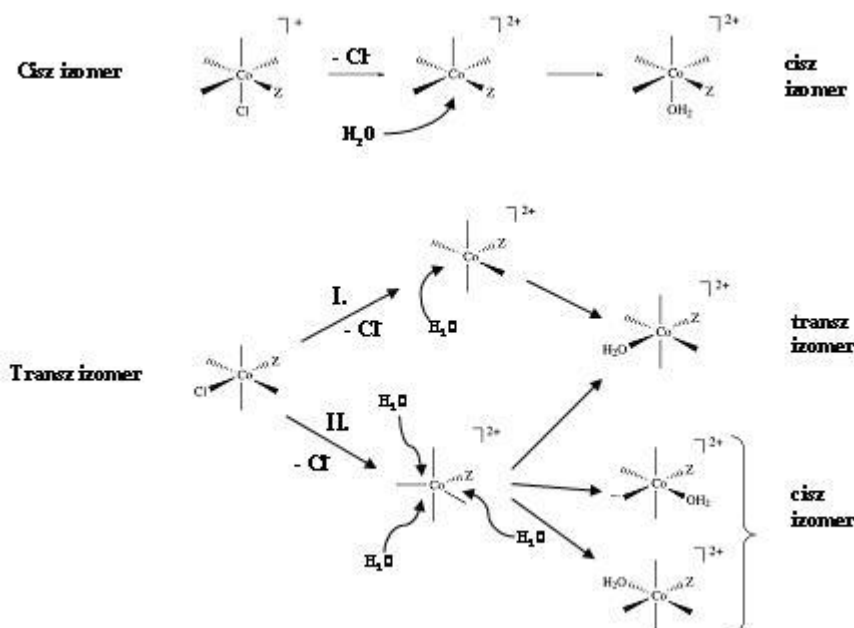
Az inert ligandumok fent vázolt elektronikus hatása az oktaéderes komplexek szubsztitúciós reakcióiban sztereokémiai következményként is észlelhető. A lényegét talán a $cisz/transz[Co(en)_2AX] + H_2O = [Co(en)_2A(H_2O)] + X$ reakció során, különböző A-X pároknál képződő *cisz* termék mennyisége alapján lehet legjobban bemutatni (9.3 táblázat).

9.3. táblázat - A $[Co(en)_2AX] + H_2O \rightarrow [Co(en)_2A(H_2O)] + X$ reakció során képződő *cisz* termék mennyisége különböző A-X pároknál

Kiindulási izomer	A	X	A <i>cisz</i> -termék aránya
<i>cisz</i>	Cl^-	Br^-	100
<i>cisz</i>	Cl^-	Cl^-	100
<i>cisz</i>	NCS^-	Cl^-	100
<i>cisz</i>	OH^-	Cl^-	100
<i>transz</i>	NO_2^-	Cl^-	0
<i>transz</i>	Cl^-	Cl^-	35
<i>transz</i>	NCS^-	Cl^-	60
<i>transz</i>	OH^-	Cl^-	75

A táblázat adatai szerint a *cisz*-komplexek mindegyikénél megőrződik az eredeti *cisz* geometria. Viszont *transz* kiindulási komplexek esetén képződhet *transz* és *cisz* termék is, és utóbbi aránya függ a ligandum minőségétől, egész pontosan annak π -donor sajátságától ($NO_2^- < Cl^- < NCS^- < OH^-$, 9.3 táblázat). A π -donor sajátságot nem mutató NO_2^- esetén sp átmeneti állapot valósul meg (9.8 ábra, I. reakció út), így a termék is *transz* izomer lesz. Egyre növekvő π -donor sajátságú, a távozó csoporthoz képest *transz* helyzetű ligandumok hatására azonban egyre inkább kedvezményezetté válik a tbp átmeneti állapot képződése (9.8 ábra, II. reakció út). Ebben az esetben a belépő csoport támadása azonos valószínűséggel valósulhat meg az ekvatoriális sík bármely két liganduma között, így *transz* és *cisz* geometriájú termék is képződik. Amennyiben tisztán a II. reakció út szerint zajlik a folyamat, úgy a termékek 1/3-a *transz*, 2/3-a *cisz* konfigurációjú.

9.8. ábra - A *cisz* és *transz* geometriájú oktaéderes komplexek szubsztitúciós reakciói során képződő termékek izoméria viszonyai (fontos megjegyezni, hogy a kristálytér aktiválási paraméterek alapján a $KS d^6$ kobalt(III) komplexek szubsztitúciós reakcióinál az sp átmeneti állapot jóval stabilabb mint a tbp ; utóbbi csak *transz* helyzetű erős π -donor ligandum esetén válhat kedvezményezetté).



2.3. Az aktiválási térfogat

A szubsztitúciós reakciók mechanizmusa szempontjából legfontosabb aktiválási paraméter az aktiválási térfogat ($\Delta V^\ddagger$), ami az átmeneti állapot kompaktosságáról ad információt (az átmeneti állapot ill. a reaktánsok parciális térfogatának különbsége), és amit a sebességi állandó nyomás függéséből nyerhetünk ($(d \ln k)/dp = -\Delta V^\ddagger/RT$). Negatív $\Delta V^\ddagger$ az átmeneti állapot térfogatcsökkenését, azaz asszociatív karaktert, pozitív $\Delta V^\ddagger$ térfogatonövekedést, azaz disszociatív jelleget sugall. Ezek alapján a korai 3d átmenetifém-ionok vízcseré-sebességére az asszociatív, míg a késői átmenetifém-ionokra a disszociatív karakter jellemző (9.4 táblázat).

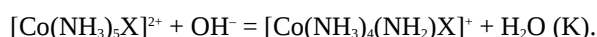
9.4. táblázat - Aktiválási térfogatok néhány átmenetifémion akvakomplexének vízcseré folyamataira vonatkozóan

Fémion	$V^{2+} (d^2)$	$Mn^{2+} (d^5)$	$Fe^{2+} (d^6)$	$Co^{2+} (d^7)$	$Ni^{2+} (d^8)$
$\Delta V^\ddagger (cm^3 mol^{-1})$	-4,1	-5,2	+3,8	+6,1	+7,2

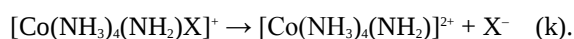
Azonban a tisztán A és D mechanizmusú vízcseré folyamatokra számítható elméleti $\Delta V^\ddagger$ érték -18 és $+18 cm^3 mol^{-1}$. Ezt is figyelembe véve, a 9.4 táblázatban jelölt folyamatokra az I_A vagy I_D mechanizmus valószínűsíthető.

2.4. Oktaéderes komplexek lúgos közegű hidrolízise

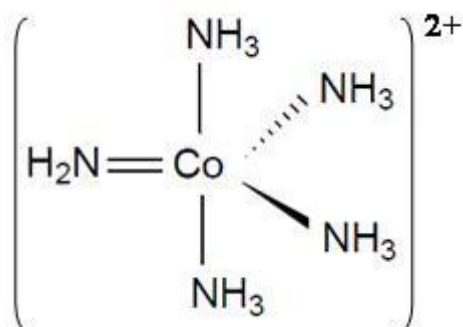
A fentiekben már említettük, hogy a D- I_D mechanizmusú reakciók esetén a szubsztitúciós reakciók sebessége nem függ jelentősen a belépő csoporttól. Ez alól egyetlen kivétel van, a kobalt(III) ammóniával, vagy RNH_2/R_2NH típusú ligandumokkal alkotott komplexeinek a cimbén is jelzett lúgos közegű hidrolízise. Már viszonylag régen felfigyeltek rá, hogy pl. $a[Co(NH_3)_5X]^{2+} + OH^- \rightarrow [Co(NH_3)_5(OH)]^{2+} + X^-$ típusú reakció jóval gyorsabban játszódik le, mint az szokásos a kobalt(III) komplexek esetén. E reakciók részletesebb vizsgálata rámutatott arra, hogy a folyamat az egyszerű szubsztitúciónál jóval bonyolultabb mechanizmus szerint játszódik le. Az első gyors egyensúlyi lépésben az erős bázis hidroxidion proton von el egy koordinált ammóniától (v. amintól) ami a kiindulási komplex konjugált bázisát eredményezi (a folyamat egyensúlyi állandója K)



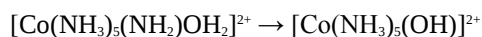
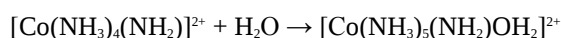
Mivel fenti folyamatban csökken a komplex pozitív töltése, a negatív töltésű távozó csoport egy közepesen gyors folyamatban (sebességi állandója k) viszonylag könnyen képes kilépni a komplexből (az ötös koordinációjú intermedier szerkezetét a 9.9 ábra mutatja be)



9.9. ábra - A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ komplex lúgos közegű hidrolízisének pentakoordinált intermediere



A következő két gyors lépésben a nagy koncentrációban jelen lévő víz (oldószer) belép a komplexbe, majd egy proton transzfer segítségével protonálja az amidot



A folyamatsorra felírható sebességi egyenlet a következő

$$-d([\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}])/dt = Kk[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}][\text{OH}^-]/(1 + K[\text{OH}^-])$$

Amennyiben azonban a K egyensúlyi állandó kicsi, márpedig az ammónia rendkívül gyenge sav még koordinált formában is, fenti összefüggés egy másodrendű sebességi egyenletre egyszerűsödik

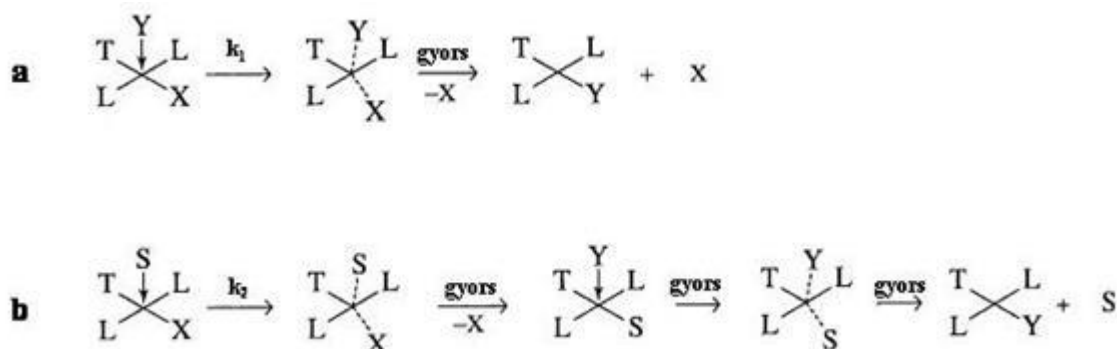
$$-d([\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}])/dt = k_{\text{obs}}[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}][\text{OH}^-].$$

3. Síknégyzetes komplexek szubsztitúciós reakciói

Az 5. fejezetben már említettük, hogy a d^8 elektronszerkezetű fémionok (Co^+ , Rh^+ , Ir^+ , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Cu^{3+} , Ag^{3+} és Au^{3+}) esetén a síknégyzetes szerkezet igen gyakori, főként nagy kristályteret létrehozó ligandumok jelenlétében, mikor is a kis spinszámú diamágneses komplexek kialakulása (ld. 4.16 ábra) jelentős stabilizációt eredményezhet. Fenti fémionok közül a síknégyzetes platina(II) komplexek szubsztitúciós reakciót rendkívül részletesen vizsgálták, köszönhetően jórészt annak, hogy ezen inert komplexek reakció igen könnyen vizsgálhatóak.

Figyelembe véve, hogy az oktaédres komplexekkel összehasonlítva a szterikusan kevésbé zsúfolt koordinációs szférájú síknégyzetes szerkezet kedvez a belépő csoport támadásának, azt gondolhatnánk, hogy az ilyen szubsztitúciós reakciók tisztán asszociatív módon játszódnak le (9.10.a ábra).

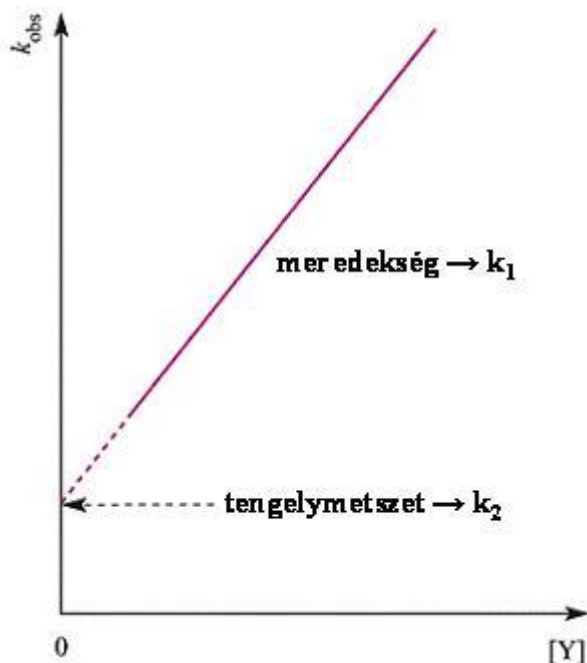
9.10. ábra -



Ez a megállapítás általánosságban igaz, azonban sokszor találkozhatunk alternatív utakon lejáró reakciókkal, ami a vártól összetettebb sebességi egyenletet eredményez. Legtipikusabb példája az ilyen kevert

mechanizmusú folyamatoknak az, amikor a reaktánsoknál jóval nagyobb koncentrációban jelenlévő oldószer (S) cseréli le a távozó csoportot (X) egy sebesség meghatározó lépésben (9.10.b ábra), majd ezt az oldószer molekulát szorítja ki a belépő csoport (Y) szintén gyors folyamatok révén. Ekkor a sebességi egyenlet $d(\text{komplex})/dt = k_{\text{obs}}[\text{komplex}] = (k_1[Y] + k_2)[\text{komplex}]$ formában adható meg, ahol $k_2 = k_s[S]$, viszont a folyamat függése az oldószer koncentrációjától ($[S]$) rejtve marad, hiszen $[S] \gg [\text{komplex}] \sim [Y]$. Az ilyen folyamatok jellegzetessége, hogy k_{obs} -ot $[Y]$ függvényében ábrázolva nem az origóból induló egyenest kapunk (9.11 ábra).

9.11. ábra -



3.1. A belépő és távozó ligandum hatása

A síknégyszetes platina(II) komplexek szubsztitúciós reakcióinak nagyszámú kinetikai vizsgálata rávilágított arra, hogy bizonyos belépő csoportok jelenlétében a reakció gyorsabb, mint mások esetén. Néhány egyszerű ligandumra a következő sorrend adódott: $\text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 \sim \text{Cl}^- < \text{piridin} < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{N}_3^- < \text{SCN}^- < \text{NO}_2^- < \text{CN}^- < \text{PR}_3$. Említésre méltó, hogy a ligandumok ezen sora megfelel a 'szoft' jelleg növekedésének. Mivel a platina(II) kifejezetten 'szoft' savnak tekinthető, fenti sorrend egyúttal a kialakuló kötés erősségi sorával is azonos. Ezek alapján megállapítható, hogy minél erősebb kötés alakul ki a platina(II) és a belépő csoport között, annál gyorsabb a reakció. A ligandumoknak egy adott fémionhoz való affinitását (elektronpár donálási képességét), nukleofilitásnak is szokás nevezni, ami a fentiek szerint közvetlen kapcsolatban áll a reakciósebességgel. Ezek alapján egy referencia reakció sebességéhez (v. másképpen egy referencia ligandum nukleofilitásához) viszonyítva számszerűen is megadható az egyes ligandumok nukleofilitása (n_{Pt}). Platina esetén metanol az általánosan használt referencia ligandum, így $n_{\text{Pt}}(\text{Y}) = \log(k(\text{Y})/k(\text{metanol}))$. A 9.5 táblázat, ami néhány *transz*-Pt(py)₂Cl₂ + Y = *transz*-Pt(py)₂ClY + Cl⁻ reakció sebességi adatait adja meg a belépő csoportok (Y) számos hasonló reakció adataiból átlagolt n_{Pt} értékével együtt, jól példázza a k és n_{Pt} értékek szoros kapcsolatát.

9.5. táblázat - Néhány ligandum n_{Pt} értéke, valamint néhány olyan reakciójuk sebességi állandója ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$) amelyekben belépő ill. távozó csoportként vesznek részt.

Y	$k(\text{transz-Pt}(\text{py})_2\text{Cl}_2 + \text{Y} = \text{transz-Pt}(\text{py})_2\text{ClY} + \text{Cl}^-)$	n_{Pt}	$k(\text{Pt}(\text{dien})\text{Y} + \text{py} = \text{Pt}(\text{dien})\text{py} + \text{Y})$
PPh ₃	249	8,79	
CN ⁻		7,14	$2,8 \cdot 10^{-6}$
AsPh ₃		6,89	

Y	$k(\text{transz-Pt}(\text{py})_2\text{Cl}_2 + \text{Y} = \text{transz-Pt}(\text{py})_2\text{ClY} + \text{Cl}^-)$	n_{Pt}	$k(\text{Pt}(\text{dien})\text{Y} + \text{py} = \text{Pt}(\text{dien})\text{py} + \text{Y})$
SCN^-	0,18	5,75	$4,8 \cdot 10^{-5}$
I^-	0,11	5,46	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Br^-	$3,7 \cdot 10^{-3}$	4,18	$3,5 \cdot 10^{-3}$
N_3^-	$1,5 \cdot 10^{-3}$	3,58	$1,3 \cdot 10^{-4}$
NH_3	$4,7 \cdot 10^{-4}$	3,07	
Cl^-	$4,5 \cdot 10^{-4}$	3,04	$5,3 \cdot 10^{-3}$

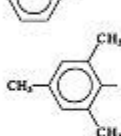
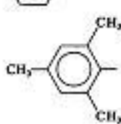
Bár ebben a fejezetben csak a platina(II) komplexek reakciói kerülnek elő, számos egyéb fémion esetén lehetséges a ligandumok n_{M} értékeinek megadása, azonban ezek értéke (így azok sorrendje is) alapvetően függ a fémion minőségétől.

Összhangban a síknégyszetes komplexek szubsztitúciós reakcióinak döntően I_A mechanizmusával, bár kisebb mértékben, de a távozó csoport minőségétől is függ a reakciók sebessége. Mivel ekkor a kötés felszakadása a meghatározó, természetesen ez is korrelál a kötéserősséggel, és így a távozó csoport nukleofilítással. Jól példázzák ezt a $\text{Pt}(\text{dien})\text{Y} + \text{py} = \text{Pt}(\text{dien})\text{py} + \text{Y}$ típusú reakciókra a 9.5 táblázatban megadott sebességi állandók is.

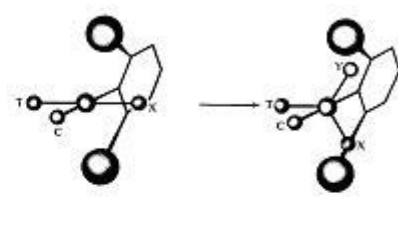
3.2. Az inert ligandum hatása

Az oktaéderes komplexek szubsztitúciós reakcióihoz hasonlóan, az inert ligandum térkitöltése itt is befolyásolja a szubsztitúciós reakciók sebességét. Mivel a platina(II) síknégyszetes komplexei I_A mechanizmus szerint játszódnak le, a nagy térkitöltésű inert ligandumok csökkentik a folyamat sebességét, főként a távozó csoporthoz képest cisz helyzetben (9.12 ábra), ui. ez a pozíció a belépő csoport támadását nagyobb mértékben képes szterikusan gátolni.

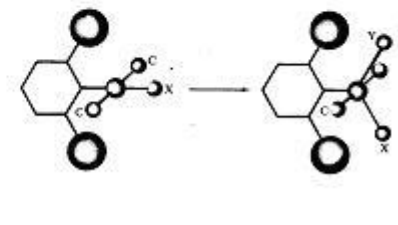
9.12. ábra - A $[\text{Pt}(\text{PEt})_2\text{RCl}] + \text{py} = [\text{Pt}(\text{PEt})_2\text{Rpy}] + \text{Cl}^-$ reakció sebességi állandói különböző, a távozó csoporthoz képest cisz és transz helyzetű R ligandumok esetén, valamint a szterikus gátlást bemutató sematikus ábrák

R	$10^4 k_1 (\text{s}^{-1})$	$10^4 k_2 (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$	
	380	(0°)	—
	0.87	(0°)	—
	0.0042	(0°)	—
	0.33	(25°)	75 (25°)
	0.067	(25°)	17 (25°)
	0.017	(25°)	3.7 (25°)

cisz

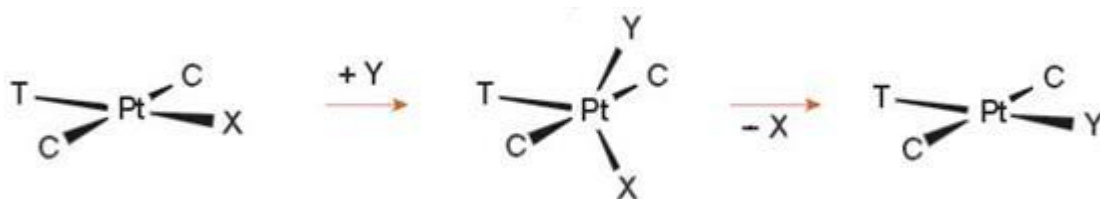


transz



Ennél azonban jóval nagyobb jelentőségű az a megfigyelés, hogy a síknégyszetes platina(II) komplexekben a ligandumok minősége meghatározhatja, hogy a szubsztitúciós reakciókban milyen helyzetű ligandum cserélődik ki. Bizonyos (inert) ligandumokkal *transz* helyzetben lévő más ligandumok jóval gyorsabban cserélődnek le, mint az ahhoz képest *cisz* pozícióban lévők. Ez az ún. *transz* hatás gyakran olyan jelentős sebesség különbséget eredményez, hogy a termék szinte kizárólag a *transz* helyzetű cserével kialakuló komplex (9.13 ábra).

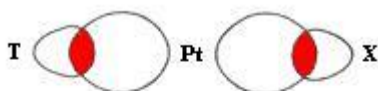
9.13. ábra - A nagy transz irányító hatású T ligandum jelenlétében lejátszódó szubsztitúciós reakció



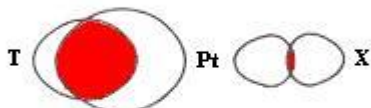
A nagyszámú kísérleti eredmény alapján a ligandumok *transz* irányító hatásuk szerint a következő sorba rendezhetők: $\text{CN}^- \sim \text{CO} > \text{C}_2\text{H}_4 > \text{H}^- \sim \text{PR}_3 \sim \text{SH}_2 > \text{NO}_2^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_3 \sim \text{py} > \text{OH}^- > \text{H}_2\text{O}$. Minél erősebb σ -donor, ill. π -akceptor egy ligandum annál előrébb áll fenti sorban, azaz annál erősebb *transz* irányító hatása. Ennek megfelelően a *transz* hatás két egymástól független okra vezethető vissza. Egyrészt az erős σ -donor T ligandum meggyengíti a vele *transz* pozícióban lévő Pt–X kötés erősségét, így elősegíti annak felszakadását. Ez annak köszönhető, hogy az egymással *transz* pozícióban lévő ligandumok – kis egyszerűsítéssel – a fémion ugyanazon pályáit használják a fém-ligandum kötés kialakítására. Síknégyszetes komplexeknél a központi fémion s , p_x , p_y és $d_{x^2-y^2}$ pályáinak részvételével alakulnak ki a fém-ligandum σ -kötések. Ezek közül kézenfekvően csak a p_x és p_y pályák alkalmasak a *transz* hatás közvetítésére. Így az erős σ -donor T ligandum megakadályozza, hogy X jelentős mennyiségű elektron 'pumpálhasson' a fémion p_x vagy p_y pályáira, azaz hogy erős kötést alakíthasson ki a fémionnal (9.14.b ábra). Néhány egyszerű ligandum σ -donor erősségi sorrendje a következő: $\text{OH}^- < \text{NH}_3 < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{CN}^-, \text{CO}, \text{CH}_3^- < \text{I}^- < \text{SCN}^- < \text{PR}_3 < \text{H}^-$.

9.14. ábra - A *transz* hatás eredete (a: T és X közel azonos σ -donor; b: T jóval erősebb σ -donor, mint X; c: T erős π -akceptor)

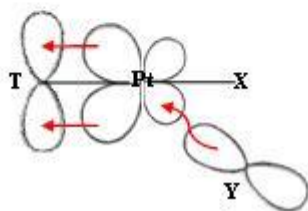
a



b



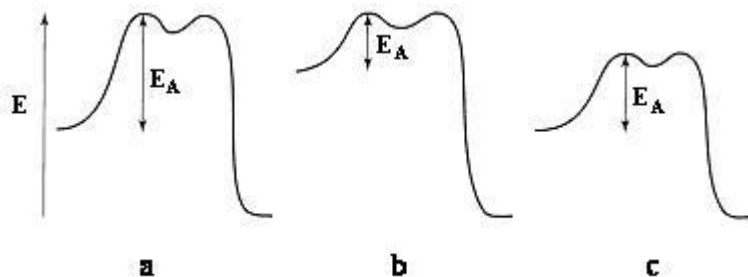
c



A másik, előzőtől független folyamat a T ligandum π -akceptor sajátosságával kapcsolatos. Amennyiben T erős π -akceptor, jelentős mértékben lecsökkentheti a fémionon mérhető elektronsűrűséget, ami nagyban megkönnyítheti a belépő Lewis-bázis Y ligandum koordinációját a fémionhoz, azaz az átmeneti állapot kialakulását (9.14.c ábra). Néhány egyszerű ligandum π -akceptor erősségi sorrendje: $\text{CO} \sim \text{C}_2\text{H}_4 > \text{CN}^- > \text{I}^- > \text{Br}^-$.

Az erős σ -donor ligandumok tehát a kiindulási állapot destabilizálása (M–X kötés gyengítése), az erős π -akceptorok T ligandumok pedig az átmeneti állapot stabilizálása (Y ligandum támadásának és koordinációjának) révén segítik elő a folyamatot. Mindkét hatás az aktiválási energia csökkenése (9.15 ábra), így az X ligandum cseréjét megvalósító reakció sebességének növekedése lesz a következménye.

9.15. ábra - Síknégyszetes komplexek szubsztitúciós reakcióinak sematikus energiaprofilja (a: transz hatás nélkül; b: erős σ -donor T ligandum; c: erős π -akceptor T ligandum).



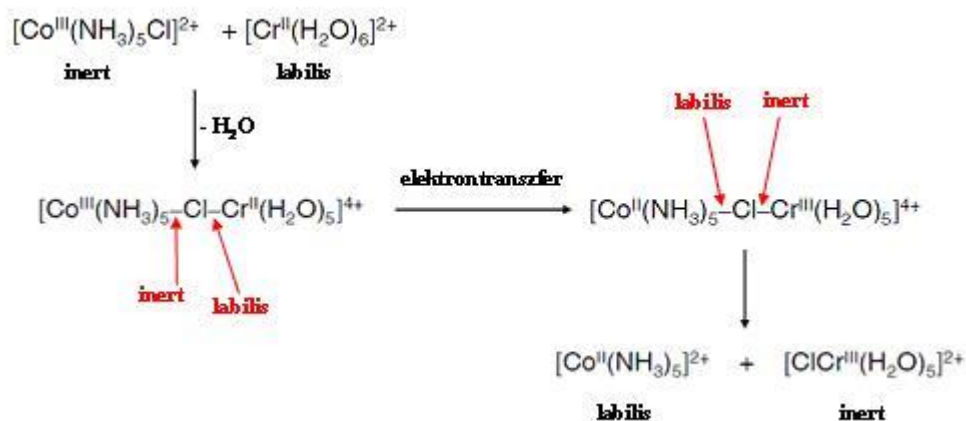
4. Az átmenetifém komplexeknek a fémcentrumok közötti közvetlen elektrontranszferrel járó redoxi reakciói

Henry Taube (Nobel-díj 1983) a címben jelölt folyamatokat két alaptípusra, az ún. külső- és belsősférás redoxi reakciókra osztotta. A belsősférás redoxi reakciók átmeneti állapotában a kölcsönható két komplex egy hídligandumon keresztül kapcsolódik egymáshoz, míg a külsősférás redoxi reakciók koordinatív kötések képződése/felszakadása nélkül valósul meg. Bár jó néhány folyamat egyértelműen besorolható valamelyik fenti csoportba, a koordinatív vegyületek jó részét kitevő labilis komplexek esetén az azonosítás bizonytalan.

4.1. Belsősférás redoxi reakciók

A belsősférás mechanizmust elsőként H. Taube igazolta egy jól megválasztott reakció segítségével (9.16 ábra).

9.16. ábra - A belsősférás redoxi reakciók meghatározó lépései



A folyamat meghatározó lépései a hídligandumos kétmagvú komplex kialakulása, az elektronátadás, és a kétmagvú komplex felbomlása (ezek mindegyike lehet sebesség meghatározó). A mechanizmus, azaz a hídligandumos kétmagvú komplex képződése akkor igazolható egyértelműen, ha a reaktánsok között az egyik, míg a termékek között a másik fémion komplexe inert. Ebben az esetben ugyanis, ha pl. jelzetlen $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ -t használunk jelzett Na^{36}Cl -t háttér elektrolit mellett, és a termékek között csak jelzetlen $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ detektálható, akkor a kloridion csak a hídligandumos kétmagvú komplex kialakulását követően kerülhetett a króm(III) központi atom koordinációs övezetébe (9.16 ábra). Azonban a ligandum-átadás nem szükséges feltétele a belsősférás mechanizmusnak, pl. az $[\text{IrCl}_6]^{2-} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = [\text{IrCl}_6]^{3-} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ folyamatban $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ és $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ is rendkívül inert, így az Ir-Cl kötés nem hasad fel (ebben a folyamatban a kétmagvú komplex felbomlása a sebesség meghatározó, a mechanizmus pl. spektroszkópiai módszerekkel igazolható). A fentiek alapján, a belsősférás elektronátadás nyilvánvaló feltétele hídképző ligandum(ok) jelenléte az inert

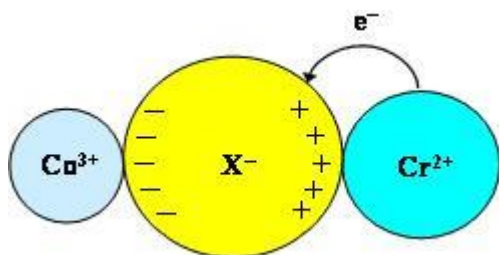
reaktánsban (pl. X^- , H_2O , OH^- , CN^- , N_3^- , pirazin stb.). Minthogy pl. az ammónia nem képes két fémionnal kötést kialakítani, az ammin-komplexek közötti belsősférás redoxi reakciók igen lassúak (9.6 táblázat).

9.6. táblázat - Néhány belsősférás redoxi reakció sebességi állandója

Oxidáló szer	Redukáló szer	Híd-ligandum	k ($M^{-1}s^{-1}$)
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$	-	$8,0 \cdot 10^{-5}$
$[Co(H_2O)(NH_3)_5]^{3+}$	$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$	H_2O	$1,0 \cdot 10^{-1}$
$[Co(F)(NH_3)_5]^{2+}$	$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$	F^-	$2,5 \cdot 10^5$
$[Co(Cl)(NH_3)_5]^{2+}$	$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$	Cl^-	$6,0 \cdot 10^5$
$[Co(Br)(NH_3)_5]^{2+}$	$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$	Br^-	$1,4 \cdot 10^6$
$[Co(I)(NH_3)_5]^{2+}$	$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$	I^-	$3,0 \cdot 10^6$
$[Co(NCS)(NH_3)_5]^{2+}$	$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$	NCS^-	$1,9 \cdot 10^1$
$[Co(SCN)(NH_3)_5]^{2+}$	$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$	SCN^-	$1,9 \cdot 10^5$

A hídligandum polarizálhatósága ugyanakkor elősegíti az elektronátadást (9.17 ábra), így jodid hídligandum jelenlétében a folyamat gyorsabb, mint fluorid esetén (9.6 táblázat).

9.17. ábra - A belsősférás elektrontranszfer gyorsabb könnyen polarizálható hídligandum esetén



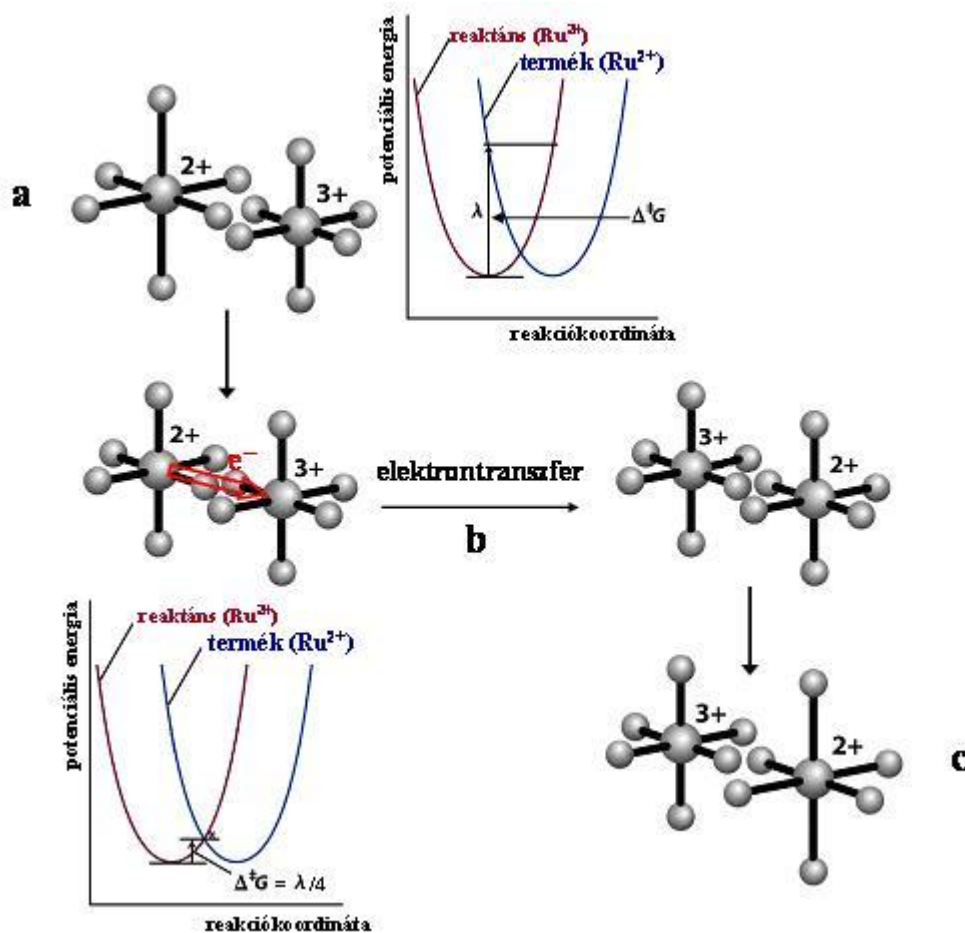
Az is nyilvánvaló, hogy a hídligandum koordinációs hajlama a másik fémionhoz a reakció sebességét meghatározó tényezők egyike. Minthogy a króm(II) inkább 'hard' sajátágú fémion, a 'szoftabb' kénnel kevésbé szívesen alakít ki kötést, mint nitrogénnel. Ezért az ambidentát tiocianát ligandum Co^{3+} –NCS valamint Co^{3+} –SCN izomerjei közül, utóbbi esetén a folyamat sok nagyságrenddel gyorsabb (9.6 táblázat).

4.2. Külsősférás redoxi reakciók

A külsősférás redoxi reakciókkal Rudolf Arthur Marcus foglalkozott részletesen (Nobel-díj 1992). Az ilyen folyamatokban az elektronátadás nem jár a koordinatív kötések felszakadásával vagy kialakulásával, így ez a reakció legegyszerűbben inert komplex révén vizsgálható (ekkor a redoxi reakció jóval gyorsabb, mint az esetleges szubsztitúció). A ligandumok ebben az esetben is segíthetik az elektronátadást (elektron átugrás, 'tunneling'). Bár a kötések nem szakadnak fel, a kötéstávolságok esetenként jelentős mértékben változhatnak (nagyobb oxidációs állapot $\rightarrow$ rövidebb kötés, kisebb oxidációs állapot $\rightarrow$ hosszabb kötés). Általánosan elmondható, hogy az ilyen reakciók sebessége a reaktánsok geometriai- és elektron-szerkezetétől, valamint a folyamat $\Delta_r G^\circ$ -tól függ.

A külsősférás redoxi reakciók kinetikájának megismerését érdemes az ún. 'self-exchange' reakciókkal kezdeni, ui. az a tény, hogy az ilyen folyamatokra $\Delta_r G^\circ = 0$ (pl. $[Ru(NH_3)_6]^{2+} + [Ru(NH_3)_6]^{3+} = [Ru(NH_3)_6]^{3+} + [Ru(NH_3)_6]^{2+}$) jelentősen egyszerűsíti a folyamat lényegének megértését. Fenti reakció meghatározó lépéseit és a folyamat energia profilját a 9.18 ábra szemlélteti.

9.18. ábra - A külsősférás redoxi reakciók meghatározó lépései (az elektrontranszfer akkor a legvalószínűbb, amikor a két reaktáns azonos (torzult) szerkezetet vesz fel)



Az elektrontranszfer reakció lejátszódásához a két reaktánsnak közel kell kerülnie egymáshoz, egy gyenge külsőszférás komplex kialakulása során (9.18.a). Amennyiben az elektronátadás a reaktánsok (pl. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ és $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$) energiaminimumát jelentő szerkezetben történne meg, akkor a termékek a kialakulás pillanatában meglehetősen torzult szerkezetűek lennének ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ összenyomott, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ kitágult), hiszen a két oxidációs állapot kötéstávolságai különböznek egymástól (itt figyelembe kell vennünk a Frank-Condon elvet, amely szerint az elektronátadás olyan gyors, hogy az atomok/molekulák helyzete közben nem változik). Emiatt a folyamat aktiválási energiája viszonylag nagy lenne. Azonban a kötések hőmozgás miatti rezgéseit is figyelembe véve, az elektronátadás (9.18.b) akkor járhat a legkisebb aktiválási energiával, amikor a kötések úgy torzultak, hogy a kölcsönható komplexekben a kötéstávolságok éppen azonosak. Ezt az állapotot a reaktánsok és termékek potenciálgörbéinek metszéspontja jelöli ki (9.18 ábra). Másképpen fogalmazva, az e^- átadás olyan átmeneti állapotban valósul meg, ahol az oxidált és redukált forma, a hőmozgás következtében, azonos szerkezetű (azonos mértékben torzult). A külsőszférás redoxi reakciók sebességét az ún. Marcus-egyenlettel adhatjuk meg

$$k_{\text{ET}} = n_{\text{N}} k_{\text{e}} \exp(-\Delta^{\ddagger}G/RT)$$

ahol n_{N} az ún. nukleáris frekvencia faktor (annak a frekvenciája (gyakorisága) ahogy a reaktánsok elérik az átmeneti állapotot jelentő fenti torzult szerkezetet), k_{e} az ún. elektronikus faktor (annak a valószínűsége, hogy az átmeneti állapotban megtörténik az elektronátadás, $0 < k_{\text{e}} < 1$), valamint $\Delta^{\ddagger}G$ a folyamat aktiválási szabadentalpiája, ami Marcus szerint

$$\Delta^{\ddagger}G = \lambda/4 * (1 + \Delta_r G^{\circ}/\lambda)^2.$$

A 'self-exchange' reakciók esetén $\Delta_r G^{\circ} = 0$, így $\Delta^{\ddagger}G = \lambda/4$, ahol λ az ún. újrarendeződési (reorganizációs) energia (az az energia, ami ahhoz szükséges, hogy a reaktánsok energiaminimumát jelentő szerkezetből kiindulva a kötéstávolságokat annyira nyújtsuk meg/nyomjuk össze, hogy az a termékek energiaminimumát jelentő kötéstávolságokkal legyen azonos). Ez az energia több részből tevődik össze: (i) egyrészt közvetlenül a kötéstávolságok megváltoztatásához szükséges energiából (belső reorganizációs energia, λ_{in}); (ii) az esetlegesen a ligandumokhoz kötődő szolvátburok 'mozgatásához' szükséges (külső reorganizációs energia, λ_{out}) energia;

(iii) az az energia ami ahhoz szükséges, hogy az esetlegesen azonos töltésű komplexek közel kerülhessenek egymáshoz; (iv) az átmeneti állapotot jelentő gyenge külsősférás komplex kialakulásakor elvesztett mozgási és forgási energia. Az esetek többségében az első két összetevő a legjelentősebb, azaz $\lambda \sim \lambda_{\text{in}} + \lambda_{\text{out}}$.

Fentiek alapján könnyen értelmezhetővé válnak a 'self-exchange' reakciók kísérleti sebességi állandói (9.7 táblázat).

9.7. táblázat - Néhány 'self-exchange' reakció sebességi állandója, a résztvevő ionok elektronszerkezete, és a folyamat során bekövetkező kötéstávolság változás

Reaktánsok	Elektronszerkezet	Δd (pm)	k ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}/[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$t_{2g}^3/t_{2g}^3e_g^1$	20	$1,0 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}/[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	t_{2g}^5/t_{2g}^6	9	20
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}/[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$t_{2g}^3e_g^2/t_{2g}^4e_g^2$	13	1,1
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$t_{2g}^6/t_{2g}^5e_g^2$	22	$2,0 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	t_{2g}^5/t_{2g}^6	4	$6,6 \cdot 10^3$
$[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{3+}/[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$	t_{2g}^5/t_{2g}^6	~ 0	$4,0 \cdot 10^8$
$[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$	t_{2g}^5/t_{2g}^6	~ 0	$3,0 \cdot 10^8$
$[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{3+}/[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$	$t_{2g}^6e_g^1/t_{2g}^6e_g^2$	12	$1,5 \cdot 10^3$

Gyors elektronátadás kis újrarendeződési energia esetén várható. Ez döntően akkor valósul meg, ha az elektron átadása a t_{2g} alhéjról, ill. átvétele a t_{2g} alhéjra történik. Ennek magyarázata a kristálytér elmélet szerint az, hogy az e_g pályán lévő elektronok leárnyékolják a mag töltését a ligandumok irányába, így ha ezek számában következik be változás, az jelentősen megváltoztatja a kötéstávolságot. Ugyanakkor a fenti állítás az MO módszer szerint is könnyen értelmezhető, hiszen a t_{2g} alhéj nem vesz részt a kötések kialakításában, ugyanakkor a lazító e_g pályák igen. Ha a lazító pályákra kerül elektron a kötés gyengébb lesz, a kötéstávolság megnő.

Így a $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}/[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 'self-exchange' reakció lassú, mivel itt az e_g alhéjra kerül egy elektron, ugyanakkor a $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}/[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ vagy $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}/[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ reakciók gyorsak. A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ reakció során két elektron kerül az e_g alhéjra (hiszen a kobalt(II) komplex nagyspinszámú, $(t_{2g})^5(e_g)^2$ elektronszerkezetű), így a folyamat rendkívül lassú. A fent említetteknek megfelelően a ligandumok szolvátburka is jelentős hatással lehet a folyamatokra. A koordinált vízmolekulák jelentős mértékben képesek hidratálódni, az ammónia kevésbé, ugyanakkor a vizes oldat felé apoláris jellegű 2,2'-bipiridil (bipy) ligandum alig, így érthető a megfelelő Ru-komplexek 'self-exchange' reakcióinak sebesség változása (9.7 táblázat).

Bár fenti reakciók alkalmasak a külsősférás mechanizmus lényegi elemeinek bemutatására, a redoxi reakciók többségére igaz, hogy $\Delta_r G^\circ \neq 0$, így a Marcus-egyenletnek megfelelően $\Delta_r G^\circ$ hozzájárul a folyamat sebességének meghatározásához. Amennyiben $|\Delta_r G^\circ| \ll |\lambda|$, $\Delta^\ddagger G = 1/4 \cdot (1 + \Delta_r G^\circ/\lambda)^2 \sim 1/4 \cdot (1 + 2\Delta_r G^\circ/\lambda) = 1/4 \cdot (\lambda + 2\Delta_r G^\circ)$. Ebből az következik, hogy $k_{\text{ET}} = n_k k_e \exp(-(\lambda + 2\Delta_r G^\circ)/4RT)$ azaz az elektrontranszfer sebessége nő, ahogy $\Delta_r G^\circ$ egyre negatívabb lesz. $\Delta_r G^\circ$ további csökkenése esetén előbb-utóbb igaz lesz, hogy $|\Delta_r G^\circ| = |\lambda|$. Ekkor, mivel $\Delta_r G^\circ$ előjele negatív, az újrarendeződési energiájé pedig pozitív, $\Delta^\ddagger G = 1/4 \cdot (1 + \Delta_r G^\circ/\lambda)^2 \sim 0$, azaz a folyamat nem igényel aktiválási energiát, k_{ET} elér egy maximumot. Ahogy tovább csökken $\Delta_r G^\circ$ ($|\Delta_r G^\circ| > |\lambda|$), a Marcus egyenlet szerint k_{ET} értéke újracsökkenni kezd, s a továbbiakban minél kedvezményezettebb lesz egy folyamat termodinamikailag ($\Delta_r G^\circ$ nagy negatív érték) az elektronátadás annál lassabban valósul meg. Ez a meglepő viselkedés magyarázatul szolgál pl. arra a sokáig megmagyarázhatatlan tényre, hogy a fotoszintézis során a P680 egységen lejátszódó töltésszétválásból származó elektron 'megszökhet', és bekerülhet a membránba épült elektronátadás láncba, ui. a termodinamikailag rendkívül kedvezményezett rekombináció csak igen lassan valósul(hatna) meg.

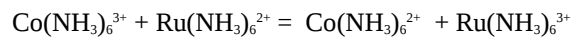
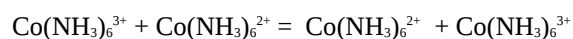
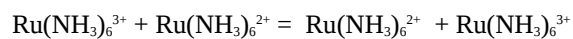
Ha feltételezzük, hogy a következő általános külsősférás redoxi folyamatra $M_{\text{ox}} + N_{\text{red}} = M_{\text{red}} + N_{\text{ox}}$ (ahol M és N különböző vegyértékváltó fémionok komplexei) vonatkozó újrarendeződési energia egyenlő a megfelelő két 'self-exchange' reakció újrarendeződési energiáinak átlagával ($\lambda = \lambda_M + \lambda_N$), akkor a Marcus egyenlet felhasználható fenti külsősférás redoxi reakció sebességének (k) becslésére is. A Marcus-féle kereszt-kapcsolat (cross-relation) egyenlet szerint $k = (k_{(M_{\text{ox}}/M_{\text{red}})} \cdot k_{(N_{\text{ox}}/N_{\text{red}})} \cdot K^{\ddagger})^{1/2}$, ahol $k_{(M_{\text{ox}}/M_{\text{red}})}$ és $k_{(N_{\text{ox}}/N_{\text{red}})}$ a megfelelő 'self-exchange' reakciók sebességi állandója, $K^{\ddagger}$ fenti reakció egyensúlyi állandója, az f paraméter pedig ~ 1 , ha $\Delta_r G^\circ$ nem túlságosan nagy negatív érték. Minthogy K könnyen nyerhető a redoxipotenciál értékek különbségéből, a

viszonylag kisszámú 'self-exchange' folyamat sebességi állandójának, és a megfelelő redoxi potenciálok ismeretében nagyszámú tényleges folyamat sebességi állandója becsülhető meg viszonylag nagy pontossággal.

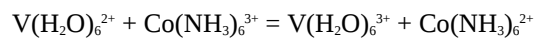
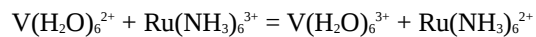
5. Ellenőrző kérdések

1. Disszociatív mechanizmust feltételezve a 3d vagy 5d fémkomplexek szubsztitúciós reakcióinak sebessége kisebb? Miért?
2. Tegye növekvő sebesség szerint sorba az egyes fémionok I_D mechanizmusú $M(NH_3)_6 + H_2O = M(NH_3)_5(H_2O) + NH_3$ reakcióit ($M = Co(III), Rh(III), Ir(III), Mn(II), Ni(II)$)!
3. A $[PtLX] + Cl^- = [PtLCl] + X^-$ reakció sebessége $L =$ dietilén-triamin esetén jóval nagyobb, mint $L =$ tetrametil-dietilén-triamin esetén. Mivel magyarázható ez?
4. A $W(CO)_4L(PhCl) + pip = W(CO)_4L(pip) + PhCl$ ($pip =$ piperidin) reakció aktiválási térfogata $\Delta^\ddagger V = 11.3 \text{ cm}^3$. Milyen mechanizmusú a reakció? Miért? Hogyan változik a reakció sebessége L méretével? Miért?
5. Hogyan és miért változik az I_D mechanizmusú $RhL_5X^+ + Y^- = RhL_5Y^+ + X^-$ reakció sebessége, ha
 - a. növeljük a komplex pozitív töltését?
 - b. a távozó csoportot nitrátról kloridra cseréljük?
 - c. a belépő csoportot kloridról jodidra cseréljük?
 - d. a távozó csoporthoz képest cisz-helyzetű ligandumot ammóniáról hidroxidionra cserélünk?
6. Hogyan értelmezhető, hogy a Ru(II) vízcsere-sebessége 8 nagyságrenddel kisebb, mint a Fe(II)-é?
7. A $Co^{III}(NH_3)_5X^{2+}$ ($X =$ halogenidion) komplexek reakcióinál a reakció sebessége nem nagyon függ a belépő csoporttól (Y). Ettől látványosan eltér $Y = OH^-$ esete. Miért?
8. Pszeudo-elsőrendű körülmények között a $[RhL(PPh_3)_2] + py = [RhL(PPh_3)(py)] + PPh_3$ ($py =$ piridin) reakció sebességi állandója különböző piridin koncentrációknál a következő :

$[py]/M$	0.00625	0.0125	0.025	0.05
k_{obs}/s^{-1}	27.85	30.06	34.01	42.04
- Milyen mechanizmusú a reakció? Egy vagy több reakció út szerint játszódik le? Határozza meg a sebességi állandó(ka)t!
9. Milyen reakcióút esetén nyerhetünk $PtCl_4^{2-}$ -ből cisz- $PtCl_2(NH_3)(PPh_3)$ komplexet (transz irányító hatás: $PPh_3 > Cl^- > NH_3$)? Miért?
10. Hogyan állítana elő $PtCl_4^{2-}$ -ből cisz- ill. transz- $PtCl_2(NH_3)(NO_2)^-$ komplexet (transz irányító hatás: $NO_2^- > Cl^- > NH_3$)? Miért?
11. Mi lesz a termék akkor, amikor cisz- $[Pt(NH_3)_2(py)_2]$ komplexet két lépésben kloridionokkal reagáltatunk? Miért? (transz irányító hatás: $Cl^- > py \sim NH_3$)
12. Belsőszférás redoxireakciók esetén a rodano (SCN^-) komplexek jóval gyorsabban alakulnak át, mint az akvakomplexek. Miért?
13. A $Ru(NH_3)_6^{3+}/Ru(NH_3)_6^{2+}$ 'self-exchange' redoxi reakció sebessége jóval nagyobb, mint a $Co(NH_3)_6^{3+}/Co(NH_3)_6^{2+}$ -é. Miért?
14. A $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ komplex redukciója Cr(II)-vel 7 nagyságrenddel lassabb, mint a konjugált bázis $[Co(NH_3)_5(OH)]^{2+}$ redukciója. Ugyanakkor a $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ és $[Ru(NH_3)_5(OH)]^{2+}$ páros esetén kevesebb, mint 1 nagyságrend az eltérés. Miért?
15. Mi lehet a következő redoxi reakciók sebességének viszonya? Miért?



16. Mennyi a következő reakciók sebességi állandója 298 K-en?



A megfelelő self-exchange reakciók sebességi áll.: $k_{\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}} = 0.01 \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+}} = 6600 \text{ s}^{-1}$. A megfelelő redoxipotenciál értékek: $E_{\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}} = -0.255 \text{ V}$, $E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = 0.10 \text{ V}$, $E_{\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+}} = 0.07 \text{ V}$.

10. fejezet - Klaszterek és kalitkák (elektronhiányos klaszterek)

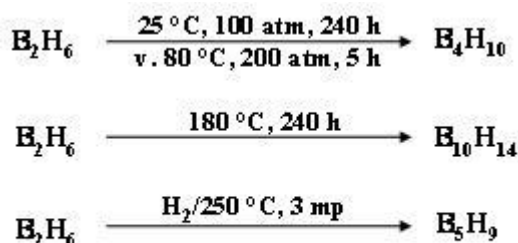
Elektronhiányosnak nevezzük azokat az anyagokat, melyek kevesebb elektronnal rendelkeznek, mint amennyi szükséges lenne a lokalizált (Lewis-féle) kötésrendszerük kialakításához. Az ilyen molekulák gyakran kalitka-szerű, ún. klaszter szerkezetűek. Az elektronhiányos klaszterek tipikus képviselői a két vagy több bóratomot tartalmazó bórhidridek, az ún. poliboránok. A poliboránokkal elsőként Alfred Stock foglalkozott részletesen, aki 1916 és 1932 között nagyszámú, rendkívül változatos összetételű poliboránt állított elő. Később W. N. Lipscomb 1950 és 1965 között nagyszámú poliborán szerkezetét tisztázta, amiért 1976-ban kémiai Nobel-díjat kapott. Lipscomb munkássága óta a poliboránok kémiaja folyamatosan a szervesetlen kémiai kutatások középpontjában áll. A kezdetben titkos katonai kutatások (néhány poliborán kiváló rakéta hajtóanyag, de az égés során képződő oxidok kedvezőtlen tulajdonságai miatt elvetették ezt a felhasználást) a poliboránok páratlanul gazdag szerkezeti változatosságára derítettek fényt, ami azután újabb és újabb vizsgálatokat indukált. Így, az elektronhiányos poliboránok (és jóval nagyobb számú heteroatomos származékaik) kémiajának rohamos fejlődése új fejezetet nyitott a kémiai kötés értelmezésében, és a szerkezeti szervesetlen kémia területén.

1. Poliboránok

1.1. A poliboránok előállítása

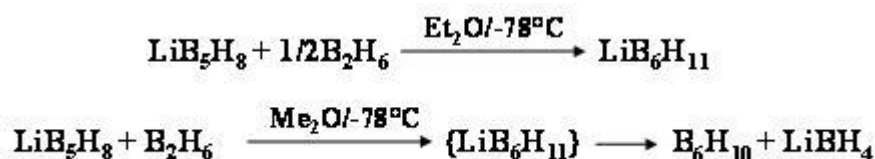
A diborán pirolízise rendkívül összetett folyamat, számos kisebb bóratomszámú termék (B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , B_6H_{12}) képződik, amelyek további összetett reakciók eredményeként nagyobb bóratomszámú homológokat eredményeznek. Azonban a hőmérséklet, nyomás és reakcióidő pontos megválasztásával lehetőség van egy-egy poliboránt főtermékként is előállítani. (4.1 ábra)

10.1. ábra - Néhány poliborán pirolitikus előállításának optimális körülménye



A diborán reakciója nátrium-borohidriddel a $B_3H_8^-$ triborán-aniont eredményezi ($B_2H_6 + NaBH_4 = NaB_3H_8 + H_2$), amely kiindulási anyaga számos nagyobb bóratomszámú vegyületek előállításához (pl. $4NaB_3H_8 + 4HCl = 3B_4H_{10} + 3H_2 + 4NaCl$). Hasonló reakció alkalmazható a $B_nH_n^{2-}$ összetételű poliborán-dianionok előállítására is: pl. $5 B_2H_6 + 2BH_4^- = B_{12}H_{12}^{2-} + 13 H_2$. A diboránok reakciója poliborán-anionokkal gyakran a bóratomszám növekedésével jár (4.2 ábra), de a poliborán-anionokat diborán helyett poliboránokkal reagáltatva is növelni lehet előbbieik tagszámát: pl. $2B_5H_9 + 5B_9H_{14}^- = 5B_{11}H_{14}^- + 9 H_2$.

10.2. ábra - Poliborán-anionok néhány klaszterbővüléssel járó reakciója



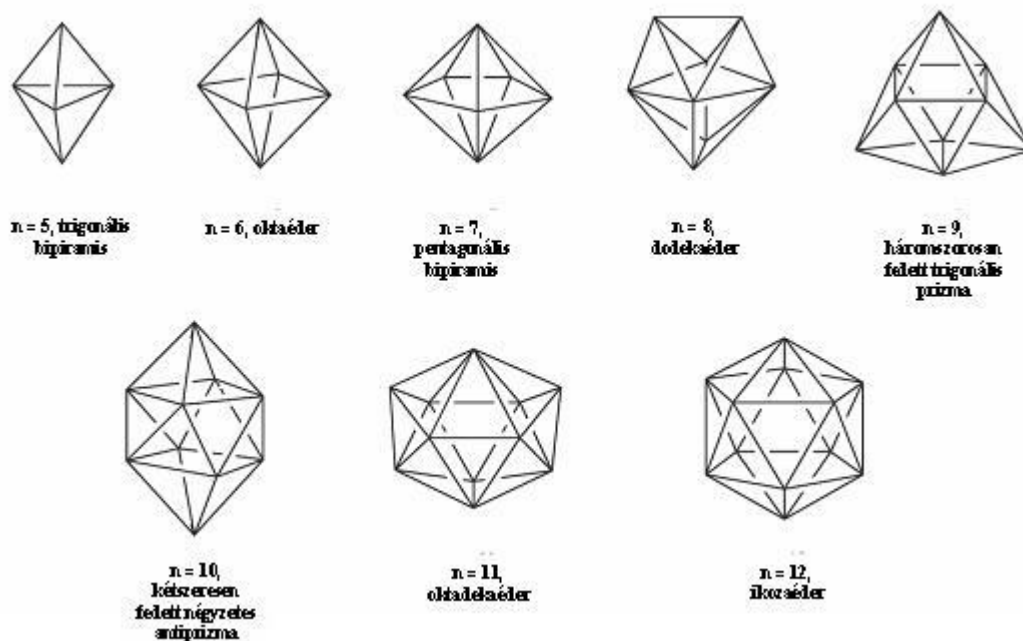
A közepes tagszámú poliboránok Lewis-bázisokkal aduktumokat képeznek (kisebb-nagyobb szerkezet átrendeződés közben): pl. $B_2H_6 + 2NMe_3 = 2[(BH_3)(NMe_3)]$, vagy $B_5H_9 + 2PPh_3 = [B_5H_9(PPh_3)_2]$, ugyanakkor a

nagyobb tagszámúak deprotonálódnak ($B_{10}H_{14} + NMe_3 = [NMe_3H][B_{10}H_{13}]$). Utóbbi annak köszönhető, hogy a nagyobb klasztereken jobban képes delokalizálódni a negatív töltés.

1.2. A poliboránok szerkezete

Lipscomb és követőinek munkássága nyomán nagyszámú poliborán klaszter szerkezete tisztázódott. Eszerint a poliboránok deltaéderes (csak háromszög oldalakból felépülő poliéderek, ld. 4.3 ábra) klasztereket képeznek, s szerkezetük alapján öt csoportba oszthatóak. Ezek a csoportok összetételük alapján homológ sorokat alkotnak (4.1 táblázat).

10.3. ábra - A leggyakoribb poliborán klozo klaszterek alapváza ($n = 4 \rightarrow$ tetraéder)



10.1. táblázat - A poliborán klaszterek szerkezete és összetétele közötti kapcsolat

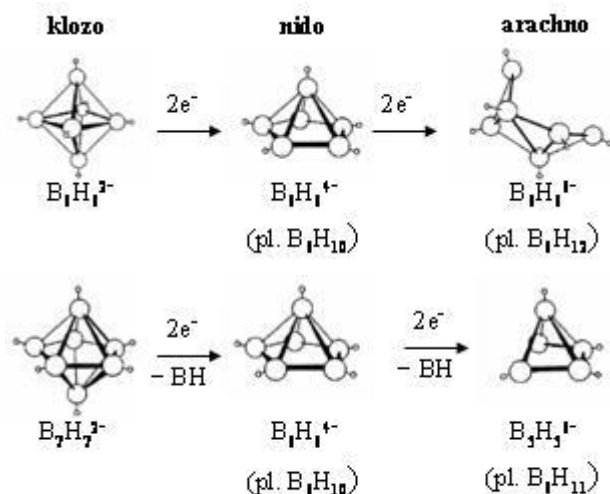
klaszter típus	Semleges poliboránok	Anionos poliboránok ($x \geq -2$)
klozo	Nem ismert	$B_nH_n^{2-}$
nido	B_nH_{n+4}	$B_nH_{n+4-x}^{x-}$
arachno	B_nH_{n+6}	$B_nH_{n+6-x}^{x-}$
hifo	B_nH_{n+8}	$B_nH_{n+8-x}^{x-}$
klado	B_nH_{n+10}	$B_nH_{n+10-x}^{x-}$

Az ún. klozo szerkezetűek (clovos (görög) - kalitka) egy n bóratomból álló deltaéderes zárt klasztert alakítanak ki. A nido szerkezetűek (nidus (latin) - fészek) olyan nyitottabb térbeli alakzatok, amelyekben az n db. B atom egy $n+1$ csúcsú deltaéder n csúcsát foglalja el. Hasonlóan, beszélhetünk arachno ((arachne (görög) - pókháló), hifo (hyphe (görög) - háló) és klado (klado (görög) - ág) szerkezetekről, melyeknél az n B atom egy $n+2$, $n+3$ és $n+4$ csúcsú deltaéder n csúcsát foglalja el. Ezekhez a szerkezetekhez egy-egy semleges és anionos homológ sor rendelhető (4.1 táblázat), kivéve a klozo szerkezetűeket, ui. B_nH_n összetételű semleges klozo klaszterek nem ismertek.

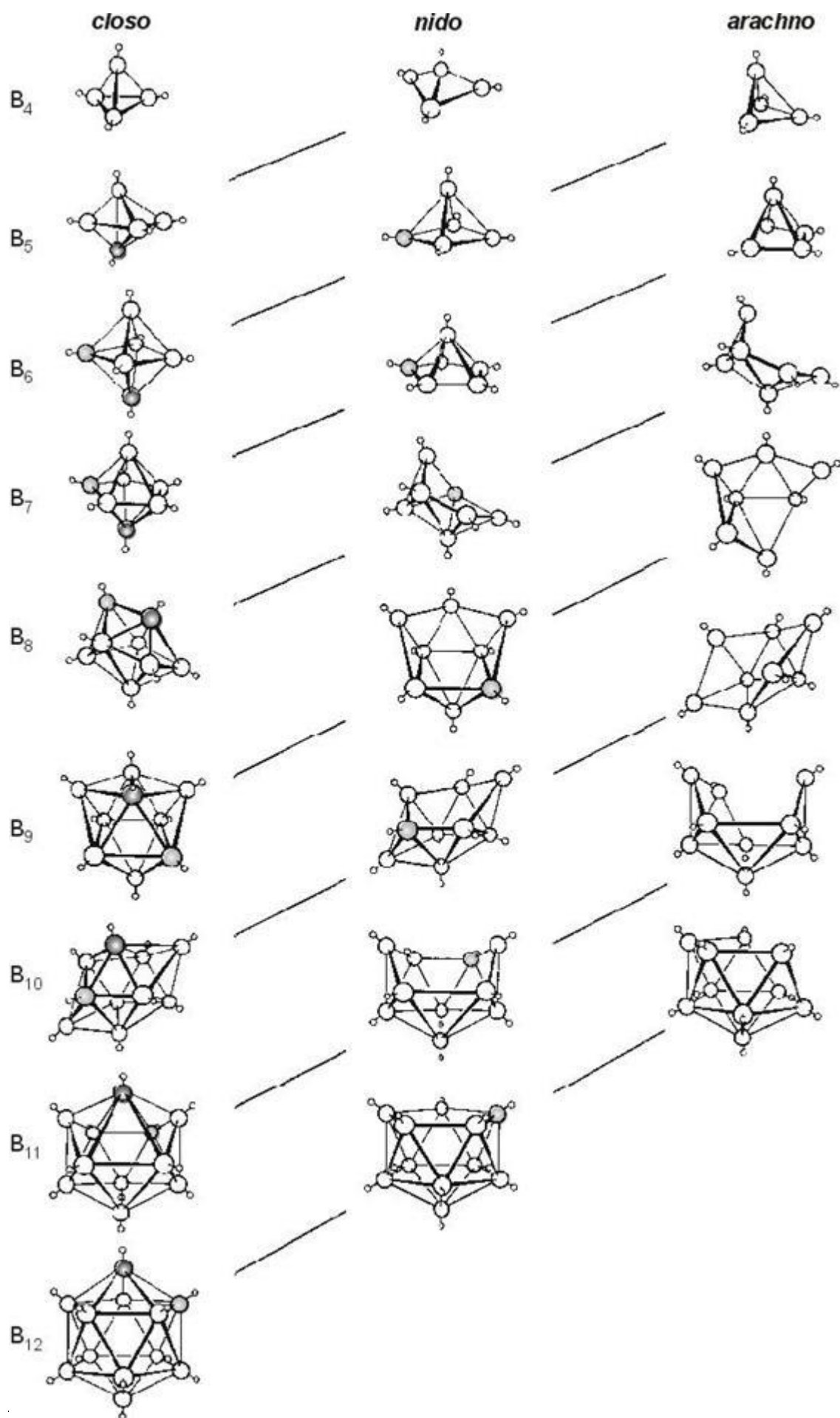
Egy kevésbé nyitott szerkezetből (pl. klozo) egy nyitottabb szerkezet (pl. nido) kialakítása a klaszter tagszámának csökkenésével, ill. annak megtartásával is lehetséges (4.4. ábra), de mindkét esetben redukcióval jár (ennek magyarázatát ld. később). Fontos megjegyezni, hogy a szerkezeti csoportok fenti definíciójából az is következik, hogy egy adott klozo szerkezetből a tagszám csökkentésével levezethető nyitottabb szerkezetek alapvetően megtartják a klozo klaszter szerkezeti sajátosságait (4.5. ábra), pl. az arachno szerkezetű B_5H_{11} klaszter

alapváza olyan pentagonális bipiramisra emlékeztet, melynek két csúcsa 'üres' (azaz csak öt csúcsán található bór, ld. 4.4. és 4.5. ábrák).

10.4. ábra - Egyre nyitottabb szerkezetek kialakítása a tagszám megtartásával ill. annak csökkenésével is lehetséges (a nagy negatív töltésű poliboránok nem stabilak, így az egyes szerkezetek protonfelvétellel stabilizálódnak, ami a klaszterváz elektronpopulációját nem változtatja meg).



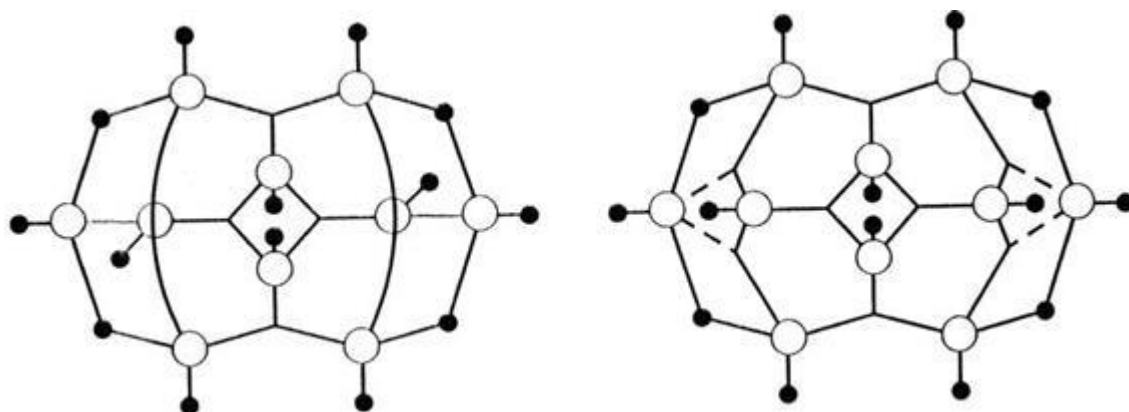
10.5. ábra - A 4-12 B atomot tartalmazó klozo-, és a belőlük levezethető nido- és arachno-klaszterek szerkezeti kapcsolata



1.3. A poliboránok kötésrendszere

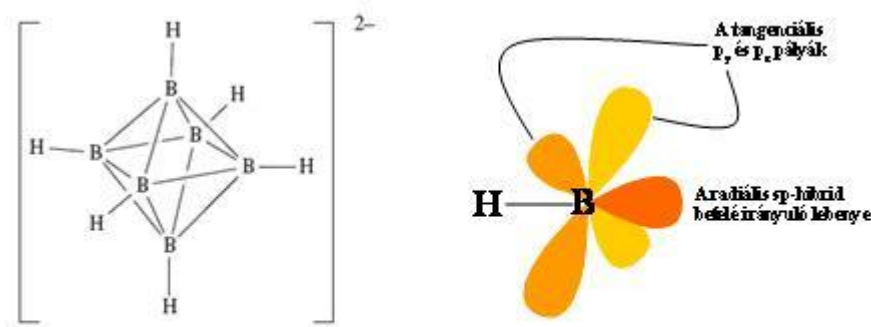
A diboránhoz hasonlóan a poliboránok kötésrendszerét először az ún. háromcentrumos kötésekkel (3c-2e) próbálták magyarázni, melyeknek két esete lehetséges a poliboránoknál: (i) B–H–B hídkötések és (ii) B–B–B (centrális) kötések. A lokalizált 3c-2e kötések formalizmusa valóban alkalmas a legtöbb viszonylag kis tagszámú, nem klozo-borán szerkezeti és kötésviszonyainak jellemzésére, de a nagyobb tagszámú boránoknál (pl. $B_{10}H_{14}$) ez a formalizmus csak bizonyos kiegészítéssel (vagy ún. nyitott B-B-B 3c-2e vagy részleges centrális B-B-B 3c-2e kötésekkel kell feltételezni, 4.6. ábra). Az ennél is bonyolultabb szerkezetű nyitott ill. az összes klozo-borán kötésrendszere már a fenti kiegészítésekkel sem írható le háromcentrumos kötések segítségével. Ezekben az esetekben csak a klaszter egységes molekulapálya módszer szerinti kezelése jelent megoldást.

10.6. ábra - A $B_{10}H_{14}$ elektronrendszere nyitott B-B-B (bal) ill. részleges centrális B-B-B háromcentrumos kötések feltételezésével



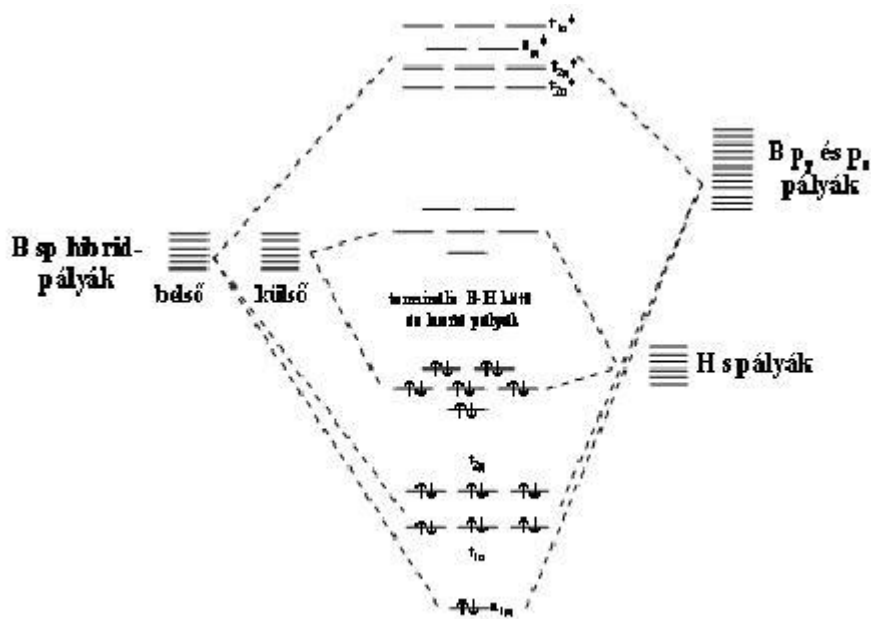
Ehhez tekintsük a klozo- $B_6H_6^{2-}$ dianiont (klozo-hexaborán). Ebben az ionban a 6 B atom egy szabályos oktaéder 6 csúcán foglal helyet, melyet sugárirányban elhelyezkedő, H-atomokból álló nagyobb oktaéder vesz körül (4.7.a ábra). A B-atomoknak a $2s$, $2p_x$, $2p_y$, és $2p_z$ pályái állnak rendelkezésre a kötések kialakítására. Az oktaéder szimmetriatulajdonságai miatt célszerű ezekből egy sugárirányú sp-hibridpályát, ill. két tiszta p-pályát (p_y , p_z) kialakítani (4.7.b ábra).

10.7. ábra - A klozo- $B_6H_6^{2-}$ dianion sematikus szerkezete és a BH egységeknek a klaszterváz kialakításához rendelkezésre álló elektronpályái



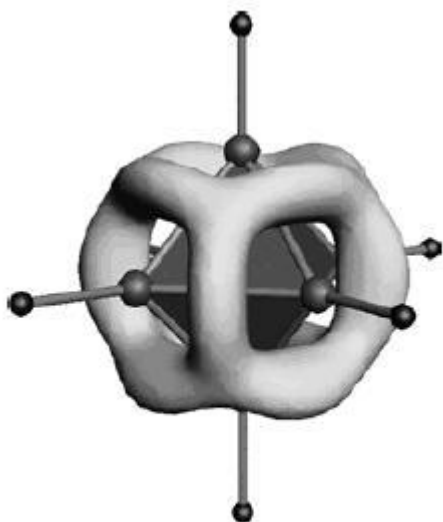
A kifelé irányuló sp-hibridpályák és a 6 H-atom $1s$ pályáinak átfedéséből jön létre a lokalizált B-H kötésekhez rendelhető 6-6 db. kötő és lazító pálya. A maradék $6 \times 3 = 18$ atomi pálya átfedése azonban már nem két (v. három) atom között lokalizált, hanem az egész B_6 klaszterre kiterjedően 7 kötő és 11 lazító molekulapályát (vázkötő-pályát) hoz létre (4.8. ábra). Nevezetesen, a 6 sp-hibridpálya az oktaéder belseje felé irányuló lebenyeinek, egy közös térrészben bekövetkező átlapolódása következményeként, egy nagyon erősen kötő és 5 db. lazító pályát, míg a 6-6 db. p_y és p_z pálya további hat kötő és 6 lazító molekulapályát eredményez.

10.8. ábra - klozo- $B_6H_6^{2-}$ dianion molekulapályáinak sematikus energia diagramja



A fentieket általánosítva a klozo- $B_nH_n^{2-}$ ionok közös jellemzője, hogy a $4n+n$ db. atomi pálya n db. kötő és n db. lazító molekulapályát (B-H kötés!), $(n+1)$ db. vázkötőpályát, valamint további $2n-1$ db. lazítópályát alakít ki. Az n db. B atom 1-1 elektronja a B-H kötőpályákra kerül. Viszont az n db B maradék $2n$ elektronja nem elegendő az $n+1$ vázkötőpálya feltöltéséhez, ehhez szükség van a két negatív töltésből származó elektronokra is. Az a tény, hogy a vázkötő elektronok nem lokalizálódnak két (v. három) bór atomon, hanem n db. bór atomhoz tartoznak, egy alapvetően új fogalom, a 3 dimenziós aromás jelleg (aromaticitás, 4.9 ábra) bevezetését igényli (szemben a benzol jól ismert 2D aromás jellegével).

10.9. ábra - A vázkötő pálya delokalizált 3D elektrendszerének sematikus ábrája a klozo- $B_6H_6^{2-}$ dianionban



A fent vázolt MO leírás egyúttal választ ad arra is, hogy miért nem ismeretesek semleges klozoboránok (a csak részlegesen betöltött kötőpályák instabil vegyületet eredményeznek). Sőt a klozo-, nido-, arachno stb. boránok szerkezeti kapcsolata is érthetővé válik, ui. mivel egy klaszterépítő BH egység két elektron ad a klaszterváz

elektronrendszerébe, kis egyszerűsítéssel azt mondhatjuk, hogy egy BH egység helyettesíthető két elektronnal, hiszen így a vázalkotó elektronok száma nem változik. (a kapcsolódó plusz protonok nem változtatják meg az elektronok számát). A fentiek szerint pl. a klozo-B_nH_n²⁻ 8 vázkötő elektronpárral rendelkezik. Ezért egy BH egység elvonása után két elektront (és két protont) kell adnunk a klaszterhez, hogy az továbbra is stabil legyen (4.4. ábra). Azaz egy adott klozo-klaszterből kialakított nyitottabb szerkezeteket azonos számú vázalkotó elektron képes csak stabilizálni, függetlenül a BH egységek számától.

A poliborán klaszterek MO leírásából következő szabályrendszert Kenneth Wade alkotta meg 1971-ben (ún. Wade-féle szabályok). A Wade-féle szabályokkal könnyen kiegészíthető a 4.1. táblázat. Nevezetesen a klozo-, nido-, arachno- stb. boránok alkotta homológ sorok nem csak szerkezetükben (ld. 'nyitottság') és összetételükben hasonlítanak egymásra, hanem abban is, hogy (n+1), (n+2), (n+3) stb. elektronpár szükséges vázkötőpályáik feltöltéséhez (ld. 4.2. táblázat, ahol n = a klasztert felépítő BH-egységek száma).

10.2. táblázat - A poliborán klaszterek szerkezete, összetétele és elektronszerkezete közötti kapcsolat

Klaszter Típus	Vázalkotó elektronok száma	Semleges poliboránok	Anionos poliboránok
klozo	n+1	nem ismert	B _n H _n ²⁻
nido	n+2	B _n H _{n+4}	B _n H _{n+4-x} ^{x-}
arachno	n+3	B _n H _{n+6}	B _n H _{n+6-x} ^{x-}
hifo	n+4	B _n H _{n+8}	B _n H _{n+8-x} ^{x-}
klado	n+5	B _n H _{n+10}	B _n H _{n+10-x} ^{x-}

A 4.2. táblázatban összefoglalt Wade-féle szabályok tehát kapcsolatot teremtenek a poliborán klaszterek összetétele, 3D (alap)szerkezete és elektronszerkezete között (az elektronhiányos klaszterek alapszerkezetét elsősorban a vázat alkotó fragmensek számának és a váz elektronpopulációjának viszonya határozza meg). Így lehetőségünk van arra, hogy pusztán a poliborán összetételét ismerve megadjuk annak 3D alapszerkezetét (és elektronrendszerét). Figyelembe véve, hogy a Wade-szabályok érvényességi köre túlmutat a poliboránokon, az elektronhiányos klaszterek rendkívül kiterjedt családjának minden tagjára alkalmazható, ez a viszonylag egyszerű elmélet páratlanul hatékony módszert biztosít a szerkezeti szeretlen kémia számára.

Az alábbiakban egy konkrét feladat megoldásán keresztül mutatjuk be a Wade-féle szabályok alkalmazását.

Kérdés: mi lehet a B₅H₁₁ összetételű, semleges klaszter alapszerkezete?

A megoldáshoz érdemes az eredeti poliboránt proton elvonással (ami nem változtatja meg a klaszterváz elektronrendszerét) egy teoretikus B_nH_n^{x-} összetételű klaszterre alakítanunk, ez a jelen esetben B₅H₅⁶⁻-nak adódik. Láttuk, hogy egy BH egység 2 elektront donál a klasztervázba. Figyelembe véve a hat negatív töltést, a vázkötőpályákon összesen (5×2+6)/2 = 16/2 = 8 elektronpár található. Ez a BH egységek számát n-nek tekintve (azaz n=5) n+3 alakban adható meg. Eszerint arachno szerkezettel van dolgunk. Mivel az arachno szerkezet a klozo-ból két klaszterépítő BH egység elvonásával nyerhető, a B₅H₁₁ poliborán alapváza egy olyan pentagonális bipiramisként adható meg, amelynek két csúcsa üres (arachno pentagonális bipiramis, ld. 3.4. ábra).

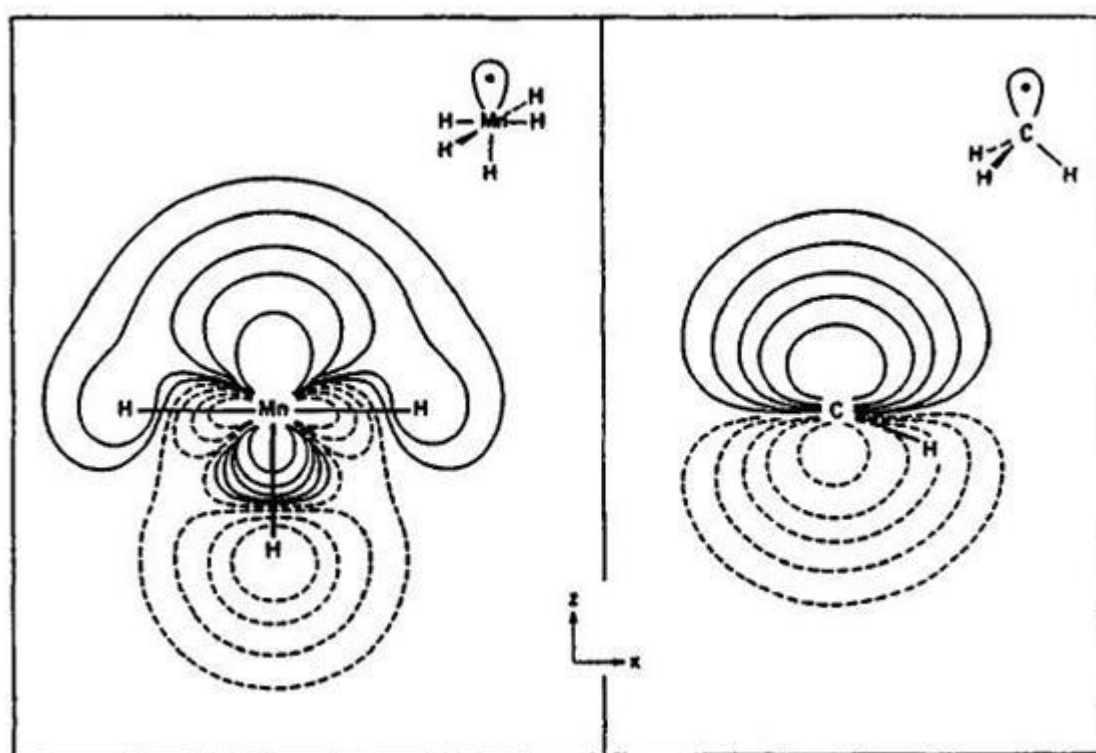
Wade már a hetvenes években utalt arra, hogy a klaszterépítőként nem csak bór (ill. az akkor már ismert néhány egyéb elem) szerepelhet, hanem szinte minden elemre jellemző az elektronhiányos klaszterek képzésére való hajlam. Ezt az akkor még merész feltételezést ma már számtalan kísérleti tény bizonyítja (egyedül alkálifémet klaszterépítőként tartalmazó vegyületet nem sikerült ez idáig előállítani). Ahhoz azonban, hogy tovább léphessünk a heteroatomot tartalmazó poliboránok irányába előbb röviden meg kell ismerkednünk az izolobalitás fogalmával, amely bár témánktól függetlenül alakult ki, mégis jelentős mértékben hozzájárult az elektronhiányos klaszterek kémiájának fejlődéséhez.

2. Az izolobalitás és szerepe a klaszterek felépítésében

Az izolobalitás a sztereo-kémia (szintetikus/fémorganikus kémia) igen egyszerű és hasznos eszköze. Fontosságát mi sem bizonyítja jobban, mint hogy annak kifejtéséért Roald Hoffman 1981-ben Nobel-díjat kapott. Az

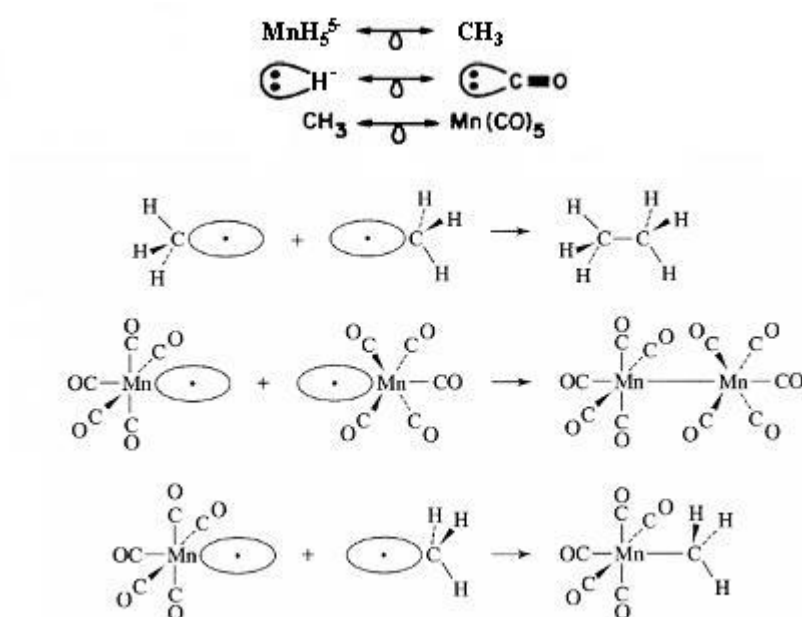
izolobalitás (jele: $\overline{\sigma}$) segítségével új vegyületek léte és szerkezete jósolható meg, tervezhetővé válik azok szintézise, vagy pl. bonyolult reakciómechanizmusok vezethetők vissza egyszerű, jól ismert folyamatokra. Az elgondolás lényege az, hogy az izolobális ligandumok/fragmentumok egymással (nagy valószínűséggel) helyettesíthetők (pl. reakcióikban hasonlóan viselkednek). Izolobális analógoknak tekintendők azon rendszerek, melyek 'határpályáinak' (HOMO és LUMO) száma, betöltöttsége, szimmetriája, közelítő alakja és mérete, relatív energiája hasonló. Az izolobalitás elvének egyik legnagyobb haszna abban rejlik, hogy szerves, szervetlen, szerves ill. fémorganikus vegyületek, fragmentumok összehasonlítását egységes alapon teszi lehetővé. Az izoelektronos csoportok mindig izolobálisak, de az izolobalitás nem feltétlenül jelent izoelektronosságot, sőt még csak szerkezeti hasonlóságot sem (a definíció csak a határpályák hasonlóságát írja elő). Ugyanakkor csak az izoelektronos (és így izolobális) fragmentumok helyettesíthetőségében lehetünk (szinte) bizonyosak. Az izolobális analógia általánosan csak a helyettesíthetőség lehetőségét jelenti. A nem-izoelektronos analógoknál általában a nagy méretkülönbség eredményezheti a tényleges helyettesíthetőség megszűnését. Ennek ellenére, az izolobális analógia meglehetősen széles határok között érvényes. Jól mutatja ezt R. Hoffmann klasszikus példája, amely szerint a metilgyök és a d^7 -[MnL₅] (pl. [MnH₅]⁵⁻, ld. 4.10 ábra) komplexek izolobális analógok.

10.10. ábra - Az [MnH₅]⁵⁻-anion és a CH₃-gyök határpályáinak sematikus ábrázolása



Ennek megfelelően, ahogy két metilgyök etánt képez, úgy a Mn(CO)₅ is képes dimerizálódni, sőt (CO)₅Mn(CH₃) összetételű kodimert alkotnak egymással (4.11. ábra).

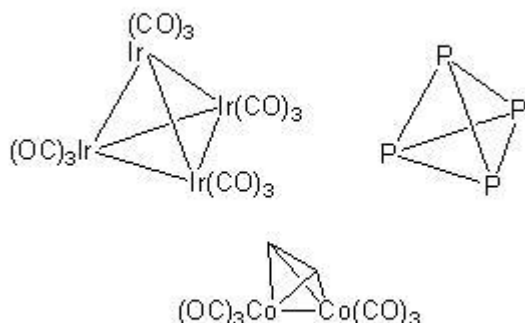
10.11. ábra - Izolobális analógok és az ezt igazoló reakciók



Fenti példa jól mutatja az izolobális analógia kiterjesztő jellegét. Az eredetileg csak a metilgyökre és a $[\text{MnH}_5]^-$ komplexre megállapított analógia ($\text{CH}_3 \cdot \longleftrightarrow [\text{MnH}_5]^-$), kiterjeszthető a $\text{CH}_3 \cdot \longleftrightarrow [\text{Mn}(\text{CO})_5]$ párra is, figyelembe véve, hogy $\text{H}^- \longleftrightarrow \text{CN}^-$ (mindkettő rendelkezik egy-egy nemkötő elektronpárral). Továbbá a metilgyök izolobális analógja lesz minden $[\text{MnL}_5]$ komplexnek, feltéve, hogy Mn 0 oxidációs állapotú és L egy elektronpár donálására képes ligandum (pl. Cl^- , CO , PR_3 stb.).

Izoelektronos voltukból következően kézenfekvő, hogy $\text{CH}_3 \cdot \longleftrightarrow \text{NH}_2 \cdot \longleftrightarrow \text{OH} \cdot \longleftrightarrow \text{F} \cdot$. De vajon hogyan értelmezhető a $\text{CH}_3 \cdot \longleftrightarrow [\text{Mn}(\text{CO})_5] \longleftrightarrow [\text{Co}(\text{CO})_4]$ analógia (amire a $\text{CH}_3\text{-Co}(\text{CO})_4$, $\text{NH}_2\text{-Co}(\text{CO})_4$ stb. vegyületek léte is utal)? A választ elektronszerkezetük hasonlósága adja meg. A fenti izolobális fragmensek mindegyikének egyetlen elektronra van szüksége a stabil, s^2p^6 vagy $s^2p^6d^{10}$ elektronszerkezet eléréséhez. Fentieket általánosítva elmondhatjuk, hogy az izolobális analógoknak mindig azonos számú elektronra van szükségük a stabil elektronszerkezet kialakításához. Így már könnyen értelmezhető a $\text{CH}_2 \cdot \longleftrightarrow \text{NH} \cdot \longleftrightarrow \text{O} \cdot$ analógia ($\text{CH}_2 \cdot \longleftrightarrow [\text{Ni}(\text{CO})_3] \longleftrightarrow [\text{Fe}(\text{CO})_4] \longleftrightarrow \text{CpRh}(\text{CO})$ analógia (utóbbi esetben a Cp = ciklopentadienil anion 6 elektront donál a Rh^+ részlegesen betöltött d pályáira). Az előzőek alapján már könnyen megadható a CH-val izolobális analógok családja is: $\text{CH} \cdot \longleftrightarrow \text{N} \cdot \longleftrightarrow \text{O}^+ \cdot \longleftrightarrow \text{P} \cdot \longleftrightarrow \text{Co}(\text{CO})_3 \cdot \longleftrightarrow \text{Ir}(\text{CO})_3$ stb. (3.12 ábra).

10.12. ábra - A CH fragmens és izolobális analógjainak hasonló vegyületei



Bár az eddig elmondottak máris igen nagyszámú izolobális analóg létét vetítik előre, a töltések (oxidációs számok) megváltoztatásával az még szélesebb körre kiterjeszthető. Így pl. a fentiek szerint a $[\text{Co}(\text{CO})_4]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_3]$ és $[\text{Co}(\text{CO})_3]$ komplex fragmensek rendre a CH_3 , CH_2 és CH egységekkel izolobálisak, viszont a $[\text{Co}(\text{CO})_4]^+$ $\longleftrightarrow$ $[\text{Ni}(\text{CO})_3]$ $\longleftrightarrow$ $[\text{Co}(\text{CO})_3]$ fragmensek már egymás analógjai!

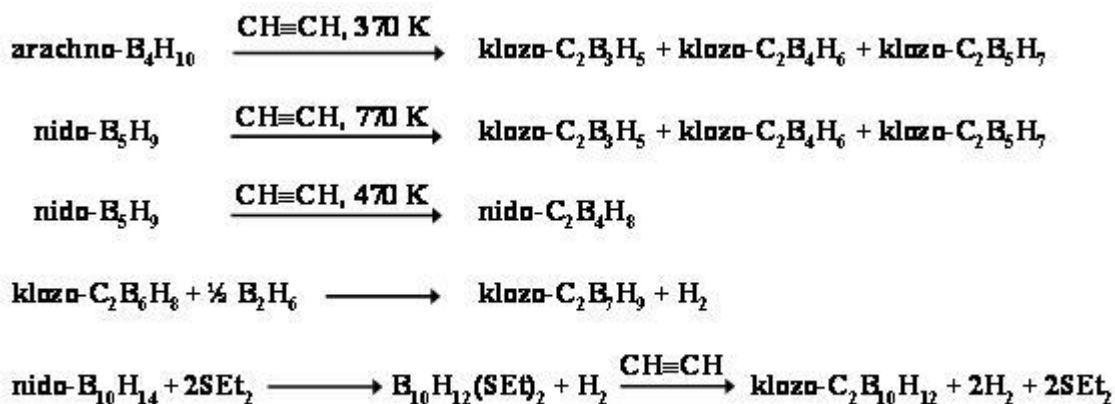
Mindezek alapján már a vegyületek/fragmensek igen nagy csoportjára kiterjeszthető az izolobális analógia. Témánk szempontjából a BH egység izolobális analógjai a legérdekesebbek. A teljesség igénye nélkül: $\text{BH} \longleftrightarrow \text{CH}^+ \longleftrightarrow \text{Si} \longleftrightarrow \text{Ge} \longleftrightarrow \text{Sn} \longleftrightarrow \text{NH}_2^+ \longleftrightarrow \text{CpCo}^+ \longleftrightarrow \text{Fe}(\text{CO})_3 \longleftrightarrow \text{Ru}(\text{CO})_3$
 $\text{Co}(\text{CO})_3^+ \longleftrightarrow \text{Rh}(\text{CO})_3^+ \longleftrightarrow \text{Os}(\text{CO})_3$

3. Heteroatomot tartalmazó poliboránok

3.1. Karboránok, metallokarboránok

A Wade-féle elmélet (Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory, PSEPT) általános elfogadásában nagy szerepet játszott a stabilis, semleges klozo-dikarboránok előállítására (pl. $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_6$, ui. $\text{BH} \longleftrightarrow \text{CH}^+$). E vegyületek főként nyitott boránok és acetilén reakciójával állíthatók elő pirolízis vagy csendes elektromos kisülés segítségével (4.13. ábra).

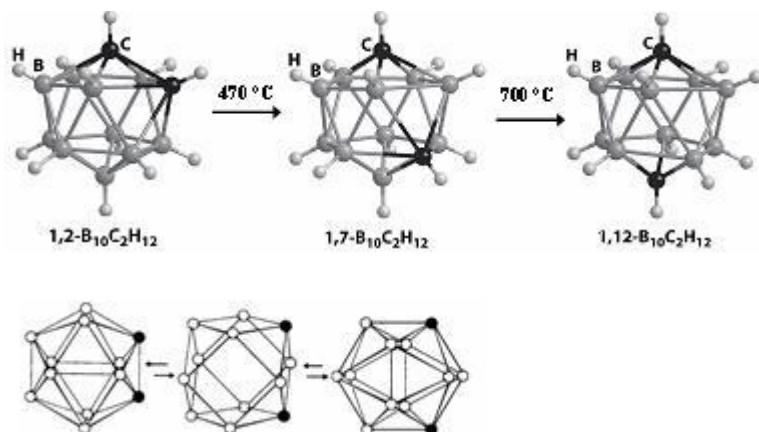
10.13. ábra - Néhány példa dikarboránok előállítására



Magasabb hőmérsékleten klozo-, míg enyhébb körülmények között nido-karboránok képződnek. A számos egyéb előállítási módszer közül talán említést érdemel még a diboránnal lejátszódó klaszterbővüléssel járó

reakció (4.13. ábra), amely főként közepes méretű dikarboránok előállítására alkalmas. A két C-atomot tartalmazó klozo-karboránok a legnagyobb számban ismert és legstabilisabb karboránok. Ezek közül is az ikozaédes klozo-C₂B₁₀H₁₂ dikarborán könnyű előállítása (4.13. ábra) és kiemelkedő stabilitása miatt valószínűleg a legrészletesebben vizsgált karborán. Bár acetilénből való előállítása az 1,2-izomert eredményezi, magasabb hőmérsékleten izomerizálódhat, előbb (470 °C) az 1,7-, majd (700 °C) a legstabilabb 1,12-izomer képződik (4.14. ábra)

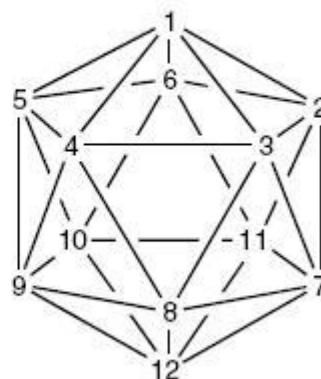
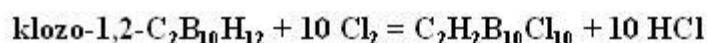
10.14. ábra - Az ikozaédes klozo-C₂B₁₀H₁₂ dikarborán izomerizációja, és az 1,2 -> 1,7-átrendeződés a feltételezett kuboktaédes átmeneti terméken keresztül



Ezekből az adatokból egyrészt klozo-C₂B₁₀H₁₂ jelentős termikus stabilitása, másrészt az izomerizáció kuboktaédes átmeneti termékének magas aktiválási energiája olvasható ki. A nyitottabb szerkezetű (nido-, arachno-) karboránok termikus stabilitása kisebb, legkönnyebben hajlamosak oxidálódni.

A boránokhoz hasonlóan a karboránok is változatos reakciókba vihetők: sav-bázis reakciók, (proton)szubsztitúciós reakciók, de a klaszter nagyszámú egyéb heteroatommal is bővíthet (metallokarboránok). A bórhoz kötött terminális H-atomok könnyen kicserélhetők elektrofil szubsztitúciós reakciókban (4.15. ábra). A reakcióképességi sorrend követi a BH-csoportokon mérhető elektronsűrűséget (a CH-k részlegesen pozitív töltésűek).

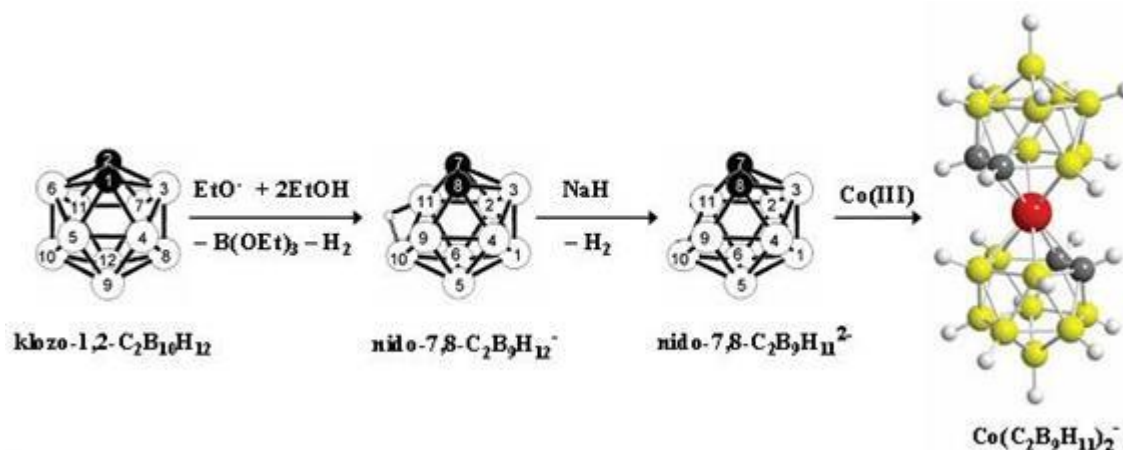
10.15. ábra - A klozo-C₂B₁₀H₁₂ dikarborán elektrofil szubsztitúciós reakciója klórral. Az egyes BH kötések reaktivitása: 8,10,9,12 > 4, 5, 7, 11 > 3, 6



Bár a klozo-karboránok igen stabilisak, erős bázisok hatására fragmentálódnak, nyitottabb nido-karborán-anionok képződnek (4.16. ábra). Maga a reakció a bázis nukleofil támadásával indul a klaszter legkisebb elektronsűrűségű (azaz mindkét C-atommal szomszédos) bóratomján. A monoanion 10-es és 11-es bóratomja között hidat képező hidrogén NaH hatására deprotonálódik, és így a nido-7,8-C₂B₉H₁₁²⁻ dianion képződik (4.16. ábra). Ez utóbbi dianion izolobális analógja a ciklopentadienil-anionnak (a pentagonális síkok

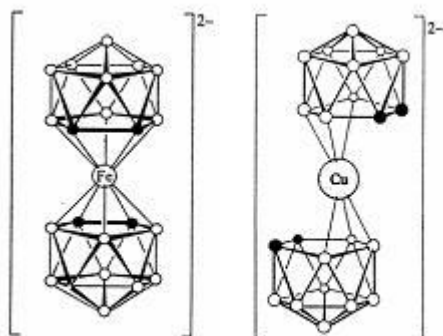
ekvivalensek), így számos fémionnal nagy stabilitású, bisz-szendvics típusú vegyületet, ún. metallokarboránt képez (4.16. ábra).

10.16. ábra - A klozo-C₂B₁₀H₁₂ dikarborán átalakítása a megfelelő nido-dikarboránná, s ennek szendvics-típusú komplexe Co(III)-mal



A ciklopentadienil-anionhoz hasonlóan egy nido-7,8-C₂B₉H₁₁²⁻ dianion 6 elektront képes a fémion üres pályáira donálni, ennek megfelelően a d⁶-elektronkonfigurációjú fémiont (pl. Co(III) vagy Fe(II)) tartalmazó metallokarborának klozo szerkezetűek (a pentahaptoligandum 5 donoratómja azonos távolságra van a fémiontól, 3.16. ábra). Ugyanakkor a külső héján több elektronnal rendelkező Cu(II) esetén nyitottabb, egy nido-dokozaeéderrel analóg ún. 'elcsúszott szendvics' szerkezet alakul ki (3.17. ábra). A d⁶-os elektronkonfiguráció kitüntetett stabilitása miatt, a korai átmenetifémek alacsonyabb (pl. Ti(II), Zr(II)), a késői átmenetifémek magasabb oxidációs állapotai (pl. Ni(IV)) stabilizálhatók két nido-7,8-C₂B₉H₁₁²⁻ ligandum által.

10.17. ábra - A nido-7,8-C₂B₉H₁₁²⁻ dianion zárt (Fe(II)) és egy nido-dokozaeéderrel analóg ún. 'elcsúszott' szendvics-típusú (Cu(II)) komplexének szerkezete



3.2. Egyéb heteroatomot tartalmazó (kar)borán klaszterek

Wade már 1976-ban megjósolta, hogy elektronhiányos klaszterek kialakítására gyakorlatilag minden elem képes. Ezzel egy időben megadta (pl. az izolobalitás elve alapján) az egyes heteroatomos vázalkotók hozzájárulását is a klaszterváz elektronjaihoz (4.3. táblázat).

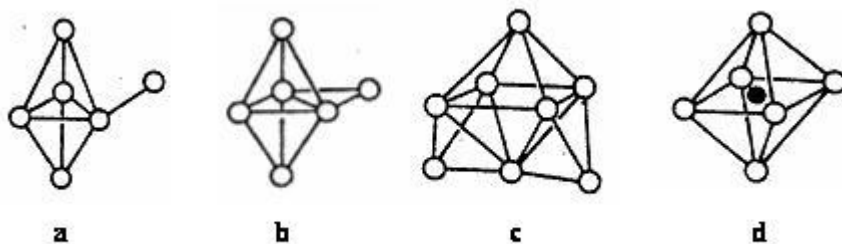
10.3. táblázat - A speciális pozíciókra is kiterjesztett Wade-szabályok (a táblázatban csak a fedett pozíció szerepel, de valójában valamennyi speciális pozíció (tűs, élhidas, fedett) lehetséges)

Klozo szerkezetek esetén

Klozo szerkezetek esetén		
n tag	n+1 elektronpár	klozo
n tag	n (= n+1-1) elektronpár	klozo egyszeresen fedett
n tag	n-1 (= n+1-2) elektronpár	klozo kétszeresen fedett
n tag	n-2 (= n+1-3) elektronpár	klozo háromszorosan fedett
n tag	n-3 (= n+1-4) elektronpár	klozo négyszeresen fedett
Nido szerkezetek esetén		
n tag	n+2 elektronpár	nido
n tag	n+1 (= n+2-1) elektronpár	nido egyszeresen fedett
n tag	n (= n+2-2) elektronpár	nido kétszeresen fedett
n tag	n-1 (= n+2-3) elektronpár	nido háromszorosan fedett
n tag	n (= n+2-4) elektronpár	nido négyszeresen fedett
Arachno szerkezetek esetén		
n tag	n+3 elektronpár	arachno
n tag	n+2 (= n+3-1) elektronpár	arachno egyszeresen fedett
n tag	n+1 (= n+3-2) elektronpár	arachno egyszeresen fedett
n tag	n (= n+3-3) elektronpár	arachno háromszorosan fedett
n tag	n-1 (= n+3-4) elektronpár	arachno négyszeresen fedett
Hifo szerkezetek esetén		
n tag	n+4 elektronpár	hifo
n tag	n+3 (= n+4-1) elektronpár	hifo egyszeresen fedett
n tag	n+2 (= n+4-2) elektronpár	hifo kétszeresen fedett
n tag	n+1 (= n+4-3) elektronpár	hifo háromszorosan fedett
n tag	n (= n+4-4) elektronpár	hifo négyszeresen fedett
n tag	n-1 (= n+4-5) elektronpár	hifo ötszörösen fedett
Klado szerkezetek esetén		
n tag	n+5 elektronpár	klado
n tag	n+4 (= n+5-1) elektronpár	klado egyszeresen fedett
n tag	n+3 (= n+5-2) elektronpár	klado kétszeresen fedett
n tag	n+2 (= n+5-3) elektronpár	klado háromszorosan fedett
n tag	n+1 (= n+5-4) elektronpár	klado négyszeresen fedett
n tag	n (= n+5-5) elektronpár	klado ötszörösen fedett

A 4.3. táblázat segítségével már tetszőleges (akár bört nem is tartalmazó) elektronhiányos klaszter alapszerkezete válik megjósolhatóvá. A Wade-szabályok alkalmazásánál azonban figyelemmel kell lennünk arra is, hogy bizonyos (speciálisnak nevezett) pozícióban lévő klaszterépítők nem adnak elektront a klasztervázba. . Ilyenek a tűs (spiked, 4.18.a ábra), az él-hidas (edge-bridged, 4.18.b ábra), valamint a fedett (capped, 4.18.c ábra) pozíciók.

10.18. ábra - Az elektronhiányos klaszterekben előforduló ún. speciális pozíciók: tűs (spiked, a), él-hidas (edge-bridged, b), fedett (capped, c), valamint centrális (d. fekete kör)



Mivel az ilyen speciális pozícióban lévő klaszterépítők nem járulnak hozzá a klaszterváz elektronrendszeréhez, a már megismert Wade-szabályok módosításra szorulnak. Az $n+1$ vázépítő elektronpár ezzel a kiegészítéssel már nem csak a klozo szerkezetet jellemezheti, hanem az egy speciális pozíciót tartalmazó nido, a két speciális pozíciót tartalmazó arachno, a három speciális pozíciót tartalmazó hifo és a négy speciális pozíciót tartalmazó klado szerkezetet is (az így kiterjesztett, teljes Wade-féle szabályrendszert a 4. táblázat foglalja össze). Egyetlen további különleges pozícióról, az ún. centrális pozícióról kell még említést tenni. A centrális pozícióban (a klaszter alapszerkezetét adó poliéder belsejében, 4.18.d ábra) elhelyezkedő atom (pl. C, S, P, N stb.) az összes külső elektronját a klaszterváz elektronrendszerébe adja (a centrális pozíciót μ_x -el jelöljük, ahol x a centrális pozíciót közvetlenül körülvevő klaszterépítők száma).

Ma már rendkívül nagyszámú elektronhiányos klasztert ismerünk, s a speciális pozíciókra is kiterjesztett Wade-szabályok segítségével ezek mindegyikének alapszerkezete megjósolható, de legalább is leszűkíthető néhány lehetőségre. Bár a több, speciális pozíció(ka)t is tartalmazó lehetőség között az elmélet nem tud különbséget tenni, legnagyobb valószínűséggel a legkevesebb ilyen pozíciót tartalmazó szerkezet alakul ki. Mindezek, figyelembe véve a PSEPT egyszerűségét is, a szervesetlen sztereoakémia leghatékonyabb módszerévé avatják Wade elméletét. Annak ellenére, hogy ma már jó néhány olyan esetet is ismerünk, ahol a PSEPT téves szerkezeti jóslatot eredményez. Ennek számos oka lehet, de a legvalószínűbb az, hogy (i) a Wade-szabályok által jóslható és a tényleges szerkezet között olyan csekély az energiakülönbség, hogy azt már a hőmozgás is fedezheti, (ii) az izolobális, de nagyon eltérő méretű fragmenssel történő helyettesítés, vagy (iii) a több klaszterépítőt is összekötő ligandum okozta feszülés is a várt szerkezet torzulását eredményezheti.

A Wade-szabályok ismertetésekor említést kell tenni annak korlátairól is: (i) az elmélet csak a klaszter alapszerkezetét adja meg, nem mond semmit arról, hogy a ligandumok pontosan hogyan oszlanak el az egyes klaszterépítő fragmensek között, (ii) a három lehetséges speciális pozíció között (ld. 4.18.a-c ábrák) nem tud különbséget tenni, (iii) többféle klaszterépítő esetén, azok egymáshoz viszonyított helyzetét nem tudja megadni, (iv) a több önálló klaszter összekapcsolódásából képződő ún. konjunktó-klaszterek szerkezetének értelmezése gyakran nem lehetséges általa. Fenti, negatívnak tűnő megjegyzések ellenére, a Wade-szabályok a vegyületek rendkívül széles körére érvényesek. A következő rövid felsorolás ezekre mutat néhány példát. A kapcsolódó ábrák egyúttal a fejezet végén található kérdések megválaszolásában is segítenek.

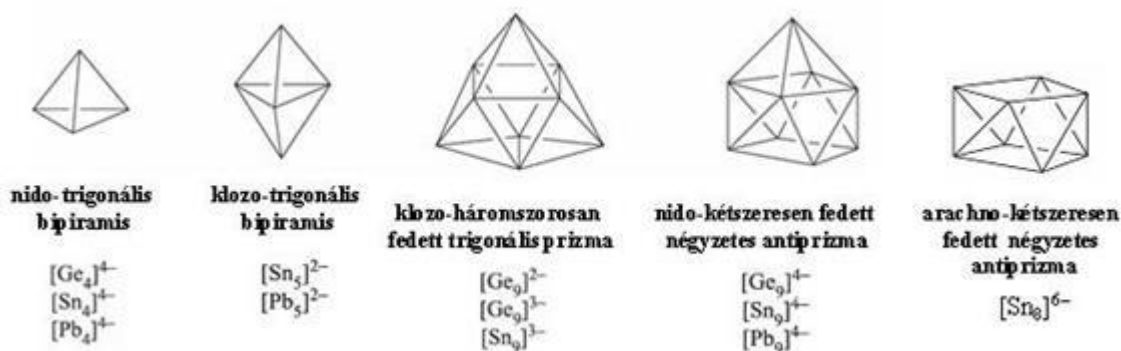
3.2.1. A p-mező elemeinek (bórt nem tartalmazó) elektronhiányos klaszterei

Talán meglepő, de a p-mezőben gyakran elemi állapotban is képződnek elektronhiányos klaszterek. Jó példa erre a klozo-ikozaéderes szerkezetű B_{12} egység mely építőköve mind az α -tetragonális, mind a β -romboéderes bór módosulatnak. Hasonló módon a P_4 , As_4 , Sb_4 és Bi_4 allotróp módosulatok szerkezete is elektronhiányos klaszterként, azaz nido-trigonális bipiramisként értelmezhető. Sőt a szén allotróp módosulatai, a fullerének mellett számos karbokation ($C_5H_5^+$ – nido-oktaéder, $C_4H_5^+$ – nido-trigonális bipiramis) és karbanion ($C_4H_4^{2-}$ – arachno-oktaéder) szerkezete is értelmezhető a PSEPT által.

3.2.2. A Zintl-ionok

Az 1930-as években E. Zintl több közleményben is beszámolt arról, hogy a 3.-5.-oszlop fémesei folyékony ammóniában, és nátrium jelenlétében, oldva intenzív színű, homo- vagy heteroatomos polianionokat képeznek. Ezek a meglepően változatos összetételű ún. Zintl-ionok valójában elektronhiányos klaszterek, melyek szerkezete jól leírható a Wade-szabályok segítségével. Néhány homoatomos Zintl-anion sematikus szerkezete a 4.19. ábrán látható.

10.19. ábra - Néhány példa a Zintl-anionokra, s azok sematikus szerkezetére



Az 1960-as években számos, a fentiekhez hasonló polikationt is sikerült előállítani (4.20. ábra), melyek szintén követik az elektronhiányos klaszterekre vonatkozó törvényszerűségeket.

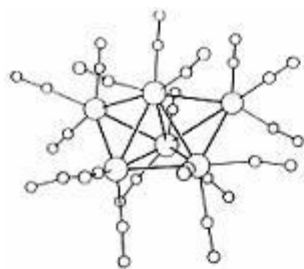
10.20. ábra - Néhány példa a Zintl-anionokhoz hasonló polikationos klaszterekre



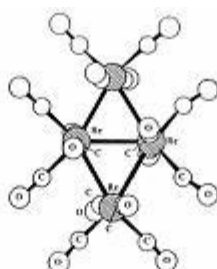
3.2.3. Az átmenetifémek (elektronhiányos) fémorganikus klaszterei

Az elektronhiányos klaszterek legnépesebb családja (amely évente több tízezerrel taggal bővül) az átmenetifémek fémorganikus klaszterei, ami elektronhiányos jellegükből fakadó stabilitásukkal van összefüggésben. Ezek közül is kiemelkedik a p-akceptor (pl. NO, CO > PR₃) ligandumot tartalmazó klaszterek csoportja, ui. itt a ligandumok p-akceptor sajátása miatt a klaszter a szokottnál is elektronhiányosabb, így a több atomra kiterjedő fém-fém kötések (a klasztervázatot felépítő elektronok 3-D aromaticitása) meglehetősen erősek. Az ilyen karbonil klaszterek elektron-pufferként szolgálnak, így redoxikémiájuk szintén gazdag (pl. a Os₁₀(μ₆-C)(CO)₂₄ⁿ⁻ anionnak öt különböző oxidációs állapota ismert). A 4.21. ábra ezen klaszterek változatos szerkezetét mutatja be néhány példa segítségével.

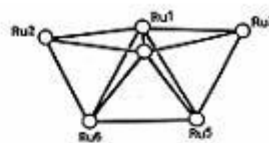
10.21. ábra - Néhány példa az átmenetifém-tartalmú elektronhiányos klaszterekre



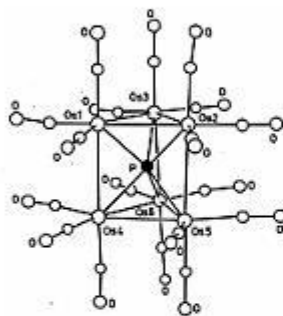
$\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$



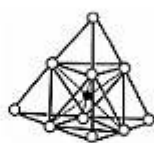
$\text{Re}_4(\text{CO})_{16}^{2-}$



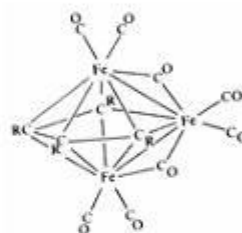
$\text{Ru}_6(\mu_3\text{-H})_2(\text{CO})_{17}$



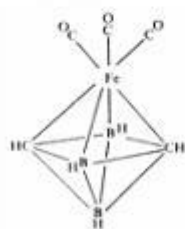
$\text{Os}_6(\mu_6\text{-P})(\text{CO})_{18}^-$



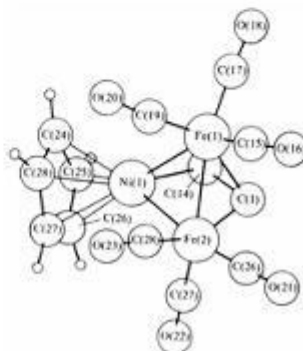
$\text{Os}_{10}(\mu_6\text{-C})(\text{CO})_{24}^{2-}$



$(\text{C}_2\text{Ph}_2)\text{Fe}_3(\text{CO})_8$



$\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3$



$\text{Fe}_2\text{Ni}(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)^-$

11. fejezet - A elemorganikus vegyületek definíciója, csoportosításuk, előállításuk.

1. Az elemorganikus kémia tárgyköre, az elemorganikus vegyületek definíciója

Az elemorganikus kémia tárgykörébe azok a vegyületek tartoznak, amelyek olyan elem (E) szén (C) kötést tartalmaznak, amelyre fennáll, hogy $EN_E < EN_C$. Kivételt képeznek azonban a C–H kötést tartalmazó vegyületek ($EN_H = 2,1$), amelyeket a szerves kémia tárgykörébe sorolunk, míg határesetként kezelhetők a foszfor ($EN_P = 2,1$) és a szelén ($EN_{Se} = 2,4$) szerves vegyületei. A fentiek alapján elemorganikus vegyületeket képeznek a p-mező nemfémek közül a B, P és Se, a félfémek közül a Si, Ge, As és Te, valamint valamennyi fém elem. Az ugyancsak gyakran használt „fémorganikus kémia” vagy „szerves fémvegyület” kifejezések az elemorganikus kémia fém elemekre (gyakran csak a d-mezőbeli átmenetifémekre) szűkített területére vonatkoznak.

2. Történeti áttekintés

A szerves és a szervetlen kémia határterületén elhelyezkedő elemorganikus kémia gyökerei a XVIII. sz. második felére nyúlnak vissza. Az azóta megfigyelhető óriási mértékű fejlődés néhány jelentős mérföldkövét a teljesség igénye nélkül az 1. táblázat foglalja össze.

11.1. táblázat - Jelentősebb elemorganikus kémiai felfedezések és események

Év	Kutató	Felfedezés, esemény
1757	Cadet	kakodil-oxid, $[(CH_3)_2As]O$ előállítása
1827	Zeise	$K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ előállítása
1849	Frankland	$(C_2H_5)_2Zn$, az első σ -kötésű átmenetifém-vegyület előállítása
1852	Frankland	CH_3HgI előállítása
1890	Mond	az első biner karbonil vegyület, a $Ni(CO)_4$ előállítása
1900	Grignard	alkilmagnézium vegyületek előállítása és felhasználása szerves kémiai szintézisekben; Nobel-díj (1912)
1901	Kipping	szilíciumorganikus polimerek (szilikonok) vizsgálata
1914	Schlenk	nátriumorganikus vegyületek előállítása
1930	Ziegler	lítiumorganikus vegyületek jóhozamú előállítása
1943	Rochow és Müller	metil-klórszilánok gazdaságos szintézismódszerének a kidolgozása
1951	Kealy és Pauson, Miller	$(5 \eta-C_5H_5)_2Fe$, ferrocén, az első szendvicsvegyület előállítása
1955	Ziegler és Natta	etén és propén kisnyomású polimerizációja titán-klorid/alkil-alumínium katalizátor-rendszeren;

Év	Kutató	Felfedezés, esemény
		Nobel-díj (1963)
1956	Brown és Rao	hidroborálás felfedezése; Nobel-díj (Brown, 1979)
1973	Wilkinson	alkének homogén fázisú hidrogénezése; (Nobel-díj)
2010	Heck, Suzuki, Negishi	Nobel-díj: kapcsolási és keresztkapcsolási reakciók Pd-organikus katalizátorokkal

Az elemorganikus kémia ma már jól elhatárolt önálló tudományterület a kémián belül, számos saját tudományos folyóirattal (pl. Organometallics, Journal of Organometallic Chemistry), rangos nemzetközi konferenciákkal és fejlődését az is jelzi, hogy az elemorganikus kémián belül is újabb rész tudományterületek megjelenése tapasztalható, pl. fémorganikus reagensek használata a szerves szintézisben, katalízis vagy biofémorganikus kémia.

3. Az elemorganikus vegyületek csoportosítása

Az elemorganikus vegyületeket a szénnel kötést létesítő elem elektronszerkezete alapján két nagy csoportba oszthatjuk. A főcsoportbeli elemek részlegesen betöltött s vagy p alhéjakkal rendelkeznek; szerves vegyületeikben különböző polaritású ionos vagy kovalens jellegű σ kötés(ek) lehet(nek) jelen. Az $ns^2(n-1)d^8$ elektronszerkezetű átmenetifémek szénvegyületei esetén azonban már viszontkoordináció is megvalósulhat, így az előbbi s kötésű vegyületek mellett semleges σ donor π akceptor típusú és π donor ligandumokkal is stabil vegyületeket hozhatnak létre.

A főcsoportbeli elemek elektronegativitása alapján az elem-szén kötés az alábbi poláris szerkezettel közelíthető:



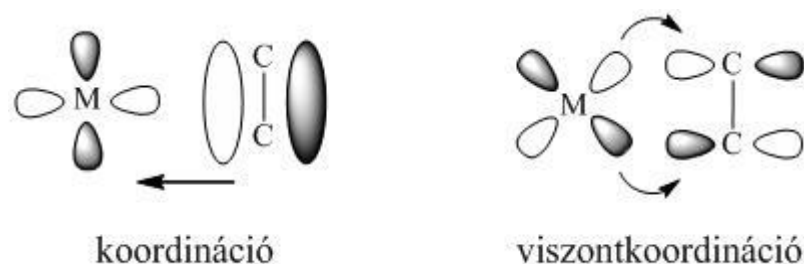
Ezt figyelembe véve, az elem-szén kötés polaritása alapján célszerű a főcsoportbeli elemorganikusokat három alcsoportra osztani. A legnagyobb elektronegativitású ide sorolható p mezőbeli elemekkel (Ga–Tl, Si–Pb, P–Bi, Se–Po) kovalens, míg a legkisebb elektronegativitású s mezőbeli fémekkel (Na–Cs, Ca–Ba) erősen poláris, ionos karakterű vegyületek képződnek. Néhány köztes elektronegativitású (EN = 1,0–1,6) elem (Li, Be, Mg, B, Al) szénvegyületei egy külön alcsoportba, az un. elektron- vagy oktetthiányos vegyületeket kialakító csoportjába sorolhatók, mert ezek egy újfajta kötéstípus az un. többcentrumú kötések létrehozására képesek. (lásd 11.4 pont)

A 3d–5d átmenetifémek szerves fémvegyületei kapcsán az alábbi alcsoportok megkülönböztetése célszerű:

- σ -kötésű átmenetifém-organikus vegyületek
- σ - és π -kötésű átmenetifém-organikus vegyületek.

Az a) csoportba a főcsoportbeli elemek szerves vegyületeihez hasonló kötésmódú klasszikus σ -kötést tartalmazó vegyületek tartoznak. A b) csoportbeli vegyületekben azonban – a fémek d pályáinak részleges betöltöttsége miatt – az átmenetifém-centrumnak elektrondonor és elektronakceptor tulajdonsága is lesz. A donor-akceptor kölcsönhatáson alapuló koordinációs kötés kialakulását az 1. ábra szemlélteti.

11.1. ábra - Átmenetifém-alkén komplex kialakulása donor-akceptor kölcsönhatással



Az 1. ábrán bemutatott kötés létrejöttkor a Lewis-bázis típusú ligandum nemkötő elektronpárja, vagy π -elektronrendszere kerül kölcsönhatásba a fém megfelelő szimmetriájú üres d pályájával σ kötést eredményezve. A kötés másik elemét jelentő kölcsönhatás során a fématom valamelyik betöltött d elektronhéjáról kerül elektronsűrűség a ligandum üres π^* vagy σ^* pályájára. Ez utóbbi folyamatot, amely az átmenetifém-sor közepén a legkifejezettebb, viszontkoordinációnak nevezzük. A σ -donor π -akceptor kölcsönhatás során a két folyamat egymást valamint a fém-szén kötést is erősítheti valamint megváltoztathatja a kapcsolódó szerves ligandum kémiai tulajdonságait, reaktivitását.

A részlegesen betöltött d pálya következtében az átmenetifém-organikus vegyületekben stabilis többszörös fém-szén kötés is megjelenhet, valamint a kapcsolódó ligandumok 2–8 azonos kötéstávolságú, egyenértékű fém-szén kötés kialakulását is lehetővé teszik a molekulában. További különbség a főcsoportbeli szerves vegyületekhez képest, hogy egyes semleges ligandumok (CO, CNR) csak az átmenetifémekkel képeznek stabilis fémvegyületet.

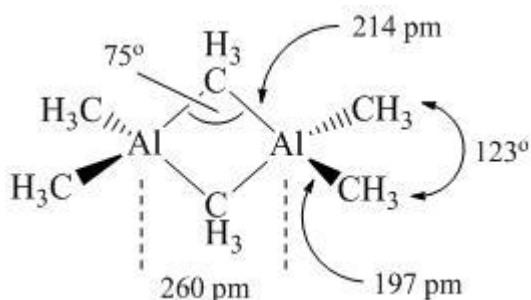
4. Az elemorganikus vegyületekben levő E–C kötés jellemzése

A klasszikus szerves vegyületekben a C–C kötések kovalensek és a C–H kötések is csak kismértékben polárisak, ugyanakkor a poláris $C^{\delta+} - X^{\delta-}$ kötések esetén (X nagy elektronegativitású nemfém elem) a szén az elektrofil, míg X a nukleofil reakciócentrum, így S_N1 vagy S_N2 reakció történhet a szénatom támadásával. Ezzel szemben az elemorganikus vegyületekben az $E^{\delta+} - C^{\delta-}$ polarizáció miatt a szén a nukleofil és az elem (E) az elektrofil reakciócentrum. Ez azt eredményezi, hogy az elemorganikus vegyületek legfontosabb reakciótípusai a szénen bekövetkező elektrofil illetve az E fémen lejátszódó nukleofil támadás lehetnek.

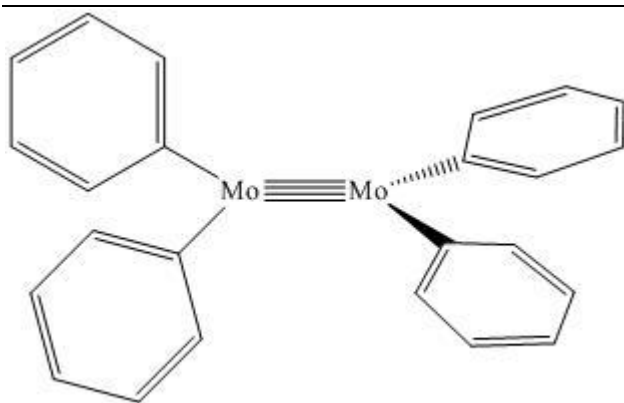
A legkisebb elektronegativitású s-mezőbeli fémekkel az E–C kötés ionos jellegű lesz, ami azt eredményezi, hogy az ezekkel a fémekkel kialakuló vegyületek általában szilárd halmazállapotú, sószerű anyagok, amelyek apoláris oldószerben nem oldódnak. A szénével összevethető elektronegativitása, főleg p-mezőbeli elemek szerves vegyületei lényegében a szénvegyületekhez hasonló molekularácsos anyagok (folyadékok vagy kis olvadáspontú szilárd anyagok) kovalens E–C kötessel. Ezek a vegyületek apoláris oldószerekben jól oldódnak és legtöbbször sp (ER_2 ; 12. és 16. oszlop), sp^2 (ER_3 ; 13. és 15. oszlop) és sp^3 (ER_4 ; 14. oszlop) hibridállapotú központi E atomot tartalmaznak, szerkezetük az analóg szénvegyületekével lesz azonos.

Egyes köztes elektronegativitású elemek (Li, Be, Mg, B, Al), amelyek vegyértékelektron szerkezetükből adódóan oktetthiányos szerves vegyületeket hoznának létre, oligomerizációval (dimerek, tetramerek képzésével) stabilizálódnak. Ezekben a vegyületekben az ún. többcentrumú kötések megjelenése lesz a jellemző. A háromcentrumú kötés kialakulására mutat példát a 2. ábra, ahol a kétmagvú $Al_2(CH_3)_6$ szerkezete két, ún. háromcentrumú kételektronos ($3c2e$) kötéssel értelmezhető.

11.2. ábra - Az $Al_2(CH_3)_6$ szerkezete

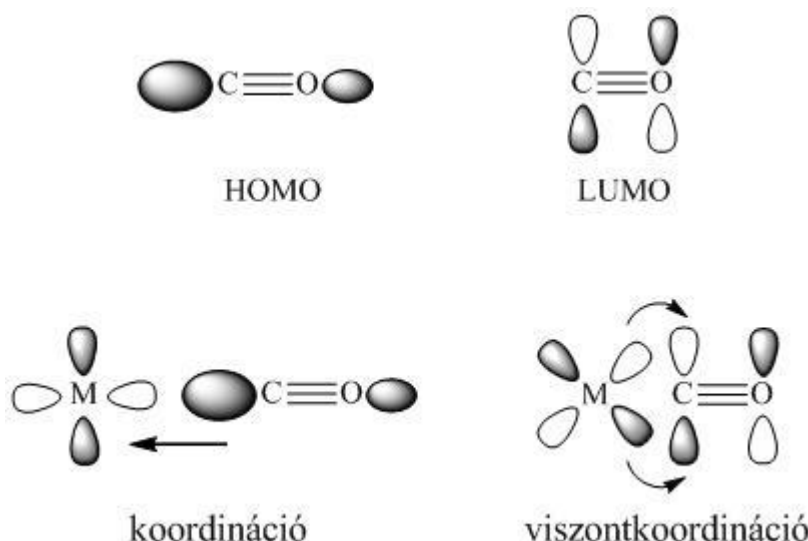


A négy terminális metilcsoport szénatomjai és a fématomok között szokványos s kötések, ún. kétcentrumú kételektronos ($2c2e$) kötések találhatók. A két fématomot összekötő híd helyzetű metilcsoportok szenei ugyanakkor háromcentrumú kötések kialakításában vesznek részt. Ez úgy képzelhető el, hogy az egyik Al és az egyik metil-C elektronjaiból létrejövő kötő elektronpár egyformán fog tartozni a két fémcentrumhoz és az adott metil szénhez. Egy másik $3c2e$ kötés pedig azonos módon kapcsolja össze a két Al atomot de a másik Al és metil szén elektronjainak a részvételével. A híd helyzetű metilcsoportok esetén a terminálisakénál jelentősen nagyobb Al-C kötéstávolságok valamint a szokatlanul kis Al-C-Al kötésszög értékek is alátámasztják az eltérő, $3c2e$ kötésmódot.



A részlegesen betöltött d héj következtében az átmenetifémek donor-akceptor kölcsönhatásra képes semleges ligandumokkal (pl. CO, CNR) is stabilis vegyületeket alkothatnak. A σ donor - π akceptor kölcsönhatáson alapuló koordinációs kötés kialakulását az 6. ábra szemlélteti.

11.6. ábra - A CO ligandum HOMO és LUMO pályái valamint a donor-akceptor kölcsönhatás kialakulása átmenetifém komplexekben



A Lewis-bázis karakterű ligandum a legnagyobb energiájú betöltött molekulapályán (HOMO) lévő nemkötő elektronpárjával datív kötést alakít ki a fém valamelyik üres d pályájának a segítségével (σ -donálás). Ezt a kölcsönhatást erősíti egy másik folyamat (6. ábra), amely során a fém d elektronsűrűségének egy része kerül a ligandum legkisebb energiájú üres molekulapályájára (LUMO) π kötést kialakítva. Ezt a folyamatot viszontkoordinációnak nevezzük. A fenti két folyamat egymás hatását erősíti; a fém-szén kötés erőssége nő (a semleges fémkarbonilokban például részleges kettőskötés alakul ki), míg ezzel párhuzamosan a ligandumban a C–X (X = O, N) kötésrendje és így erőssége is csökken. A csökkenés mértéke egyben az E–C kötés erősségét is jelzi. A fém oldaláról a σ donor π akceptor kölcsönhatáshoz nélkülözhetetlen a részlegesen telített d héj, amit az is alátámaszt, hogy a d^{10} elektronszerkezetű réz- és cinkcsoport fémek esetén kizárólag kationos karbonilok $[M(CO)_x]^{n+}$ (x = 1–3 Cu, Ag; x = 2 Au, Hg; n = 1 Cu–Au; n = 2 Hg) ismertek, illetve hogy a d mező elején lévő fémek csak negatív töltésű $[M(CO)_6]^{n-}$ (n = 1, Ti–Hf; n = 2, Nb–Ta) karbonil-metallátokat hoznak létre, mert a semleges vegyületekben a fématom kisebb d elektronsűrűsége még nem tud hatékony viszontkoordinációt eredményezni a ligandummal.

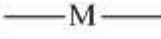
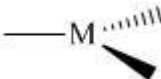
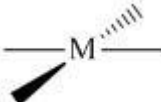
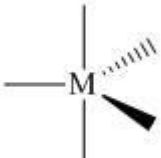
5. Az elemorganikus vegyületek ligandumai és azok jellemzése

Az elemorganikus vegyületekben az E–C kötést kialakító szerves molekularészlet semleges (pl. CO, C_2H_4 , C_6H_6 , stb.), negatív töltésű (pl. ciklopentadienil, Cp^- ; ciklooktatetraén dianion, $C_8H_8^{2-}$; stb.), ritkán pozitív töltésű

(cikloheptatrienil, $C_7H_7^+$) lehet. Az E–C kötés polaritása széles skálán változhat, így amíg a fenil–nátriumban (C_6H_5Na) a ligandum karbanion jellegű, a dimetil–higanyban ($(CH_3)_2Hg$) a szerves molekularészlet metilgyökönek tekinthető a kis E–C polaritáskülönbség miatt. Az elemorganikus vegyületek egységes tárgyalása miatt célszerű azonban a fenti eltérések ellenére is az E–C kötet donor–akceptor kölcsönhatásnak tekinteni, és a kötés polaritásától függetlenül valamennyi szerves molekularészletet elektronpár donorként kezelni, hasonlóan a koordinációs kémiai megközelítéshez. Ez mindössze a fém–alkilok és –arilok esetén eredményez bizonyos közelítést: például a $(CH_3)_2Hg$ esetén is a kötő elektronpárokat a metil csoportokhoz rendeljük, így a molekula képződését a $-H_3C: + Hg^{2+} + :CH_3^-$ kölcsönhatásokra vezetjük vissza annak ellenére, hogy a E–C kötés kevésbé poláris.

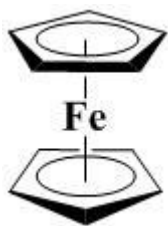
Az elemorganikus kémiában is széleskörűen használtak a koordinációs kémiai alapfogalmak. Ahogy az már láttuk (lásd 1. fejezet), a komplexekben a központi fémiont ligandumok veszik körül. Egy donoratommal való koordinálódást feltételezve, a ligandumok maximális száma a fémionra jellemző koordinációs szám. A koordinációs kémiában ismert ligandumok egy vagy több donoratomjukkal is kapcsolódhatnak a fémionhoz, előbbieket egyfogúaknak (monodentát), utóbbiakat többfogúaknak (multidentát) nevezzük, amelyek egy- vagy több úgynevezett kelátgyűrűt hozhatnak létre a fémkomplexben. Néhány, különböző koordinációs számú elemorganikus vegyületet tartalmaz a 2. táblázat.

11.2. táblázat - Néhány átmenetifém-organikus vegyület szerkezete

koordinációs szám	geometria	szerkezet	példa
2	lineáris		$(Me_3SiCH_2)_2Mn$
3	trigonális planáris		$Al(mezitil)_3$
4	síknégyszet		$RhCl(CO)(PPh_3)_2$
	tetraéder		$Ni(CO)_4$
5	trigonális bipiramis		$Fe(CO)_5$
	négyzetes piramis		$[Co(CNPh)_5]^{2+}$
6	oktaéder		$Mo(CO)_6$

Számos átmenetifém szerves vegyületében azonban a "többfogú" ligandum vagy koordinációs szám fogalma nem olyan egyértelmű, mint a koordinációs kémiában. A 7. ábrán szereplő ferrocén, $((Cp)_2Fe$; Cp^- = ciklopentadienil anion), például kettes (2 ligandum), hatos (összesen 6 elektronpár vesz részt a fém–ligandum kötésben) vagy tízes (2×5 azonos fém–szén kötés) koordinációjú?

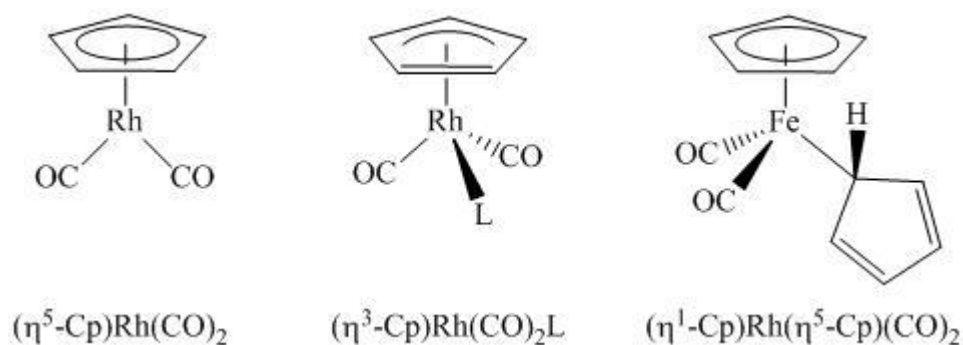
11.7. ábra - A ferrocén szerkezete



A kötésmód egyértelmű jellemzésére az elemorganikus kémiában egy új fogalmat vezettek be, a haptocitást. A haptocitás (vagy kötésszám) azt mutatja meg, hogy egy adott szerves molekularészlet hány egyenértékű E–C kötést létesít a központi E atommal. A haptocitás jelölésére a görög η (éta) betű szolgál, amely után felső indexbe tesszük a kötésszámot. A 7. ábrán szereplő ferrocén szabályos képlete tehát $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Fe}]$ amelyben a η^5 előtag a ciklopentadienil anion „pentahapto” kötésmódjára utal, arra, hogy a vas(II)ionhoz mindegyik Cp– szimmetrikusan, öt egyenértékű Fe–C kötést kialakítva kapcsolódik.

Egy adott ligandum többféleképpen is képes a fémhez kötődni, például a fenti Cp^- az η^5 kötésmód mellett η^3 vagy η^1 koordinációval is szerepelhet (8. ábra).

11.8. ábra - Néhány η^5 , η^3 és η^1 kötésmódú Cp^- ligandumot tartalmazó komplex szerkezete



Az elemorganikus vegyületekben szereplő ligandumokat a kötést létesítő elektronpár szimmetriatulajdonságai alapján az alábbiak szerint csoportosíthatjuk:

σ donor ligandumok:

- anionos σ donor ligandumok
- semleges σ donor és π akceptor ligandumok

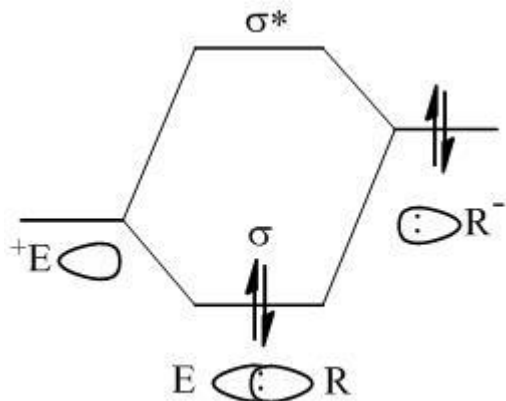
π donor ligandumok

- nyílt láncú π donor ligandumok
- gyűrűs π donor ligandumok

5.1. Anionos σ donor ligandumok

Az anionos σ donor ligandumok és az E^+ között σ kötést kialakító elektronpár az anionos R^- csoporttól származik. Az E–C σ kötés kialakulását a 9. ábra mutatja be.

11.9. ábra - A σ -kötés kialakulása anionos ligandumokkal



Az E^+ és az R^- csoport kölcsönhatásakor egy σ kötő és egy σ^* lazító molekulapálya keletkezik, a kötő elektronpár a σ pályára kerül. Az anionos σ donor ligandumok fontos képviselői az alkilok, arilok, az alkilének, alkenilek és alkinilek (3. táblázat).

11.3. táblázat - σ kötést kialakító anionos ligandumok

ligandum	képlet	példa
alkil	$-\text{CR}_3$	$[\text{MeLi}]_4$, Et_2Zn
aril	$-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$
alkilén	$-\text{[CR}_2\text{]}_n-$	
alkenil	$-\text{CR}=\text{CR}_2$	$[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$
alkinil	$-\text{C}\equiv\text{CR}$	$[(\text{CH}\equiv\text{C})\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Br}]$
acil	$-\text{C}(\text{O})\text{R}$	$[\text{Rh}(\text{C}(\text{O})\text{Me})(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$
η^1 -allil	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$[(\eta^1-\text{C}_3\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_5]$
η^1 -Cp	$-\text{C}_5\text{H}_5$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$

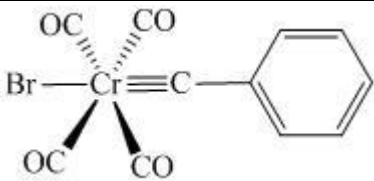
Az E–C kötés polaritásától függően ezek a vegyületek ionos ($\text{C}_6\text{H}_5\text{K}$); többcentrumos kötést tartalmazóak ($[\text{MeLi}]_4$ tetramer) vagy kovalensek ($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, Ph_2Hg) is lehetnek.

5.2. Semleges σ donor és π akceptor ligandumok

Az ebbe a csoportba tartozó ligandumokat a 4. táblázat tartalmazza.

11.4. táblázat - Semleges σ donor és π akceptor típusú ligandumok

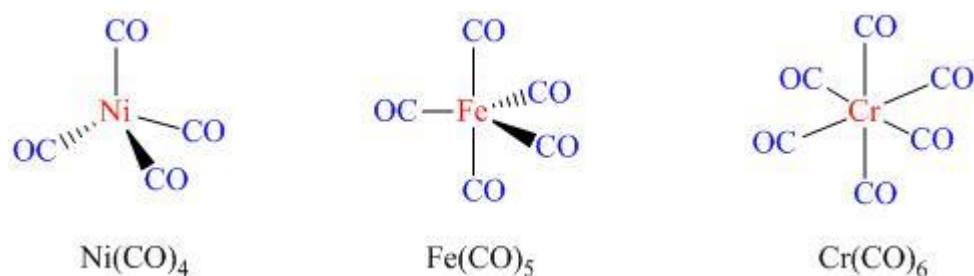
ligandum	képlet	példa
szén-monoxid	CO	$\text{Fe}(\text{CO})_5$
alkil-izocianid	$\text{C}\equiv\text{NR}$	$[\text{Pt}(\text{CNPh})_4]^{2+}$
karbén (alkilidén)	CR_2	

ligandum	képlet	példa
karbin (alkilidin)	CR, CAr	

Az ezekkel a ligandumokkal kialakuló M–C kötés természetét a szén-monoxiddal képződő karbonilok példáján már bemutattuk (lásd 11.4. rész, 6. ábra). Az M–C kölcsönhatás során a ligandum nemkötő elektronpárjának részvételével kerül elektronsűrűség a fém *d* pályájára, amihez a fémről a ligandum üres π^* pályájára történő viszontkoordináció párosul; a folyamat során a két hatás erősíti egymást. Mivel az M–C kötés kialakulásához a részlegesen betöltött *d* héj megléte szükséges, ilyen típusú ligandumokkal csak az átmenetifémek hoznak létre stabil vegyületet.

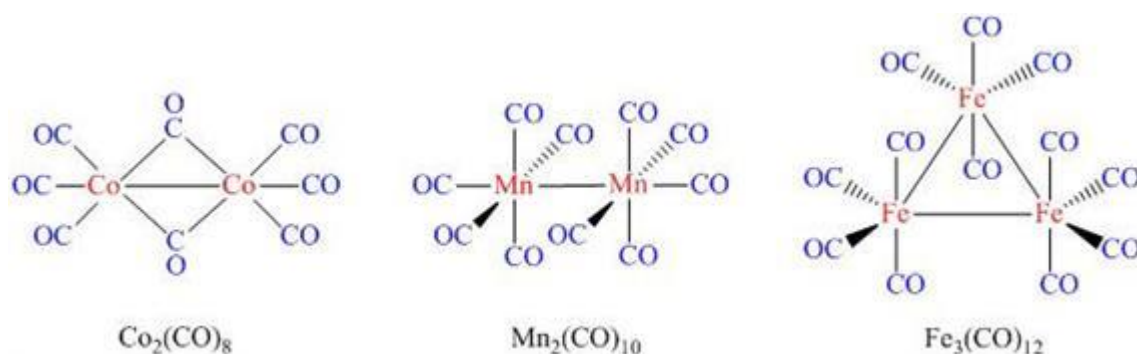
A szén-monoxid átmenetifém-vegyületeit fém-karboniloknak nevezzük. A biner karbonilokban csak CO ligandumok koordinálódnak a zérus oxidációs állapotú fémhez; ezek néhány képviselője a 10. ábrán látható. Az ilyen karbonilok tipikusan molekulárcsós, alacsony olvadáspontú szilárd anyagok vagy folyadékok.

11.10. ábra - Néhány egymagvú biner fém-karbonil szerkezete



A többmagvú fém-karbonilokban az egyes monomer egységeket vagy csak fém-fém, vagy fém-fém és CO hídligandumok együttesen kapcsolják össze (11. ábra)

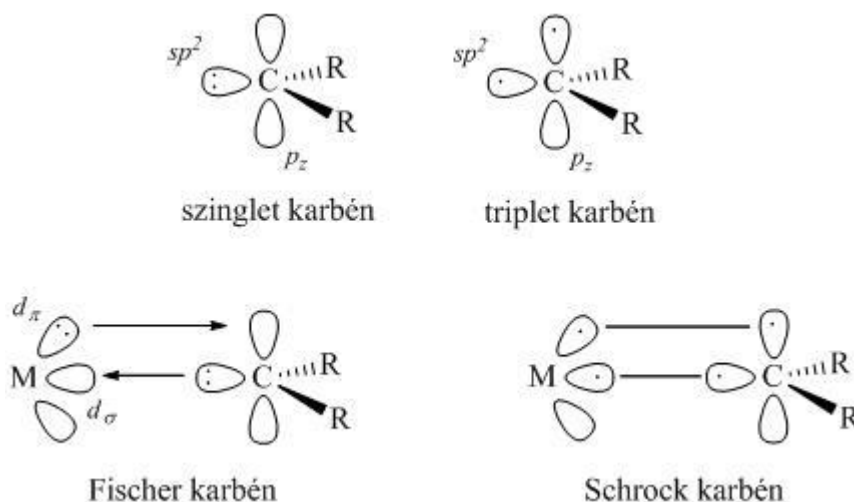
11.11. ábra - Többmagvú biner karbonilok szerkezete



A CO oxigénjének RN fragmensre való cseréje a CNR összetételű izonitrileket eredményezi, amelyek izoelektronosak a szén-monoxiddal. Az izonitrilek erősebb σ donor, de gyengébb π akceptor készségű ligandumok mint a szén-monoxid. Ennek következtében kationos illetve olyan nagyobb oxidációs számú fémek tartalmazó komplexeket is stabilizálhatnak, amelyekben a viszontkoordináció jelentősége alárendelt. Amíg például a [Pt(CNPh)₄]²⁺ kation stabilis, addig a megfelelő biner karbonil kation nem ismert.

Az átmenetifém-karbén komplexek általános képlete LnM=CR₂ (L = egyéb ligandum), ezek fém-szén kettőskötést tartalmaznak. A többnyire rendkívül reakcióképes szabad karbén ligandumok szinglet ($\uparrow\downarrow$) és triplet ($\uparrow\uparrow$) spinállapotúak lehetnek. (12. ábra)

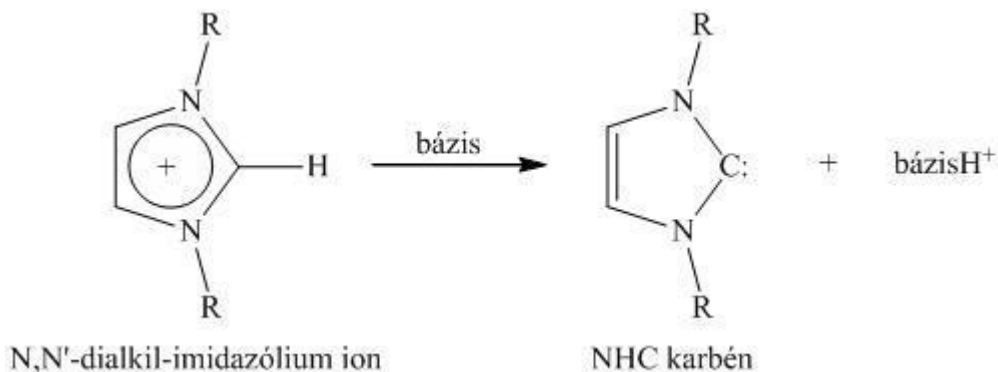
11.12. ábra - Karbén ligandumok spinállapotai valamint a Fischer és Schrock típusú karbénkomplexek képződése



A koordinálódó karbén minősége alapján úgynevezett Fischer és Schrock típusú karbén komplexek különböztethetők meg. Az első típus, a Fischer karbén képződése esetén a kötés a ligandum kételektronos, elektrofil jellegű donorként való viselkedésével modellezhető, a ligandum szinglet állapota játszik szerepet (12. ábra). A Schrock-féle karbénkomplexek képződése ellenben úgy képzelhető el, hogy a nukleofil karakterű és a ligandum triplet állapotából levezethető karbén bisz-alkilként támadja a fémot (12. ábra). A Fischer típusú karbénkomplexek kis oxidációs állapotú, tipikusan 6–7. csoportbeli (úgynevezett kései) átmenetifémeket tartalmaznak; az $L_nM=CR_2$ komplexekben L π akceptor (pl. CO), míg R π donor jellegű (pl. $-OMe$, $-NMe_2$). Ezzel szemben a Schrock-féle karbénkomplexben az átmenetifém nagyobb oxidációs számú „korai” (4–5. csoportbeli) fémion a komplexbeli L ligandumok nem π akceptor, míg a karbén ligandumbeli R csoportok nem π donor tulajdonságúak.

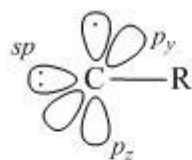
A Fischer karbének fontos csoportját alkotják az N-heterociklusos (NHC) karbénkomplexek. Az NHC ligandumok klasszikus képviselői az N,N' -diszubsztituált imidazólium sók deprotonálódásával képződő N,N' -diszubsztituált imidazol-2-ilidének (13. ábra), amelyek átmenetifém komplexei fontos katalizátorok.

11.13. ábra - NHC karbén ligandumok képződése

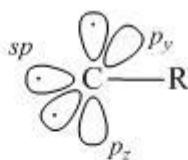


Az átmenetifém-karbin komplexekben fém-szén háromszoros kötés ($M\equiv CR$) található. A komplexekbeli kötés értelmezésére a karbin ligandumok is tekinthetők dublett és kvartett spinállapotúnak (14. ábra). A karbinok dublett spinállapota a Fischer, míg a kvartett a Schrock típusú karbinkomplexek kialakulásának a megértéséhez használható. A Fischer típusú karbinekben a ligandum kételektronos donor és egy további kovalens π kötést is kialakít. A szénen meglévő egy üres p orbitál pedig a viszontkoordinációt teszi lehetővé a fém irányából. Ezzel szemben a Schrock-féle karbinok képződése a kvartett spinállapotú karbin elektronjainak és a fémion három párosítatlan elektronjának a részvételével kialakuló kovalens kötésekkel értelmezhető (13. ábra).

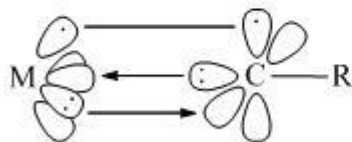
11.14. ábra - Karbin ligandumok spinállapotai valamint a Fischer és Schrock típusú karbinkomplexek képződése



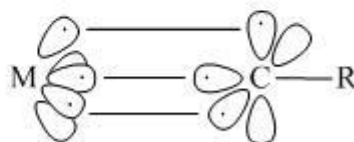
dublett karbin



kvartett karbin



Fischer karbin



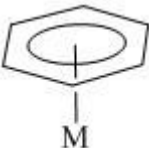
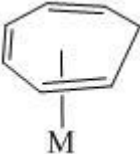
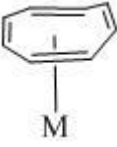
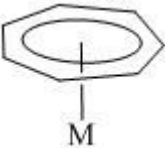
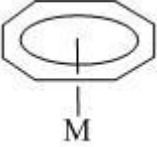
Schrock karbin

5.3. π donor ligandumok

A π donor ligandumokkal képződő fémorganikusok mind elméleti szempontból érdekes mind kiemelkedő gyakorlati jelentőségű vegyületek. Közös sajátosságuk, hogy π elektronokat tartalmazó ligandumok képesek bennük kis oxidációs számú átmenetifémek stabilizálására. Ezekben a vegyületekben nem egy nemkötő elektronpár, hanem egy telítetlen szerves molekularészlet (5. táblázat) π elektronjai hozzák létre a fém–szén kötést.

11.5. táblázat - Néhány π -donor ligandum és koordinációs módjaik

kötésszám és ligandum	donor π -elektronok száma	koordináció
η^2 -C ₂ H ₄ (etén)	2	
η^2 -C ₂ H ₂ (etin)	2 vagy 4	
η^3 -C ₃ H ₅ ⁻ (allil)	4	
η^4 -C ₄ H ₆ (butadién)	4	
η^4 -C ₆ H ₈ (ciklooktatetraén)	4	
η^5 -C ₅ H ₅ ⁻ (ciklopentadienil)	6	

kötésszám és ligandum	donor π -elektronok száma	koordináció
$\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ (benzol)	6	
$\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8$ (cikloheptatrién)	6	
$\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8$ (ciklooktatraén)	6	
$\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7^+$ (tropílium)	6	
$\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8^{2-}$ (ciklooktatraén dianion)	10	

A π -donor ligandumokkal kialakuló átmenetifém komplexek kötésviszonyainak jellemzésére példaként az alkénnel képződő vegyületeket vizsgáljuk meg részletesebben. Az alkén-komplexbeli M–C kötés leírására a Dewar-Chat-Duncanson elmélet szolgál. Az átmenetifém-karbonilokhoz hasonlóan a kölcsönhatás egyik elemét egy σ -datív kötés képződése jelenti, amely során az alkén π -kötésében lévő elektronpár részlegesen az átmenetifém egyik üres d pályájára kerül, ílymódon az három centrum (C, C' és M) körül delokalizálódik. A kötés másik elemét a viszontkoordináció jelenti, amikor is d elektronsűrűség kerül a fémionról a ligandum π^* LUMO pályájára. Utóbbi lehetőség hiányában (pl. Ti(IV) d^0) a fém-ligandum kölcsönhatás csak igen gyenge.

A fém-alkén kölcsönhatás hatására a C=C kötéstávolság megnövekszik, aminek oka a p elektronok részvételével megvalósuló σ datív kötés kialakulása; ez a C=C kötés kismértékű gyengülését okozza. A fém-alkén kölcsönhatás lényegesebb eleme a viszontkoordináció, ami az alkén π^* pályájának feltöltődését jelenti. Gyenge viszontkoordinációra képes fémek esetén (pl. Pd(II), Pt(II)) a komplexbeli alkén kötőszög és kötéstávolság értékei nagyon hasonlóak a szabad ligandum értékeihez (15. a. ábra), a szenekek lényegében sp^2 karakterűek maradnak. Ugyanakkor, erős viszontkoordináció során (pl. Pd(0), Pt(0)) a kialakult kötéssel egy ún. metallaciklopropán gyűrű jöhet létre (15. b. ábra), amelyben az eredetileg sp^2 alkén-szenek erősen sp^3 hibrid állapotúvá válnak. Ezt a C–C kötéstávolság jelentős meghosszabbodása és a H–C–H kötőszög lecsökkenése ($120^\circ \rightarrow 109,5^\circ$) is alátámasztja.

11.15. ábra - Átmenetifém-alkén komplexek határszerkezetei: Dewar-Chat-Duncanson modell (a), metallaciklopropán képződése teljes viszontkoordináció miatt (b)



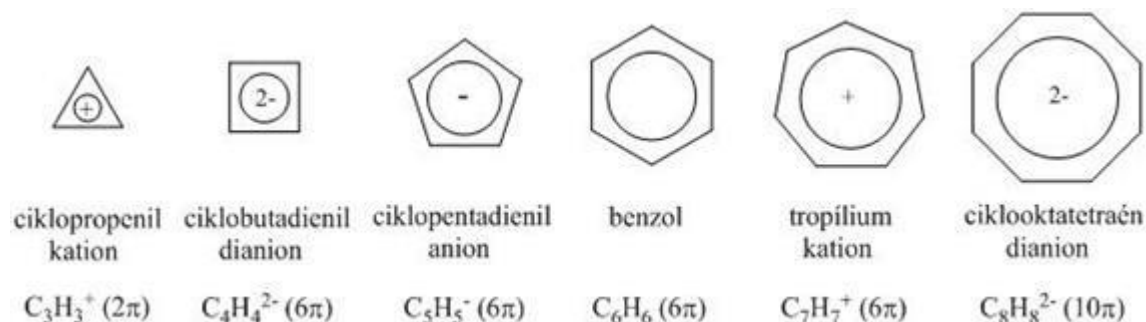
Az átmenetifém-alkén komplexek képződésének fontos következménye, hogy az megváltoztatja az alkén kémiai természetét. Amíg az egyszerű, szabad alkének elektrofilekkel reagálnak, addig a fém-mel való kötés kialakulásának következtében az alkén-komplex (a C–C lecsökkent elektronsűrűsége miatt) nukleofilekkel lesz támadható.

A diénekre (pl. butadién, 5. táblázat) jellemző, hogy a monoénektől erősebb π -akceptor tulajdonságúak, mert π^* -pályájuk kisebb energiájú. Az alkinek (pl. etin, 5. táblázat) átmenetifém komplexeinek kötésviszonyai ugyancsak nagyon hasonlóak az alkénekéhez, azzal a különbséggel, hogy ezek is erősebb π -akceptor tulajdonságúak. Ennek az az oka, hogy az sp hibridállapotú alkin C nagyobb elektronegativitása, mint sp^2 alkén C. További eltérés az alkinek változatos koordinálódási lehetősége a szén között található, egymásra merőleges két π -kötés miatt. A negatív töltésű konjugált allil ligandum monohapto (3. táblázat) és trihapto kötésmóddal is (5. táblázat) kapcsolódhat fémekhez, utóbbi esetben három egyenértékű M–C kötést létrehozva. Igen gyakori, hogy először a η^1 komplex képződik, majd ebből belső átrendeződéssel alakul ki a η^3 koordináció (lásd még a 11.7.5.2. részt).

Néhány jelentősebb gyűrűs, π -donor ligandumot ugyancsak az 5. táblázat tartalmazza. Ezen ligandumokkal is – átmenetifémekkel létrejött vegyületeikben – lényegében a nyíltláncúakkal megegyező jellegű kötésmód valósulhat meg. A nem aromás rendszerek közül a rendkívül változatos (η^2 , η^4 stb.) kötésmódra képes, semleges ciklootatetraén (COT) említhető, amely fémvegyületeiben könnyen helyettesíthető, így komplexeit a katalízisben vagy más, kis oxidációs állapotú fémet tartalmazó fémorganikus vegyületek előállításához kiindulási anyagként használják. Jelentősebbek azonban az aromás, elsősorban öt-, hat- és nyolctagú gyűrűs ligandumok fémorganikus vegyületei.

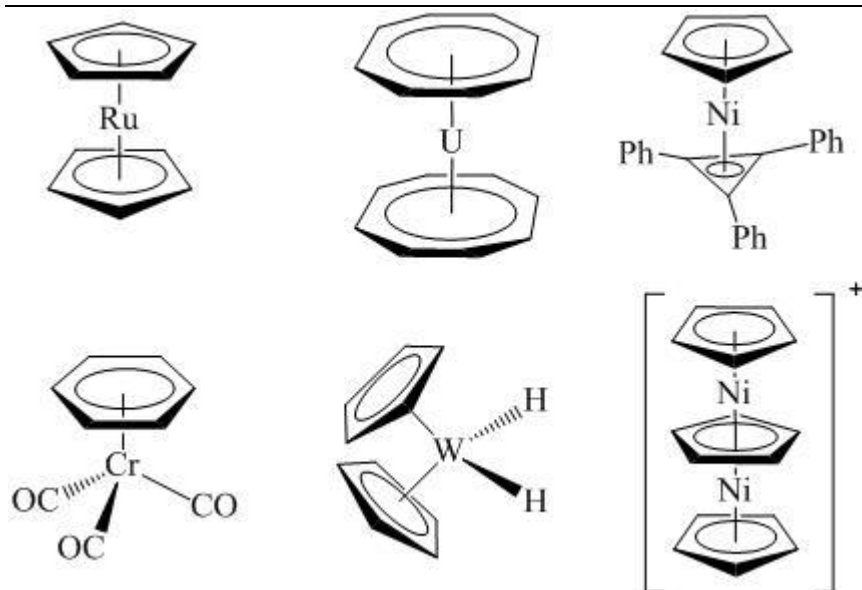
Az átmenetifémekkel vegyületeket létrehozó három – nyolctagú gyűrűs aromások szerkezete a 16. ábrán látható. Közülük a legkisebb a kételektronos ciklopropenil kation. Az aromacitásnak megfelelően a nagyobb, η^4 – η^8 kötésmódra képes ligandumok teljesen síkalkatúak, szimmetrikusak, hat vagy tíz delokalizált elektronnal.

11.16. ábra - Fémorganikus vegyületek aromás ligandumtípusai

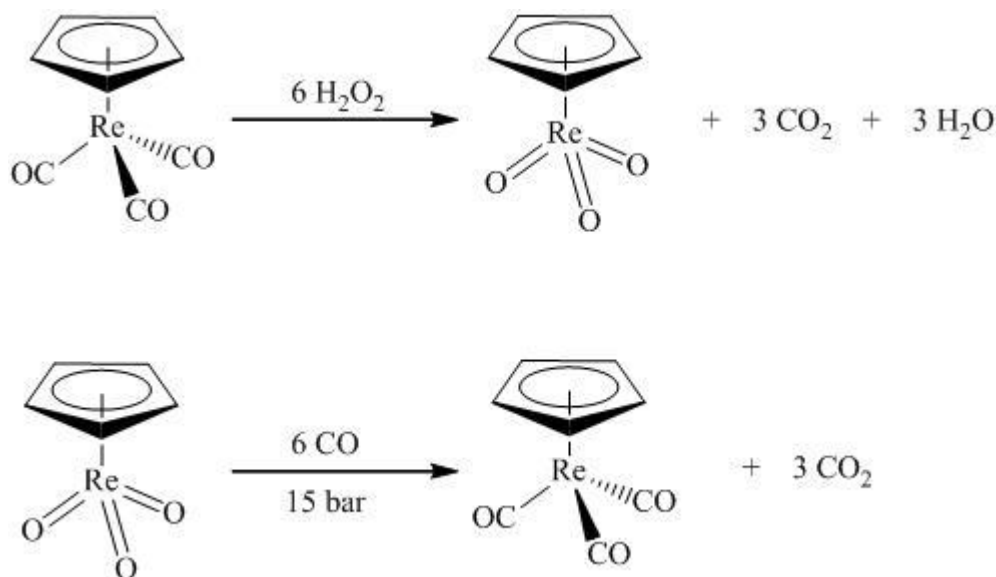


A feszült gyűrűs, kételektronos ciklopropenil kation (16. ábra) csak fenilszubsztituált származéka ($C_3Ph_3^+$) formájában képez preparálható átmenetifém komplexeket. Amíg a szabad ciklobutadién (C_4H_4) rendkívül reakcióképes, addig a fémkomplexei igen stabilak. Ennek oka, hogy a komplexekben a viszontkoordináció miatt $C_4H_4^{2-}$ összetétellel közelíthető (16. ábra) aromás jellegű ligandum alakul ki. A η^4 – η^8 kötésmódú aromás ligandumok komplexei általában szendvics, félszendvics vagy hajlított szendvics szerkezetűek; néhány esetben többretegű szendvicset is előállítottak (17. ábra). A tízelektronos ciklootatetraén dianion ($C_8H_8^{2-}$) nagyméretű fémionokkal hozhat létre metallocéneket (pl. $(\eta^8-C_8H_8)_2U$, 17. ábra). A ligandumok aromás jellegének megfelelően a fémkomplexek aromás elektrofil szubsztitúciós reakcióba is vihetők, pl. acilezhetők.

11.17. ábra - Példák szendvics, félszendvics, hajlított szendvics és többretegű szendvics típusú fémorganikus vegyületekre



A η^5 - η^7 kötés módú hatelektronos aromás ligandumok szendvics vegyületeinek összehasonlítása alapján a fém-szén kötés erőssége a $\text{Cp}^* > \text{Cp} > \text{benzol} > \text{tropilium}$ ($\text{Cp}^* = \text{pentametilciklopentadienil anion}$) sorrendben csökken, ami a ligandum donor erősségével korrelál. Az elektronszívó metilcsoportokat tartalmazó Cp^* ligandum vegyületei kitüntetett stabilitásúak. Ez a karakter a félszendvics típusú vegyületekben is megmarad, így a félszendvics szerkezetű, Cp vagy Cp^* aniont tartalmazó karbonilok, alkének, alkil-karbonilok stb. termikus és oxidatív stabilitása is megnő. Ezekben a vegyületekben a fenti aromás anionok a kémiai reakciók és a ligandumcsere során is inert (un. szemlélő; (spectator)) ligandumként viselkednek, amit az alábbi redoxi reakciók is szemléltetnek:



A fenti első reakcióban a rénius oxidációs száma +1-ről +7-re nő a hidrogén-peroxidos oxidáció során; a nyert vegyület nagyobb szén-monoxid nyomás mellett újra a kiindulási vegyületté redukálható a Cp^- ligandum bármilyen megváltozása nélkül.

6. A 18-elektronos szabály

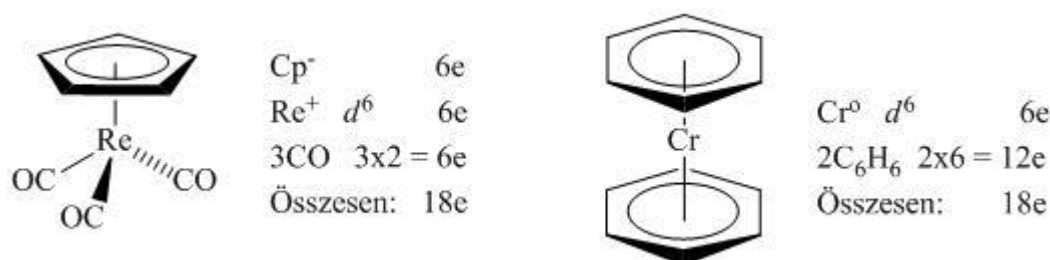
A kis oxidációs számú átmenetifém-organikus vegyületek összetételét az un. 18-elektronos szabály segítségével jósolhatjuk meg. A szabály azt mondja ki, hogy azok a vegyületek stabilisak, amelyek esetén a központi átmenetifém atom körül 18 elektron található. Ez az elektronszám a vegyértékhéjbeli s (2), p (6) és d (10) elektronpályák telítettségéből adódik. A 18-elektronos szabály az un. oktett szabály kiterjesztésének is tekinthető, ami a főcsoportbeli elemek vegyületeire vonatkozik, és arra utal, hogy a központi atom körül

maximálisan négy elektronpár tartózkodhat az s és p elektronpályákon elhelyezhető maximálisan elektronszám figyelembe vételével.

A 18-elektronos szabály alkalmazására az egyik lehetőség, hogy a központi fémhez kapcsolódó ligandumokat elektronpár donoroknak tekintjük. Ez a legtöbb esetben reális feltételezés és csak a kis polaritású E–C kötésű kovalens vegyületeknél jelent egyfajta elvonatkoztatást. A másik lehetőség, az ún. semleges ligandum módszer során, a kötést létrehozó elektronokat oda számoljuk, ahonnan származnak. A $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Fe}$ molekulában például a két Cp^- ligandum 2×6 elektronnal, míg a központi Fe^{2+} ion 6 elektronnal járul hozzá a kötésekhez, így 18 elektron található a központi fémion körül.

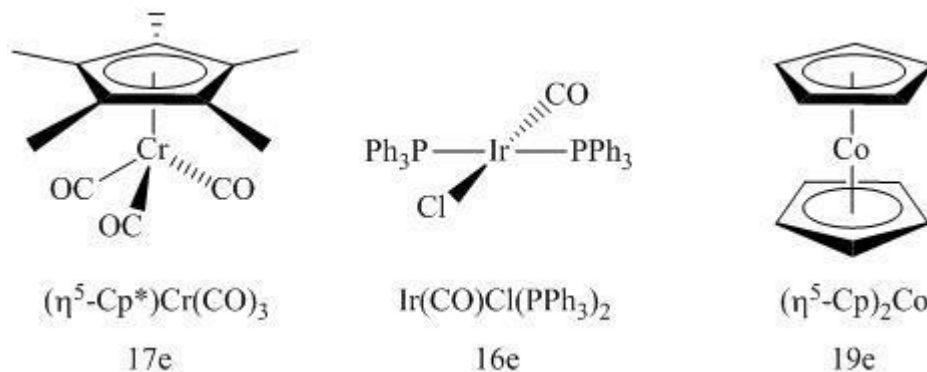
A szabály értelmezi a páratlan d elektronszámú átmenetifémet tartalmazó karbonilok dimerizációját is, amikor ligandumokkal és/vagy fém–fém kötésekkel kapcsolódnak össze a monomer egységek. A $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -ban például egy-egy Co atomra (d^9) négy kételektronos CO jut, míg a 18. elektron a Co–Co kötés révén a másik fématomról származik. Hasonló a helyzet a $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ esetén is (Mn: $d^7 + 5 \times 2 = 10$ elektron a ligandumokról + 1 elektron a másik fémről). Egyéb átmenetifém-organikus vegyületekre példák a 18. ábrán szerepelnek.

11.18. ábra - Elektronszám meghatározása fémorganikus vegyületekben



Bizonyos esetekben a fenti szabályszerűség nem teljesül, különösen a 9–10. oszlop fémjei esetén stabilis 16-elektronos, míg a 11–12. oszlop fémjei esetén 14-elektronos vegyületek is ismertek. Ahogy azt a 19. ábra mutatja, ugyancsak „szabálytalan” elektronszámú komplexek képződhetnek szterikusan zsúfolt ligandumokkal (pl. $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_3$; 17e), nagyenergiájú molekulapályák kialakulása esetén (pl. $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$; 16e) vagy nagy elektronszámú komplexekben (pl. Cp_2Co ; 19e).

11.19. ábra - Nem 18-elektronos stabil komplexek



7. Az elemorganikus vegyületek előállítási lehetőségei

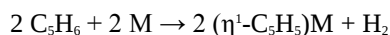
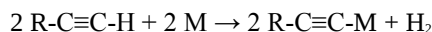
Az elemorganikus vegyületek előállítására számos általánosan használható módszer ismert; ezek mellett elsősorban az átmenetifémek szerves vegyületeinek előállítására (a sokkal változatosabb kötésmód miatt) kevésbé tipizálható, egyedi módszerek is használatosak. Az elemorganikus vegyületek képződési reakcióinak jellegzetessége a gyakran használt alkil-halogenid kiindulási anyagokban a szén–X kötés ún. „átpolarizálódása” (Umpolung), ami a reakcióban képződő $\text{E}\delta^+ \text{--} \text{C}\delta^-$ kötés és az eredeti $\text{C}\delta^- \text{--} \text{X}\delta^-$ kötés polaritásvizonyára utal.

7.1. Elemorganikus vegyületek előállítása redukív helyettesítéssel

Ezzel a reakciótípussal egy C–X, C–H vagy C–M kötést tartalmazó kiindulási anyag és egy elektropozitív fém reakciójával döntően főcsoportbeli elemorganikus vegyületek nyerhetők.

7.1.1. Fémorganikus vegyületek előállítása egy C–H sav és alkálifém reakciójával

Ez a reakciótípus a savasabbnak tekinthető szénhidrogének ($pK_s < 20$) és nehezebb alkálifémek (Na, K) kölcsönhatására korlátozódik pl.



M = Na, K

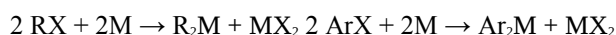
A reakciók cseppfolyós ammóniában oldott átmenetifémekkel játszódnak le a legkönnyebben. A szénhidrogének reaktivitása az sp hibridállapotú szén megnövekedett elektronegativitására (alkinek) illetve a képződő szerves anion aromás karakterére (Cp^-) vezethető vissza.

7.1.2. Elemorganikus vegyületek előállítása RX és fém reakciójával

A főcsoportbeli elemorganikus vegyületek előállításának egyik legfontosabb típusa egy elektropozitív fém és alkil- vagy aril-halogenidek közötti reakció:

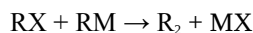


M = alkálifém

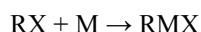


M = Ca, Sr, Ba

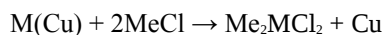
A reakció során a C–X kötés felszakításához szükséges energiát az M–X kötés képződésének energianyeresége biztosítja (X = F, CN esetén a reakció nem játszódik le). X = I esetén az R–M képződése ugyan könnyen végbemegy, de az R–M és a még át nem alakult R–X reakciójával Wurtz-reakció is lejátszódhat:



így elsősorban X = Br ritkábban Cl alkalmazása a legelőnyösebb. Többértékű fémeknél és félfémeknél vegyes alkil-halogenidek is képződhetnek, ennek legismertebb példája a Grignard-reagens előállítása:



X = Cl, Br, I M = Mg, Zn



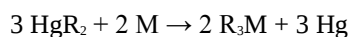
M = Si, Ge, Sn

7.1.3. Elemorganikus vegyületek előállítása fématom redukzív helyettesítésével

Ezt a reakciótípust transzmetallálásnak nevezzük. Lényege, hogy egy elektropozitív fém redoxireakcióban az elektronegatívabb fémet szerves vegyületéből kiszorítja:



M = Li, Na, K M = Be – Ba, Zn, Cd



M = Al, Ga

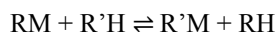
A stabil Hg–C kötésű kiindulási anyagok könnyen előállíthatók és a fenti reakciókkal igen tiszta RxM vegyületek nyerhetők, ugyanakkor a higanyorganikus vegyületek igen mérgezőek.

7.2. Elemorganikus vegyületek előállítása kicserélési reakciókkal

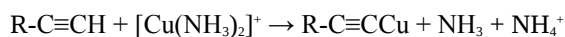
Ezen reakciók során egy elemorganikus vegyület lép reakcióba szénhidrogénnel (E–H csere), alkil- vagy arilhalogeniddel (E–X csere) illetve fém/félfém-halogeniddel (E–M csere).

7.2.1. M–C képződése M–H kicserélési reakcióval (metallálás)

A reakció során, amely sav-bázis reakciónak is felfogható, az erősebben savas karakterű szén-hidrogén kiszorítja a gyengébbet a sójából:

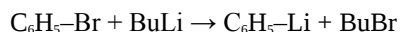


Hasonló típusú reakció játszódhat le a 11. csoport megfelelő M(I) komplexeivel is, pl.:



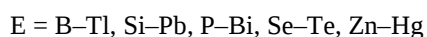
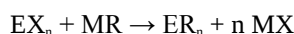
7.2.2. M–C képződése M–X kicserélési reakcióval

Ez a reakciótípus elsősorban lítiumorganikus vegyületek előállítására korlátozódik a könnyen hozzáférhető BuLi-ból:

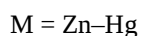
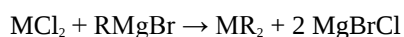


7.2.3. M–C képződése M–M' kicserélési reakcióval (metatézis)

Az R–X cserét jelentő metatézis az egyik leggyakrabban alkalmazott módszer elemorganikus vegyületek előállítására (az s-mezőbeli fémek szerves vegyületeinek a kivételével):



Metatézissel átmenetifém-organikus vegyületek is előállíthatók például:

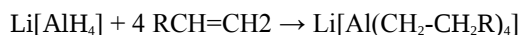
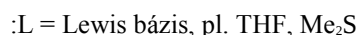
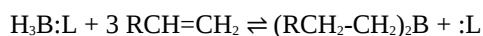


7.3. E–C kötés létesítése beékelődési reakcióval

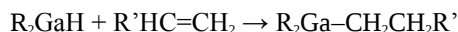
Bizonyos elemorganikus vegyületek olymódon állíthatók elő, hogy hidridekben vagy eleve E–C kötést tartalmazó reagensekben alkének illetve alkinek ékelődnek be (inzerálódnak) az E–H illetve az E–C kötések alkotó atomok közé. A szénhidrogének oldaláról a reakciók addíciónak is felfoghatók.

7.3.1. Hidridek és alkének/alkinek reakciói

Kovalens hidridek és telítetlen szénhidrogének között legkönnyebben a bór- és alumínium-hidridekkel megy végbe a reakció, amit hidroborálásnak vagy hidroaluminálásnak nevezünk:



Egyéb, p-mezőbeli hidridek (Ga, Si, Ge, Sn) már kevésbé reakcióképesek, de itt is anti-Markovnyikov-szabály szerint játszódik le a reakció:



E = Si, Ge, Sn

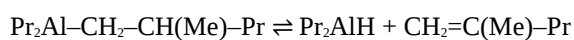
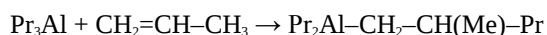
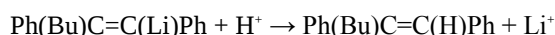
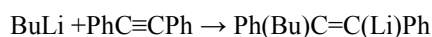
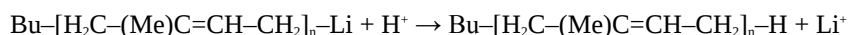
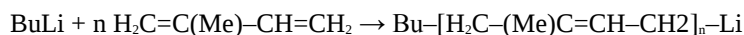
és a fenti vegyes alkil-hidridekkel aszimmetrikus alkilok nyerhetők.

Hasonló reakció átmenetifém-hidridekkel is megvalósulhat (a szén-szén kettős vagy hármas kötés beékelődni képes fém-H kötés közé), ami átmenetifém-alkilek vagy -vinilek előállítását teszi lehetővé, pl.



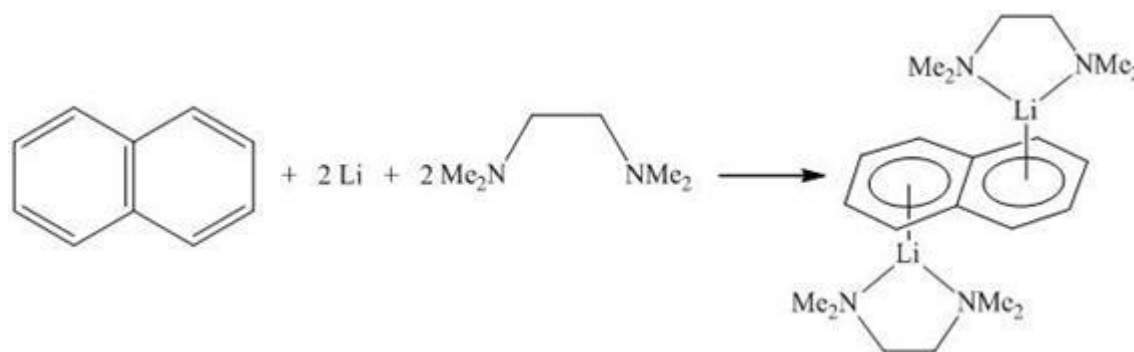
7.3.2. Elemorganikusok és alkének/alkinek reakciói

Elsősorban lítium- és alumíniumorganikus vegyületek fontos reakciótípusa a telítetlen szénhidrogénekkel való kölcsönhatás, amely gyakran szin-addícióval pl. értékes alkéneket eredményezhet:

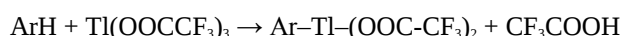


7.4. Elemorganikus vegyületek előállítása speciális reakciókkal

Alkáli fémek esetén a fématom elektronja(i) léphet(nek) kölcsönhatásba elektronakceptor aromások π elektronrendszerével, amikor is intenzív színű gyökanionok képződnek:



Talliumorganikus vegyületek speciális előállítási lehetősége a tallilezési reakció:

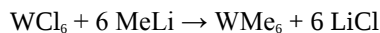


7.5. Átmenetifém-organikus vegyületek speciális előállítási lehetőségei

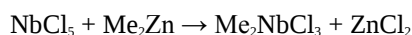
Az átmenetifémek szerves vegyületei a szerves molekuláriszettek nagyobb változatossága miatt igen sokféle reakcióval állíthatók elő, amelyek közül kiemelhető a már említett metatézis és beékelődés valamint a 11.7.5.3. pontban szereplő oxidatív addíció. Ezeken túlmenően még számos, nehezen tipizálható reakció is ismert ilyen vegyületek szintézisére.

7.5.1. Az átmenetifém nukleofil támadásával

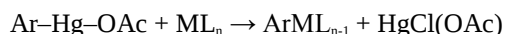
Az R^- reagenst szolgáló reakciópartnerekkel végbemenő reakciók lényegében megfelelnek a 11.7.2.3. pontban már bemutatott, $X-R$ cserét jelentő metatézisnek. Ily módon η^1 -kötésmódú alkilek, arilek, alkenilek de η^3 -allil ligandumú komplexek és η^5 -kötésmódú metallocének is előállíthatók, gyakran lítiumorganikus vagy Grignard reagenták segítségével:



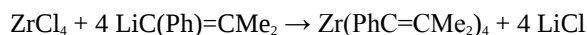
A kindulási átmenetifém-halogenid részleges alkilezéséhez gyengébb alkilezőszerek használhatók előnyösen:



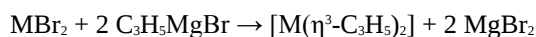
Monohapto kötésmódú arilvegyületek előállítására ugyan kiválóak a higany-arilok, de alkalmazásuk toxicitásuk miatt inkább kerülendő:



Vinil (alkenil) komplexek a fentiekhez hasonlóan preparálhatók, pl.



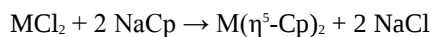
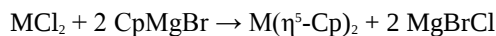
Trihapto kötésmódú bisz-allil komplexek a megfelelő Grignard vegyület alkalmazásával képződnek:



$M = Ni, Pd, Pt$

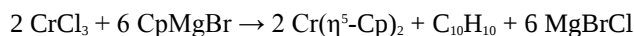
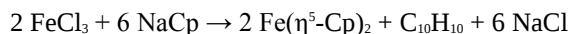
de tri- (V, Cr, Fe, Co, Rh, Ir) és tetraallil (Zr, Mo, W) vegyületek is előállíthatók analóg reakciókkal.

Metallocének szintézisére $CpMgBr$ vagy $NaCp$ is lehet a Cp^- -forrás:

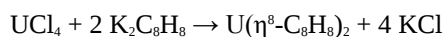


$M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$

és mindkét fenti reagens redukálószerként is viselkedhet ha a fémion oxidációs száma kettőnél nagyobb:

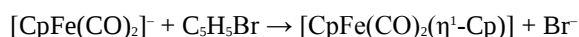
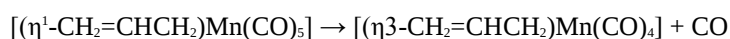
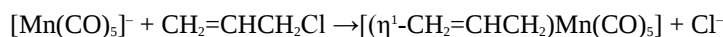
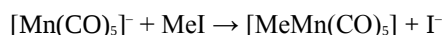


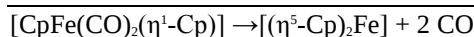
Az oktahapto kötésmódú ciklooktatetraén dianiont tartalmazó uranocén a fenti metallocénekhez hasonlóan állítható elő:



7.5.2. Az átmenetifém elektrofil támadásával

Kis oxidációs számú átmenetifémet tartalmazó kiindulási anyagokban M már kellően nukleofil lehet egy R^+ támadásához. Így például vegyes alkil- vagy allil-karbonil komplexek illetve metallocének állíthatók elő. Az utóbbi két esetben először a megfelelő monohapto, σ -kötésű allil vagy ciklopentadienil vegyületek képződnek, majd hő hatására alakulnak a stabilis tri- illetve pentahapto kötésmódú komplexekké:

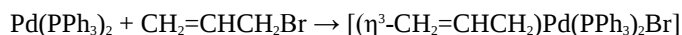
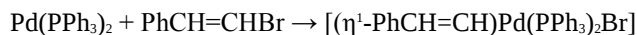
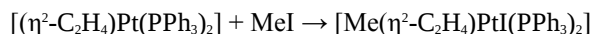




7.5.3. Oxidatív addícióval

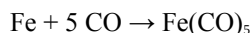
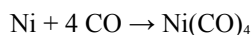
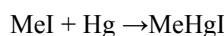
Az oxidatív addíció során egy ML_n fragmens ékelődik be egy C-X kötésbe, annak felbontásával; ami igen gyakran a fémion oxidációs számának és koordinációs számának kettővel való növekedését okozza.

Oxidatív addícióval például átmenetifém-alkilok, -arilok, -alkenilek vagy -allilek állíthatók elő:



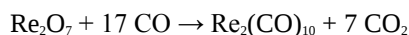
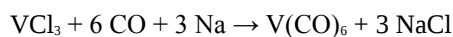
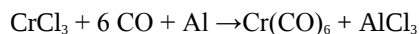
7.5.4. Direkt szintézissel

Ez a módszer egyes higanyorganikus vegyületek valamint bizonyos fém-karbonilok előállítására szolgál:

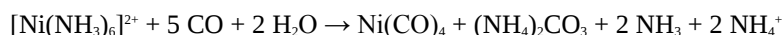


7.5.5. Fémvegyületek és ligandumok reakciójával redukálószer jelenlétében

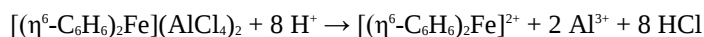
Ily módon átmenetifém-karbonilok, -alkének, η^5 -, η^6 -vegyületek preparálhatók a megfelelő vízmentes szervesetlen fémsókból alkalmas redukálószer (fém, CO) jelenlétében:



Egyes reakciók vizes közegben is lejátszódhatnak:

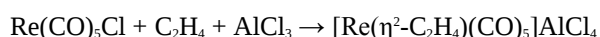


Hexahapto kötésmódú szendvics vegyületek lényegében a fenti reakciókkal analóg módon is előállíthatók, itt is csökken a fém oxidációs száma:

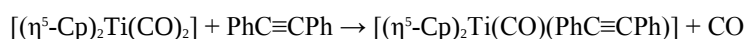


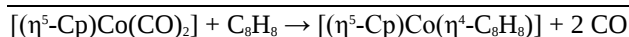
7.5.6. Helyettesítéssel

Jól távozó ligandumok szubsztitúciójával számos átmenetifém szerves vegyülettípus (alkén, alkin, ciklooktatetraén stb.) állítható elő:



(az alkén belépéséhez szükséges üres koordinációs helyet a Lewis-sav AlCl_3 mint halogenid-akceptor biztosítja az alkén számára)





8. Kérdések, feladatok

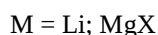
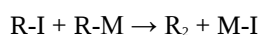
1. Definiálja az elemorganikus vegyületek fogalmát! Mi a különbség az elem- és a fémorganikus vegyületek között?
2. Sorolja fel az elemorganikus kémia fejlődésének néhány fontos mérföldkövét, felfedezését!
3. Jellemezze a főcsoportbeli és az átmenetifém szerves vegyületekbeli elem-szén kötést. Mik a legfontosabb hasonlóságok és különbségek?
4. Értelmezze a többcentrumos (pl. háromcentrumos) kötések természetét egy konkrét példán!
5. Mi a β -H-elimináció? Hogyan növelhető az átmenetifém-alkilok termikus stabilitása?
6. Jellemezze a biner karbonilokban kialakuló fém-szén kötés természetét! Miért nem képződnek ilyen típusú vegyületek főcsoportbeli fémekkel?
7. Definiálja a haptocitás fogalmát!
8. Rajzolja fel a következő vegyületek szerkezeti képletét: $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]^+$, $[(\eta^3\text{-allil})\text{Ni}(\text{CO})_3]^+$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$.
9. Mit mond ki a 18-elektronos szabály?
10. Egy komplex tapasztalati képlete: $(\text{CO})_3\text{ReCl}$. Milyen molekulaképlet és szerkezet esetén teljesülhet a komplexre a 18-elektronos szabály egyéb ligandumok belépése vagy más átalakulás nélkül?
11. Adja meg a következő komplexek esetén az elektronszámot, a fém formális oxidációs számát és a d héján levő elektronok számát: $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]$, NbMe_5 , Cp^*RhMe_4 ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$), MeReO_3 .
12. Soroljon fel nyíltlancú σ -donor, π -akceptor ligandumtípusokat!
13. Ismertesse az elemorganikus vegyületek fő előállítási lehetőségeit!
14. Mit értünk metalláláson, transzmetalláláson és metatézisen?

12. fejezet - Az elemorganikus vegyületek legfontosabb képviselői, reakciótípusaik, alkalmazási lehetőségeik, biológiai vonatkozásaik

1. Lítium- és magnéziumorganikus vegyületek és felhasználási lehetőségeik

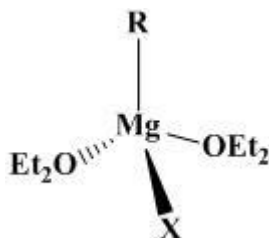
Az s^1 vegyértékelektron-szerkezetű lítium legfontosabb szerves vegyületei RLi vagy ArLi összetételűek, míg az s^2 elektronszerkezetű magnézium RMgX valamint R_2Mg vagy Ar_2Mg szöchiometriájú szerves vegyületeket hozhat létre ahol R = alifás míg Ar = aromás szénhidrogéncsoport.

A vegyületek előállításának legfontosabb módja a redukív helyettesítés (lásd 11.7.1.2. pont). Az előállításhoz a lítium esetén inert atmoszféra is és vízmentes oldószerek szükségesek; a Li esetén szénhidrogének (pl. hexán) míg az RMgX típusú vegyületekhez éterek (Et_2O , THF) használhatók előnyösen. Mindkét vegyületcsalád előállításánál – elsősorban jodidok használatakor – a képződött fémorganikus vegyület és a még jelenlevő alkil-halogenid között Wurtz típusú kapcsolat is végbemehet mellékreakcióként:



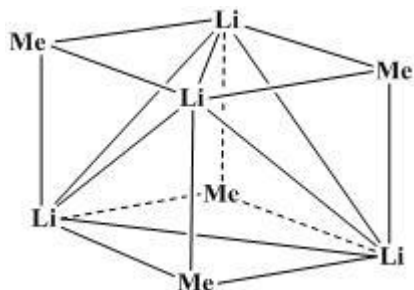
így a legmegfelelőbb kiindulási anyagok az R-Br vagy Ar-Br típusú vegyületek.

A lítium és a magnézium szerves vegyületei oktetthiányosak, így az RMgX típusú fémorganikusok az éteres oldószerekkel mint Lewis bázissal hozhatnak létre adduktot; a tetraéderez szerkezetben a fém sp^3 hidridállapotú:



Az R_2Mg és a lítiumorganikus vegyületekre pedig a többcentrumos kötések kialakulása lesz a jellemző (lásd 11.4. pont). A MeLi például tetramert hoz létre kondenzált fázisban, mely szerkezete az 1. ábrán látható.

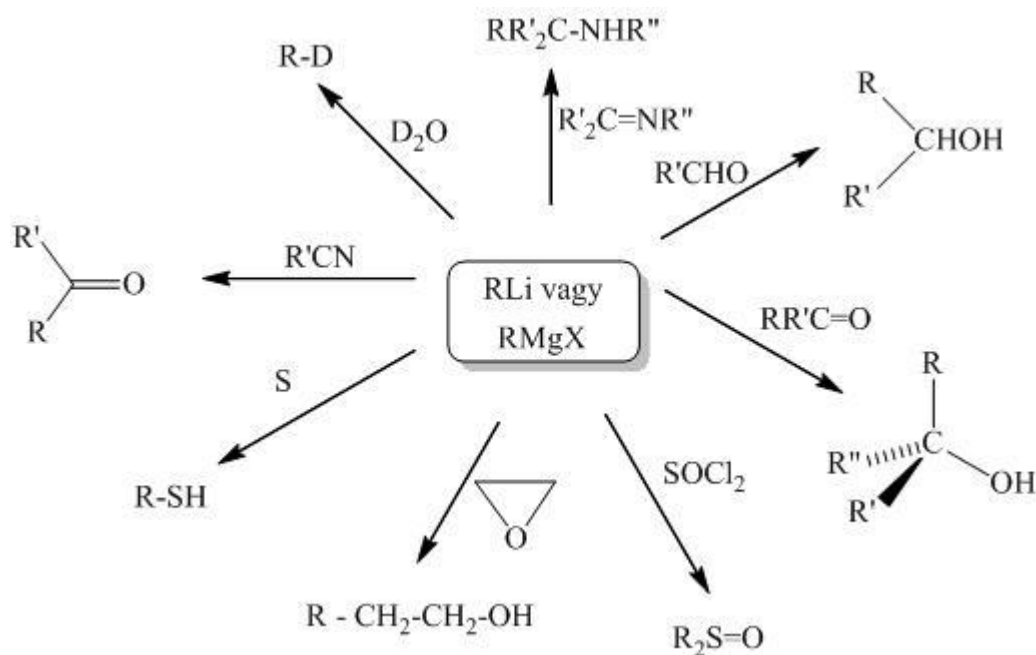
12.1. ábra - A $[\text{MeLi}]_4$ szerkezete



Ebben a szerkezetben egy kocka csúcsain felváltva metilcsoportok és lítiumatomok helyezkednek el. Minden metilcsoport elektronpárja a szomszédos három lítiummal négycentrumú kételektronos ($4c2e$) kötést létesít.

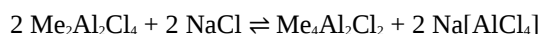
A fenti aggregációt eredményesen csökkentik ún. aktivátorok (pl. tetrametil-etilén-diamin, TMEDA) és superbázisok (pl. K-OtBu), amelyek így még reaktívabbá teszik ezeket a reagenseket. A lítiumorganikus és az RMgX típusú ún. Grignard-vegyületek igen eredményesen használhatók szerves kémiai átalakításokhoz, új vegyülettípusok előállítására. Erre néhány példát mutat be a 2. ábra.

12.2. ábra - Lítiumorganikus illetve Grignard vegyületek néhány felhasználási lehetősége



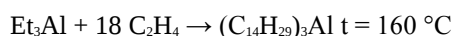
2. Alumíniumorganikus vegyületek és néhány alkalmazási lehetőségük

Az alumíniumorganikus vegyületeket a laboratóriumban leginkább metatézissel (lásd 11.7.2.3. pont), az iparban pedig az olcsó metil-klorid és fémalumínium inert atmoszférában megvalósított reakciójával állítják elő:

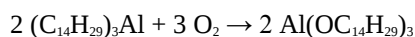


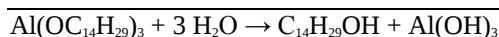
Az alumíniumorganikus vegyületek folyadékok vagy kis olvadáspontú szilárd anyagok. Az Al-C kötés jelentős polaritása miatt ($\Delta E_{\text{Al-C}} = 1,0$) ezek a vegyületek levegőn pirofórosak így az inert atmoszférára biztosítása rendkívül fontos a velük való munka közben, vagy tárolásuk során. Protonos oldószerekkel sőt CCl_4 -dal is exoterm reakcióba léphetnek, mely során éghető gázok képződnek.

A fenti kedvezőtlen tulajdonságok ellenére számos fontos ipari technológia épül alumíniumorganikus vegyületek alkalmazására. Ziegler dolgozta ki a C_{14} - C_{20} lánc hosszúságú trialkil-alumíniumok előállítását az etén szabályozott polimerizációjával:



amelyekből oxigén beékelődésével alkoholátokon keresztül hosszú szénatomláncú, páros szénatomszámú lineáris alkoholok nyerhetők:

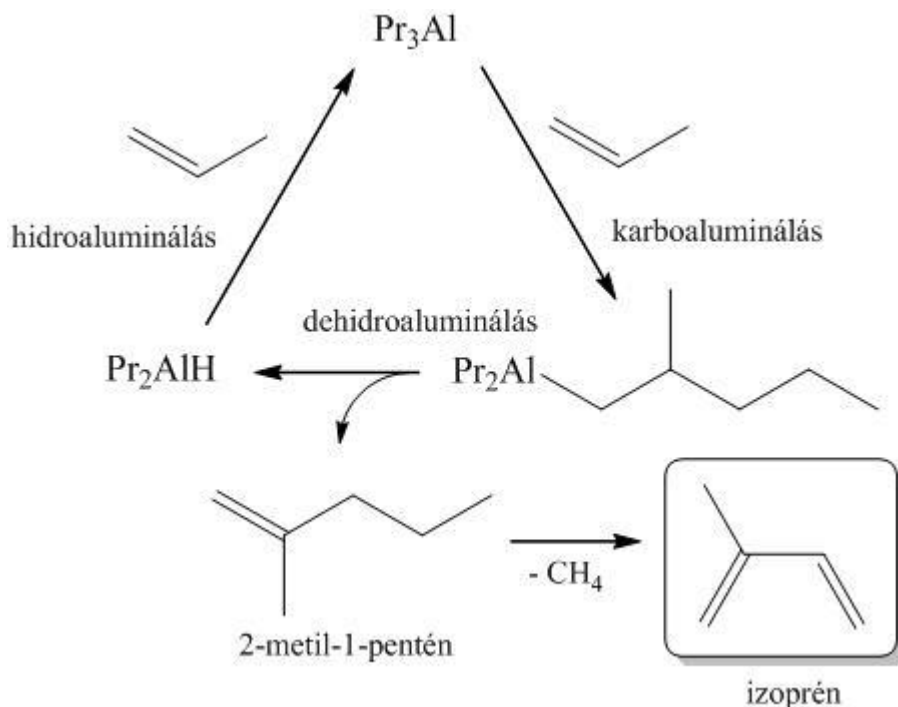




Az így nyert alkoholok előnyösen használhatók mosószerek, tenzidek gyártásánál, mert a szennyvízben a páros szénatomszámú lineáris alkoholokat a mikroorganizmusok gyorsabban képesek lebontani.

Propén és Pr_3Al reakciója során az olefin csak dimerizálódik és megfelelő reakciókörülmények mellett katalitikus ciklus szervezhető 2-metil-1-pentén előállítására, amely krakkolásával a műgumi alapanyaga, az izoprén (2-metil-butadién) nyerhető. A folyamatábrát a 3. ábra mutatja be.

12.3. ábra - A propénből történő izoprén előállítás folyamatábrája



A katalitikus ciklus nyitó lépésében a Pr_3Al és egy propén molekula ún. karboaluminálási folyamatban reagál, amikor az alkén beékelődik az egyik Al-C kötés közé. Az így képződött új alkil-származék lényegében β -H eliminációval egy ún. dehidroaluminálási lépésben Pr_2AlH és 2-metil-1-pentén képződésével bomlik. Végül a Pr_2AlH egy második propén molekulával reagál egy hidroaluminálási folyamatban, amikor is visszaalakul a kiindulási Pr_3Al . A ciklus során tehát két propénmolekulából a 2-metil-pentén képződik, amely szabályozott hőbontása eredményezi az izoprént.

3. Szilikonok előállítása és felhasználási lehetőségeik

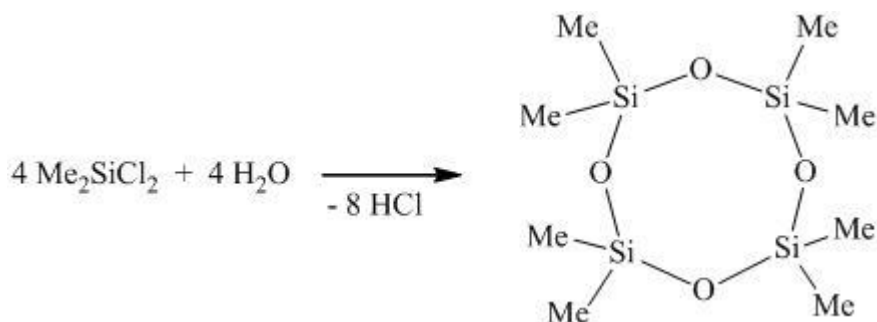
Az egyik legnagyobb volumenben előállított elemorganikus vegyületek közé tartoznak a szilikonpolimerek. A C-Si kötés kis polaritása miatt a szilíciumhoz kapcsolódó alkil- vagy arilcsoportok nem vihetők könnyen kémiai reakcióba. Az $\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($n = 1-3$) összetételű vegyes alkil/aril kloroszilánok poláris C-Cl kötése víz jelenlétében elhidrolizálható és szabályozott körülmények között lineáris vagy térhálós szerkezetű, $-\text{[SiR}_2\text{-O-SiR}_2\text{-O]}_n-$ láncú polimerek állíthatók elő. A szilikonpolimereket az $\text{R-[SiR}_2\text{-O]}_n\text{-SiR}_3$ összetételű szilikonolajok, az elágazó láncokat tartalmazó szilikongumik és a polikondenzációval kétféle monomer egységből képződő, ugyancsak térhálós szerkezetű szilikongyanták alkotják.

A szilikonpolimerek előállításának legfontosabb kiindulási anyagai az R_2SiCl_2 dialkil-diklór-szilánok, melyek gazdaságosan a Rochow eljárással nyerhetők:

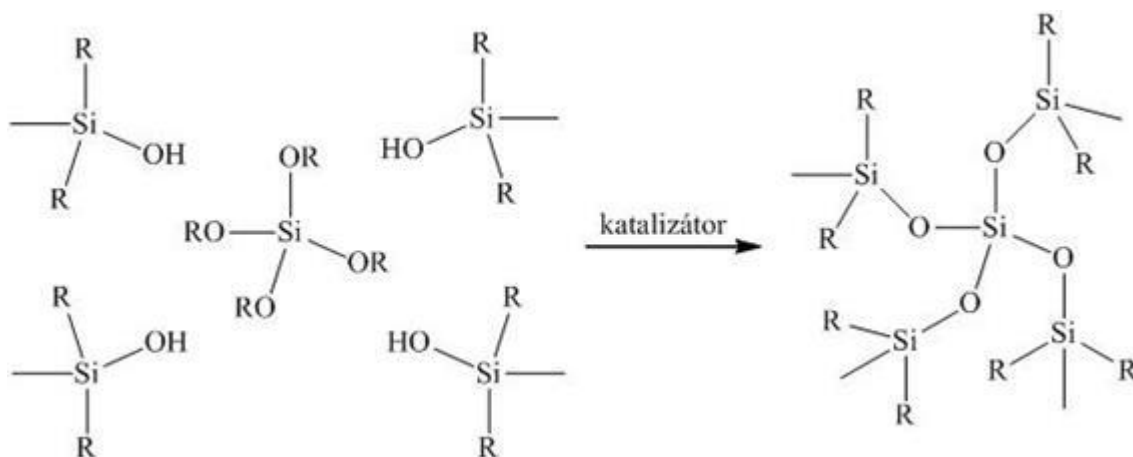


A fenti folyamat során a szilícium ötvözőanyagának megváltoztatásával a képződő alkil-klór-szilán termékek egymáshoz viszonyított aránya módosítható. A szilikonolaj és -gumi előállításához szükséges és gondosan

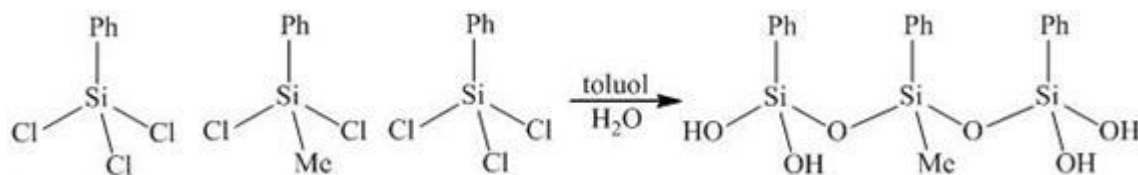
megtisztított Me_2SiCl_2 -t úgy hidrolizálják, hogy főtermékként egy gyűrűs tetramer, az oktametil-ciklotetrasziloxán, [ciklo-(Me_2SiO)₄] képződjön:



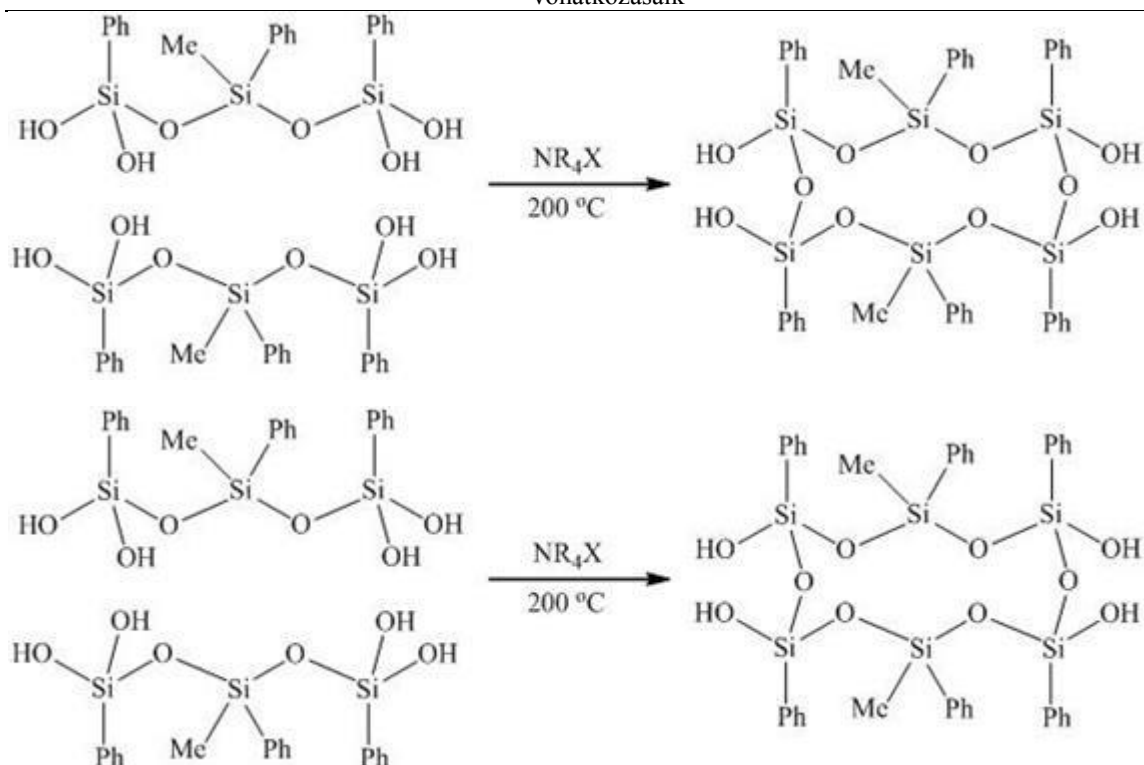
A gyűrűs intermedier, a [ciklo-(Me_2SiO)₄] vákuumdesztillációval tisztítható, majd savas polimerizációval lineáris, nagy molekulatömegű szilikonolajat állítanak elő belőle. A láncok lezárására trimetil-disziloxánt ($\text{Me}_3\text{Si-O-SiMe}_3$) alkalmaznak a polimerizáció során. A szilikonpolimer átlagos láncossza a [ciklo-(Me_2SiO)₄] és a $\text{Me}_3\text{Si-O-SiMe}_3$ molarányával szabályozható. Szilikongumi előállítására vinilcsoportokat is tartalmazó ciklikus tetramereket használnak, amelyeket szerves peroxidok segítségével térhálósítanak un. meleg vulkanizálással. Egy másik eljárás, az un. hideg vulkanizálás során a vinilcsoportot nem tartalmazó monomer egységek még szabad hidroxilcsoportjait reagáltatják tetraetoxi-szilánnal egy ónorganikus katalizátor, pl. dibutil-ón-dilaurát, $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OOC}_{11}\text{H}_{23})_2$ jelenlétében:



A szilikongyanták előállítása $\text{Ph}(\text{Me})\text{SiCl}_2$ és PhSiCl_3 toluolban végrehajtott együttes hidrolízisével történik:



A kapott terméket katalizátorként kvaterner ammóniumsókat használva térhálósítják:

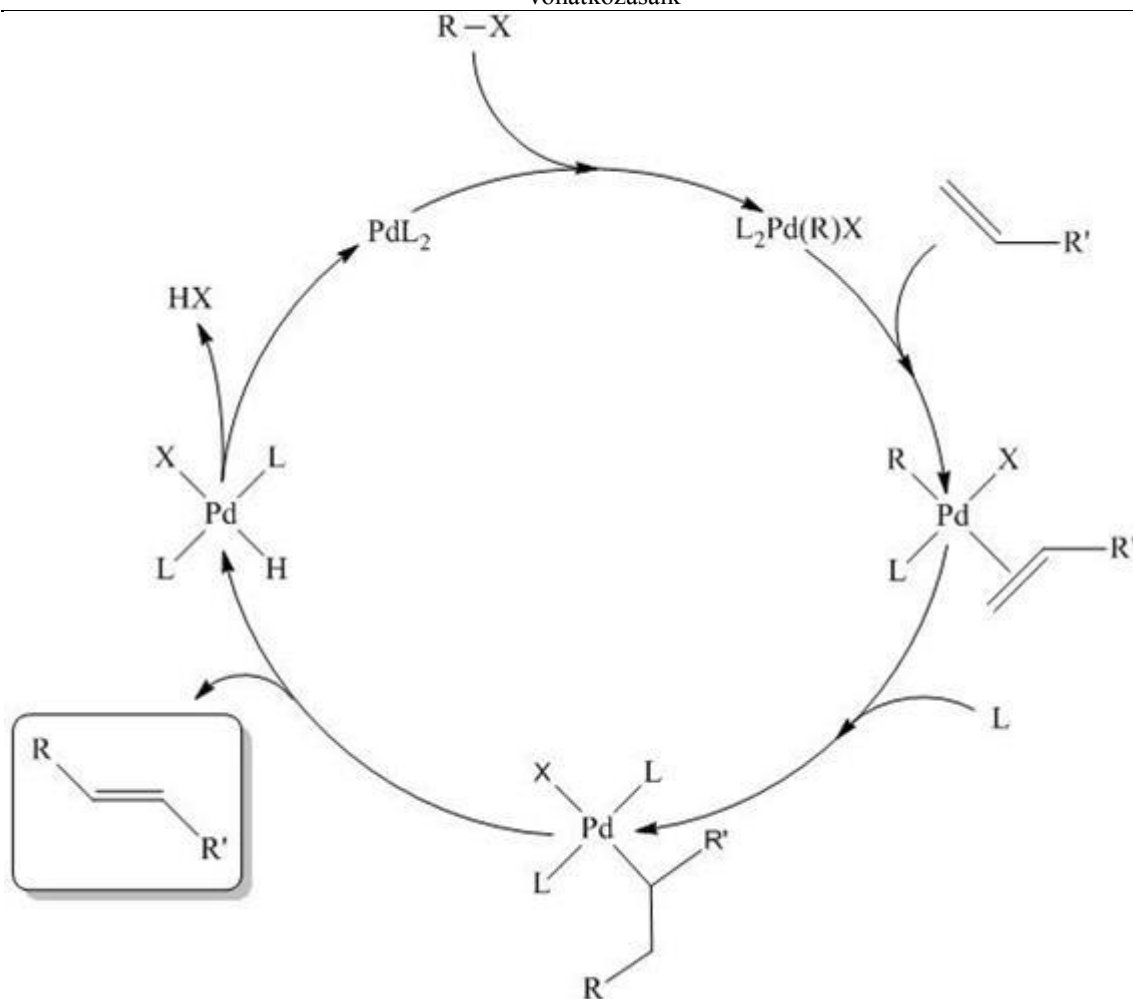


4. Kapcsolási reakciók palládium-alkil katalizátorokkal

Az M-C σ -kötésű átmenetifém-organikus vegyületek legfontosabb alkalmazását az új szén-szén kötések kialakítása jelenti, ami ún. kapcsolási reakciókkal valósítható meg. A Heck-reakcióval alkénekből alkil- vagy arilszubsztituált alkéneket lehet előállítani Pd(0) komplex katalizátorok felhasználásával. A katalitikus körfolyamatot a 4. ábra szemlélteti.

A reakció nyitó lépésében a Pd(0)-t tartalmazó PdL_2 (L pl. foszfán) komplex reagál az alkil- vagy arilcsoportot hordozó halogeniddel. Egy oxidatív addíciós lépésben az RX reaktáns szénhidrogéncsoportja és halogénatomja is beépül a fém koordinációs szférájába, amikor is Pd(II) képződik és ugyancsak kettővel nő a fém koordinációs száma is. Az így kialakuló aktív részecske lép reakcióba az alkénnel, ami először egy alkén-Pd(II) komplexet eredményez az egyik L ligandum helyettesítésével. A fémhez koordinálódott, így nukleofilekkel támadható (Umpolung, lásd 11.5.3. pont) alkén szén-szén kettős kötésének a Pd-alkil, vagy -aril kötésbe való beékelődésével egy új, reaktív alkilkomplex képződik. Az ezt követő redukatív elimináció során a szubsztituált alkén (mint termék) kihasadásával egy vegyes halogeno-hidrido Pd komplex alakul ki, amely HX kilépésével képződik vissza a kiindulási katalizátor komplexszé.

12.4. ábra - A Heck-reakció folyamatábrája

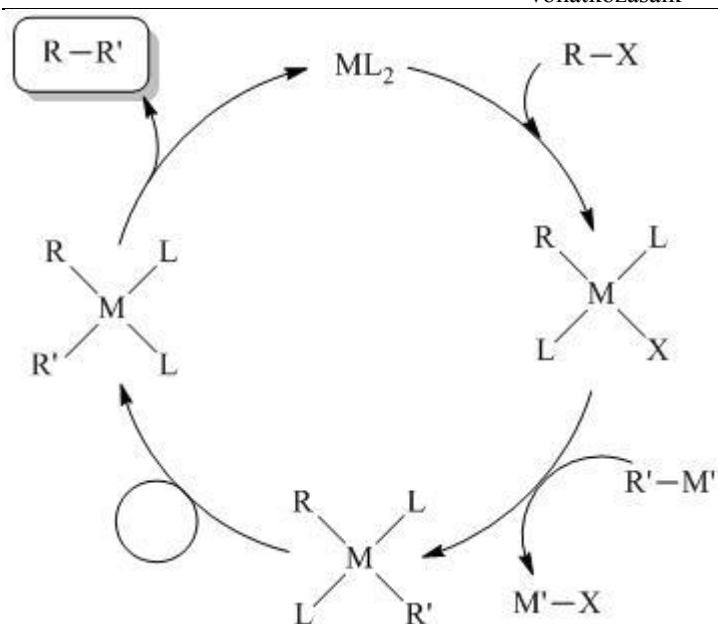


A keresztkapcsolási reakciók során (5. ábra) a kis oxidációs számú (Pd(0) vagy Ni(0)) átmenetifém tartalmazó fémkomplex katalizátor és RX reakciójával oxidatív addícióban képződő köztitermék lép transzmetallálási reakcióba egy R'-M' elemorganikus vegyülettel, amely az R-rel kapcsolni kívánt R' molekularészletet hordozza. Izomerizáció után a reakció záró lépésében a kapcsolt R-R' termék, mely az új szén-szén kötést tartalmazza, redukatív elimináció során szakad le a katalizátor egyidejű újraképződésével. A transzmetalláláshoz különböző elemorganikus vegyülettípusok használhatók, amelyeket a 1. táblázat foglal össze.

12.1. táblázat - Keresztkapcsolási reakciótípusok és transzmetalláló reagensek

Reakció	R'-M'
Stille	R'-SnR ₃
Suzuki	R'-B(OH) ₂
Negishi	R'-ZnBr
Karasch	R'-MgBr
Sonogashira	R'-Cu(I)

12.5. ábra - A keresztkapcsolási reakciók általános folyamatábrája (M = Ni(0), Pd(0); M': lásd a 4. táblázatot)

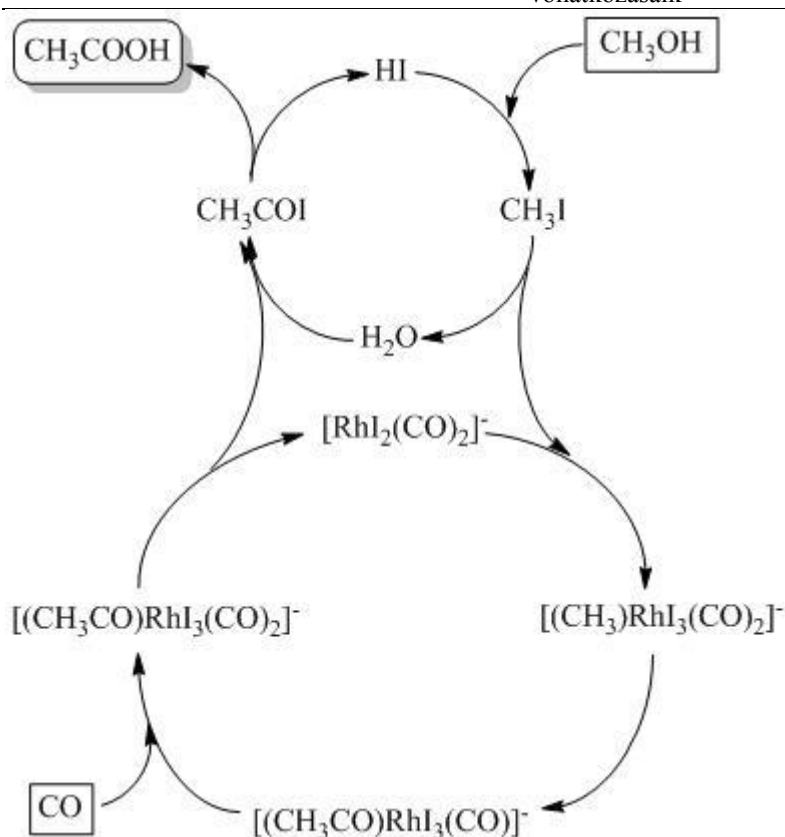


5. Átmenetifém-karbonilok

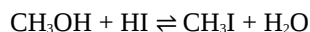
5.1. Karbonilezési reakciók: a Monsanto-féle ecetsav szintézis

A biológiai úton nyerhető ecetsav mennyisége nem fedezte az ipar igényét, ezért egyebek mellett kidolgozták a metanol karbonilezésével történő ecetsav előállítását. A folyamatot egy ródium(I) komplex, a $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$ katalizálja hidrogén-jodid jelenlétében. A katalitikus ciklust a 6. ábra mutatja be.

12.6. ábra - A Monsanto-féle esetsavelőállítás mechanizmusa



Az ecetsav előállítása során a metanol először a katalitikus mennyiségben szükséges HI-dal reagál:

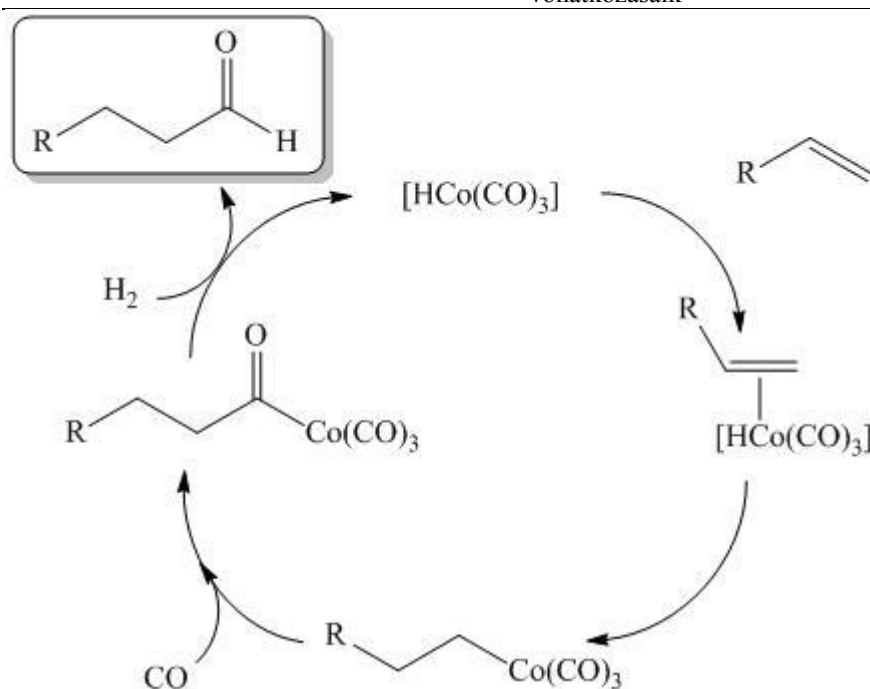


majd a képződő metil-jodid oxidatív addíciós reakcióban reagál a katalizátorral (6. ábra). A lépés során a fémion oxidációs száma és a komplexbeli koordinációs szám is kettővel nő. A folyamat következő lépésében a képződő [MeRhI₃(CO)₂]⁻ komplexben a koordinálódott egyik CO ligandum beékelődik a fém-metilszén közé, majd egy újabb CO-nak a komplexbe való belépésével párhuzamosan a nagy reaktivitású acetil-ligandumú intermedier acetil-jodid kihasadásával stabilizálódik. Ez a lépés reduktív elimináció, mely során visszaképződik a katalizátor. Az CH₃COI a reakció nyitó lépésében képződött vízzel reagálva adja az ecetsavat és visszkapjuk az ugyancsak katalitikus mennyiségben alkalmazott hidrogén-jodidot is. A fenti katalitikus karbonilezési reakcióval az ecetsav előállítása igen gazdaságos; a termék előállítási összköltségének mintegy 70 %-át a nyersanyagok ára teszi ki.

5.2. Az alkének hidroformilezése (oxoszintézis)

Az ún. oxoszintézis során alkének, CO és H₂ reakciójával eggyel nagyobb szénatomszámú aldehidek állíthatók elő Co-, Rh- vagy Pt-komplex katalizátorok jelenlétében. A katalitikusan aktív fémkomplex egy vegyes karbonil-hidrid, pl. [HCo(CO)₃], vagy [HRh(CO)₂(PPh₃)₂]. Az oxoszintézis folyamatát a 7. ábrán látható katalitikus ciklus szemlélteti.

12.7. ábra - Az alkének hidroformilezésének általános mechanizmusa

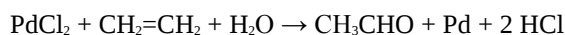


A katalitikus ciklusban először egy alkénkomplex képződik, majd a C=C kötésre addicionálódik a Co és a hidridligandum (az alkén beékelődik a Co-H kötésbe). Az így létrejött alkil-komplex szén-monoxiddal reagálva adja az acil-komplexet, amely hidrogénnel való reakciójában a termék aldehidet és a katalizátorként szereplő vegyes fém-hidridet hozza létre. A reakciót elsősorban C₄-C₁₀ aldehidek előállítására használják, de elágazó láncú, királis aldehidek jó enantioszelektivitással történő szintézise is megvalósítható a módszerrel.

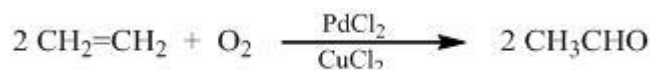
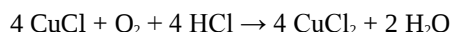
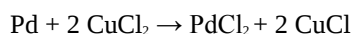
6. Átmenetifém-alkének és felhasználási lehetőségeik

6.1. Oxovegyületek előállítása Pd-alkén komplexek felhasználásával (Wacker-oxidáció)

Régóta ismert, hogy vizes PdCl₂-oldat és etén közötti redoxireakcióban acetaldehid képződik:

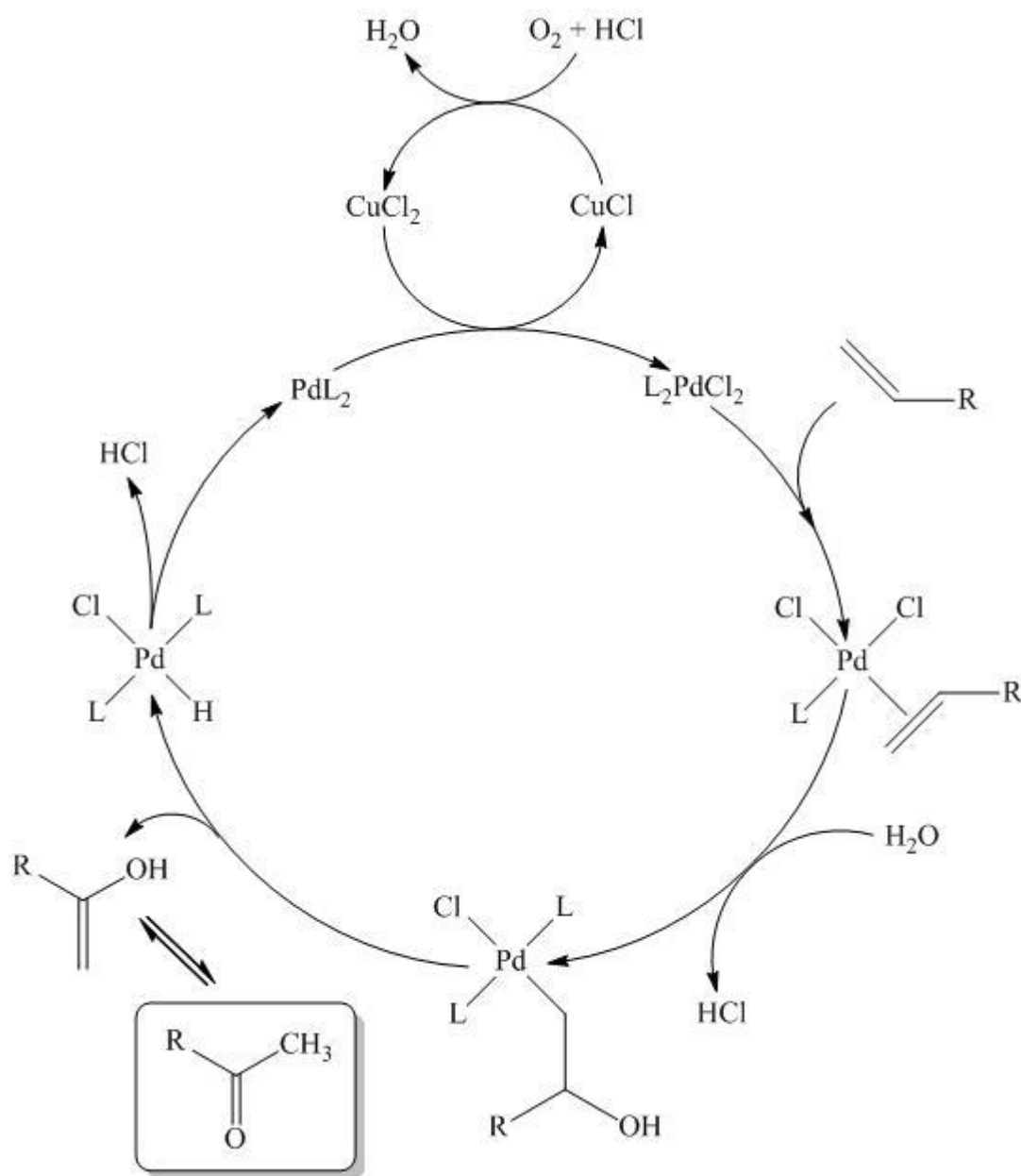


A folyamat során kiváló elemi Pd vizes CuCl₂-oldattal újra Pd(II)-vé oxidálható, míg a képződött CuCl-ot a levegő oxigénje képes ismét Cu(II)-vé alakítani, ílymódon a végbemenő folyamatok katalitikus ciklussá szervezhetők:



A Wacker folyamat során terminális alkénekből állítanak elő metil-keetonokat a 8. ábrán bemutatott körfolyamat segítségével. A katalitikus ciklus nyitó lépésében a Pd(II) komplex az alkénnel egy alkén-komplexet hoz létre, amely vízzel reagálva egy alkil-komplexszé rendeződik át olymódon, hogy a szén-szén kettőskötésre a fém illetve egy hidroxilcsoport addicionálódik, miközben HCl lép ki (a 8. ábrán L semleges ligandumot jelöl). Az alkil-komplex β-eliminációval fém-hidriddé bomlik egy enol kilépésével, mely ketonná tautomerizálva adja a metil-ke-ton végterméket. A nagy reaktivitású fém-hidrid komplex HCl kilépésével Pd(0) komplex formájában stabilizálódik, amelyet Cu(II) oxidál a kiindulási katalizátor komplexszé. A képződő CuCl a levegő oxigénjével alakítható vissza Cu(II)-vé.

12.8. ábra - A Wacker-eljárás folyamatábrája

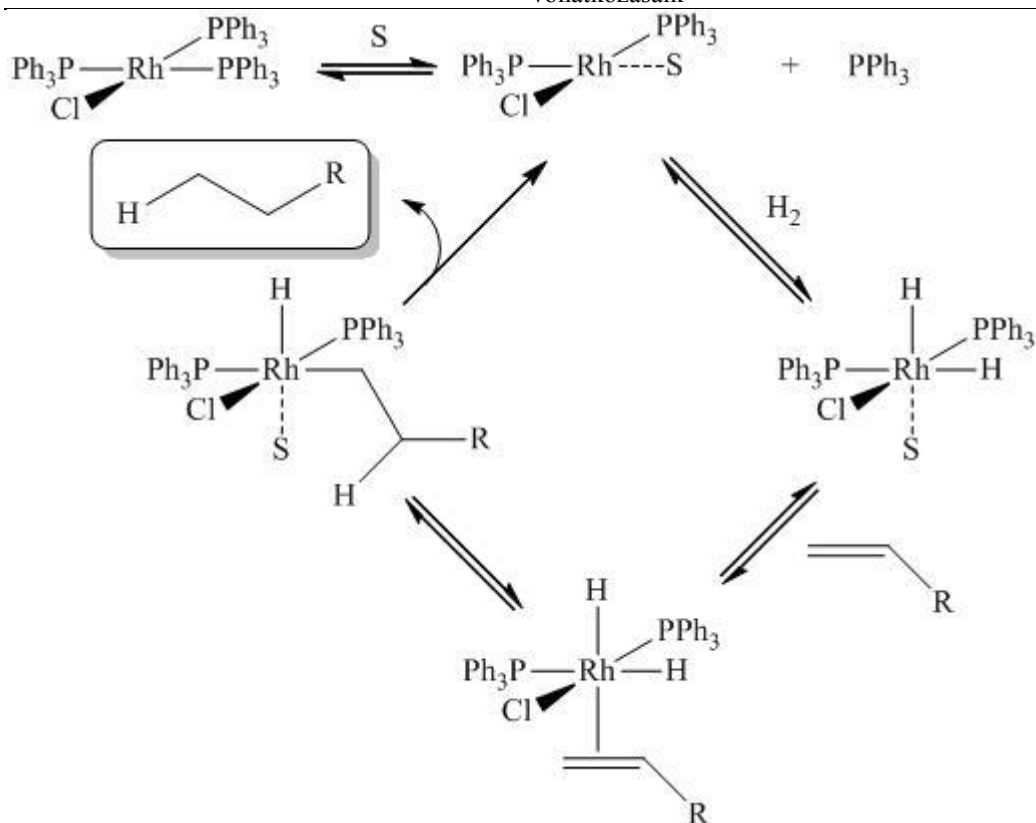


6.2. Alkének homogén fázisú hidrogénezése Wilkinson-komplexszel

A hidrogénező katalizátorok H_2 molekula aktiválásával segítik elő annak reakcióját alkének C=C kötésével, amikor is alkánok képződnek. Az átmenetifémek komplexei közül egy ródium(I) komplex, a $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ bizonyult az egyik legaktívabbnak, amit felfedezőjéről Wilkinson katalizátornak is neveznek.

A Wilkinson komplexszel megvalósított alkén hidrogénezés folyamata a 9. ábrán látható.

12.9. ábra - A Wilkinson komplexszel megvalósított alkén hidrogénezés folyamatábrája

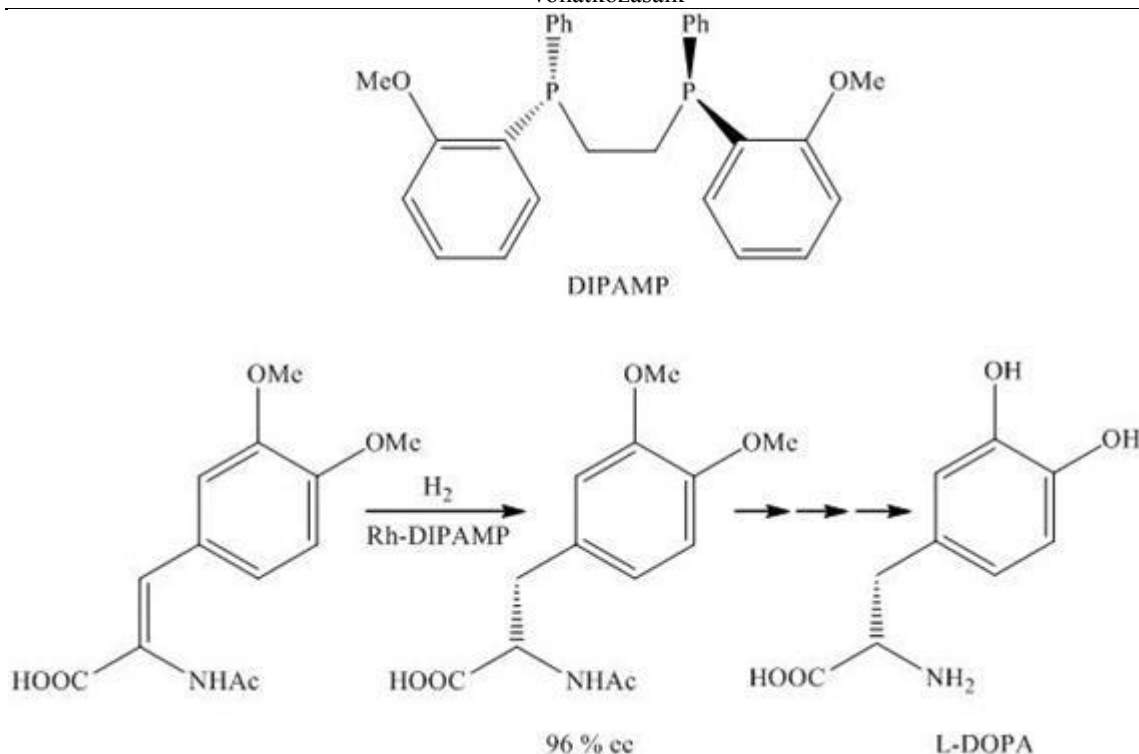


Mivel az átalakításhoz a komplexbe két hidrid és egy alkén ligandum egyidejű belépése szükséges ($4e^-$), a 16-elektronos $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ -ből egy foszfán molekula kilépésével képződik a katalitikusan aktív (gyengén kötött S oldószert tartalmazó) részecske. A $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ oxidatív addíciós reakcióban reagál előbb a molekuláris hidrogénnel majd a képződő dihidrido komplex az alkénnel. A katalitikus reakció sebességhatározó lépése az alkén beékelődése a $\text{Rh}-\text{H}$ kötésbe, amely során alkil-komplex képződik. Ezután az alkán gyors, irreverzibilis redukzív eliminációja és ezzel együtt a katalitikusan aktív részecske újraképződése történik.

A fenti komplex igen hatékony katalizátor, a hidrogénezés már 0,1 MPa nyomáson, szobahőmérsékleten is gyorsan végbemegy. Az alkének mellett az alkinek redukciója is megvalósítható, sőt a $\text{C}=\text{N}$ és $\text{C}=\text{O}$ kötések is telíthetők a katalizátor jelenlétében. Ugyanakkor a tri- és tetrasubsztituált alkének valamint az etén nem hidrogénezhető ilyen módon; utóbbi túl nagy stabilitású alkén-komplexet hoz létre a Wilkinson-vegyülettel.

A fentiek helyett C- vagy P-királis foszfán ligandumokat alkalmazva enantioszelektív hidrogénezés is megvalósítható Wilkinson-katalizátorokkal. Ennek során a $\text{C}=\text{C}$ kötés telítésekor a lehetséges enantiomerek közül gyakorlatilag csak az egyik képződik, ami – többek között – értékes gyógyszeripari termékek gazdaságos előállítását teszi lehetővé. A 10. ábrán egy ilyen királis foszfán ligandum képlete, valamint a ródium-komplexével katalizált L-DOPA prekursor előállításának sémája látható.

12.10. ábra - A királis DIPAMP foszfán ligandum szerkezeti képlete és a $\text{Rh}(\text{I})$ -DIPAMP katalizátorral megvalósított L-DOPA prekursor előállítása.

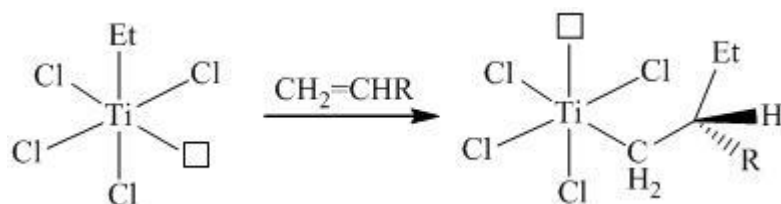


6.3. Alkének kisnyomású polimerizációja Ziegler-Natta katalizátorral

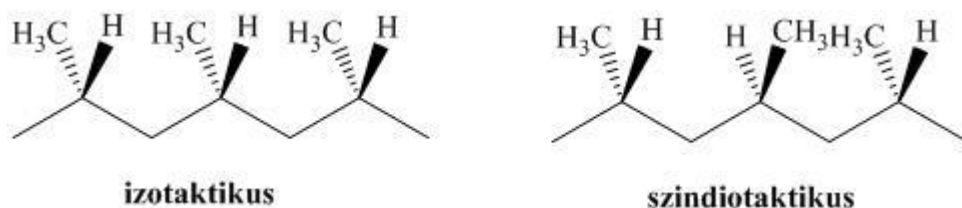
Az etén és propén korábban nagy nyomáson és hőmérsékleten végzett polimerizációját (ICI technológia) tette gazdaságosabbá az 1955-ben kidolgozott Ziegler-Natta eljárás, amely enyhe reakciókörülmények között (50-150 °C; 10 bar) teszi lehetővé a polimerek előállítását. A folyamatot elősegítő katalizátort TiCl_4 és $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ heptán végzett reakciójával lehet előállítani, amikor is a részleges redukció során egy TiCl_3 tartalmú szuszpenzió képződik:



A szuszpendált TiCl_3 felületén levő üres koordinációs helyen indul a polimerizációs folyamat; a TiCl_3 az $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ hatására először alkilálódik:



A fenti folyamat ismétlődésével gyorsan nagy molekulatömegű polimer képződik. A polimerizáció azért is kedvezményezett, mert a Ti polarizálni képes a koordinálódott alkilsoportot, így a beékelődés gyorsan végbemehet. Propén felhasználásakor sztereoreguláris (rendezett térállású) polimer képződik:



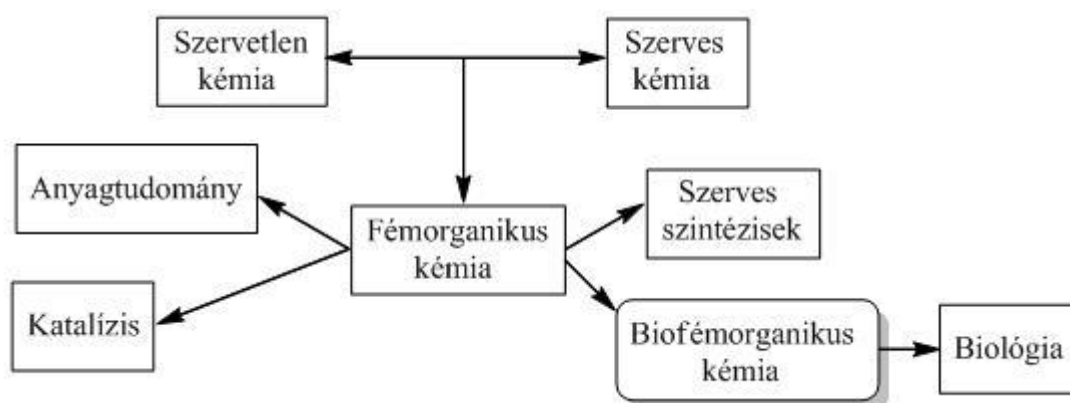
A Ziegler-Natta eljárással előállított polimerek számos egyéb előnyös tulajdonsággal is rendelkeznek: a képződő termék döntően kristályos szerkezetű, sűrűsége, keménysége, lágyulási hőmérséklete és mechanikai behatásokkal szembeni ellenállóképessége is nagyobb mint a nagy nyomáson nyert polimer megfelelő tulajdonságai.

7. Az elemorganikus vegyületek néhány biológiai vonatkozása

Noha igen gyakran az elemorganikus kémiával kapcsolatban víz- és oxigénérzékeny vegyületekre asszociálunk, a szervezetünkben is található stabilis fémorganikus vegyület, a metilkobalamin. Ez az anyag a B₁₂ vitamin egyik koenzimjének tekinthető és szerepének rövid bemutatása a 12.7.1. pontban található.

Elsősorban a fémorganikus vegyületek mind nagyobb számban való előállításával, tulajdonságaik, szerkezetük, reakcióik és felhasználási lehetőségeik tanulmányozásával egy egyre inkább jól körülhatárolt új tudományterület, a biofémorganikus kémia kialakulásának lehetünk a tanúi. A biofémorganikus kémia, amely a kémia más területeivel a 11. ábrán megadott viszonyrendszerben helyezhető el, elsősorban a biológiai jelentőségű fémorganikus vegyületek valamint a fém-szén kötést is tartalmazó bioligandum komplexek/származékok kémiájaként definiálható.

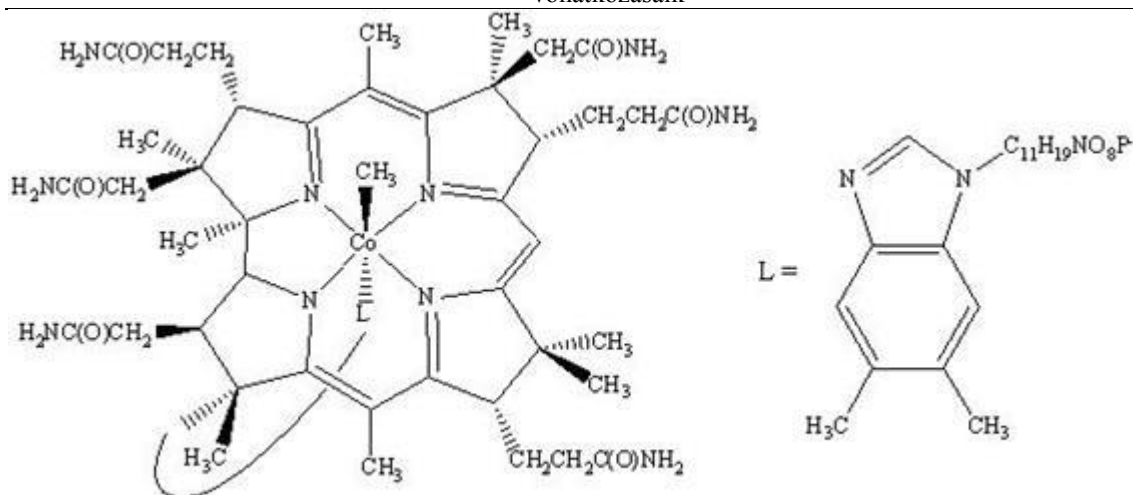
12.11. ábra - A biofémorganikus kémia kapcsolata más tudományterületekkel



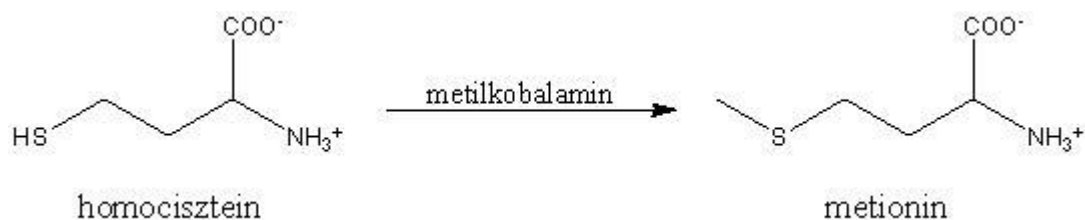
7.1. A B₁₂ vitamin és Co-C kötésű koenzimjei

A kobalt létfontosságú nyomelem, hiánya vészes vérszegénységhez és akár halálhoz is vezethet. A kobalt az ún. kobalamin nevű koenzimekben található, amelyek egyik képviselője a cianokobalamin, másnéven B₁₂ vitamin. A koenzimek fehérjékhez kötődve hozzák létre az enzimeket, amelyek azután különböző kémiai folyamatokat katalizálnak. A kobalaminok ezidáig az egyetlen olyan természetben megtalálható vegyületcsalád, amelyek kobalt-szén kötést tartalmaznak, vagyis a fémorganikus vegyületek közé tartoznak és jelenleg is a kutatás homlokterében állnak.

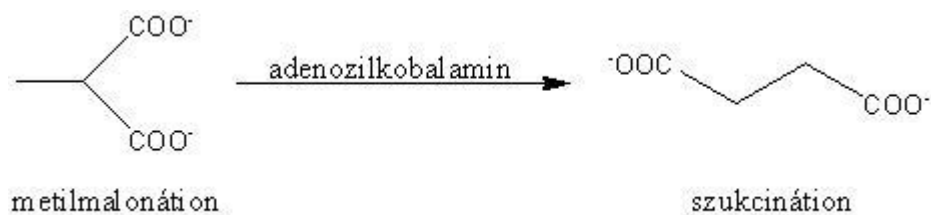
12.12. ábra - A metilkobalamin szerkezete



Valamennyi kobalamin szerkezete hasonló: az oktaéderes kobaltion egy korrinvázis tetraaza makrociklusban található és egy imidazolgyűrű továbbá egy alkilcsoport kapcsolódik még hozzá. A metilkobalamin (amelyben az alkilcsoport egy metilcsoport) szerkezete a 12. ábrán látható. A koenzim legfontosabb szerkezeti eleme a kobalt-szén kötés, mert ez a kötés hasad az enzim katalitikus ciklusa során. A kobalamin alapú enzimek két típusú átalakulást katalizálnak az alkilcsoport minőségétől függően. Ha az alkilcsoport metil, akkor az enzimek metilálási reakciókban vesznek részt; ilyen például a metionin aminosav bioszintézise:



A természetben kialakuló, erősen mérgező metil-higany kation (CH_3Hg^+) szervesetlen higany sókból való képződése is a bakteriális metilkobalaminok működésére vezethető vissza. A kobalaminok másik csoportját olyan koenzimek alkotják, amelyekben az alkilcsoport egy adenzil. Ezek szénláncok szerkezeti átrendeződését katalizálják, például szukcinátion képződését metilmalonáttól, amely folyamat a citromsav-ciklus fontos lépése:



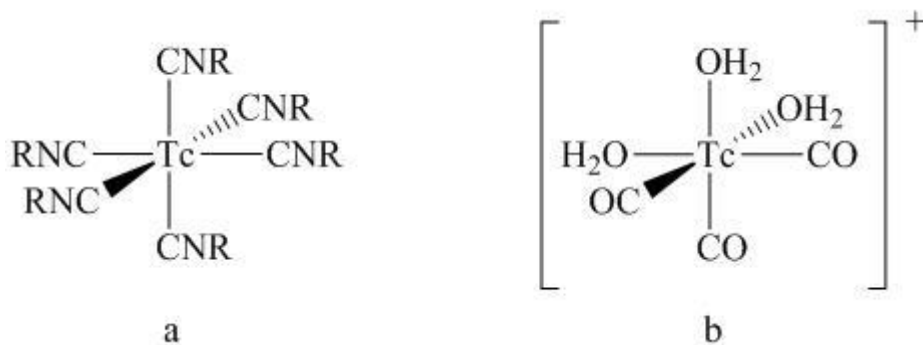
A CH_3^+ -forrásként szolgáló metilkobalaminnal ellentétben az adenzilkobalamin a kobalt-adenzil kötés homogén hasadásával iniciál reakciókat. A képződő adenzil gyök a szubsztátról egy hidrogénatomot választ le, ami a szénlánc átrendeződését eredményezi.

7.2. Kitekintés a biofémorganikus kémia néhány területére

A biológiai jelentőségű fémorganikus vegyületek egy fontos csoportját az egyes betegségek korai felismerésében vagy kezelésében alkalmazott radiofarmakonok (radioaktív izotópotot tartalmazó orvosi diagnosztikai vagy terápiás szerek) alkotják. A $^{99\text{m}}\text{Tc}$ izotóp számos komplexe alkalmas ilyen célra (13a. ábra), míg a stabil trikarbonil típusú $^{99\text{m}}\text{Tc}((\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3)^+$ kation (13b. ábra) gyakran használt kiindulási vegyület olyan bioligandumok jelzésére, amelyek szelektíven képesek kötődni például rákos sejtek specifikus

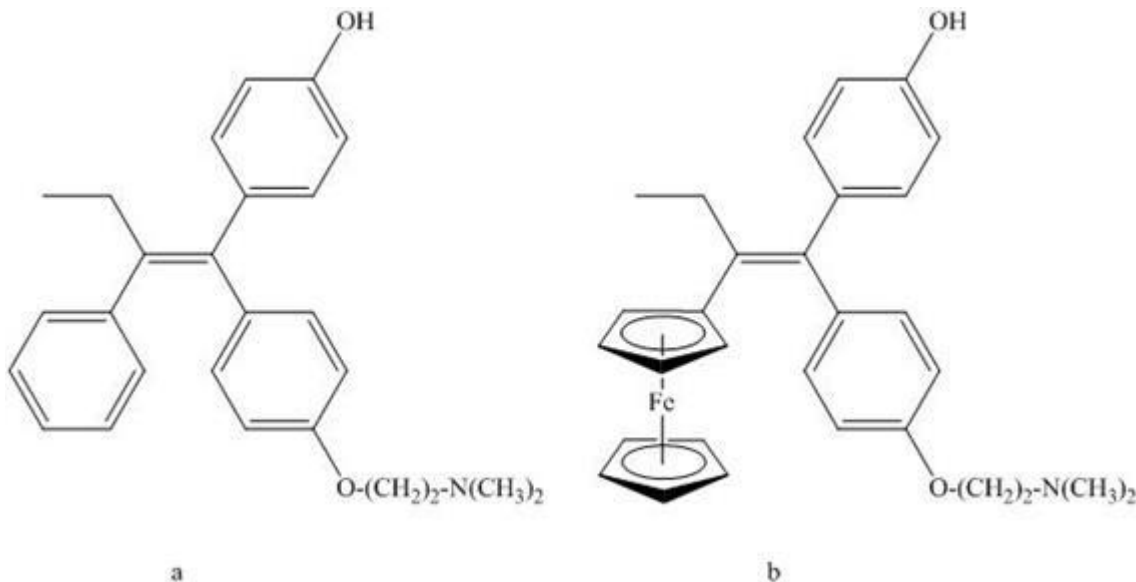
receptoraihoz és így a radioaktivitás nyomonkövetésével a kóros elváltozások már a korai stádiumban felfedezhetők.

12.13. ábra - Fémorganikus Tc komplexek: Cardiolite® (R = CH₂C(CH₃)₂OCH₃) (a) és a [Tc((CO)₃(H₂O)₃)]⁺ kation (b) szerkezete.



A fémorganikus vegyületek egy másik csoportját a potenciálisan rákellenes vegyületek alkotják. A hormon-érzékeny emlődaganat kezelésében fontos szerepe van az antiösztrogén típusú vegyületeknek, melyek kiemelkedő képviselője a tamoxifen (14a. ábra). Mivel az ilyen daganatok mintegy harmada nem reagál ilyen típusú kezelésre, míg további egyharmada rezisztenssé válik rá bizonyos idő elteltével, így intenzív kutatás folyik például a tamoxifen módosításra. A kutatások egyik ígéretes területét jelentik a ferrocénnel módosított, potenciálisan új daganatellenes szerek (14b. ábra), melyek még nem teljesen ismert hatásmechanizmus alapján ígéretesnek tűnnek rezisztens emlődaganatokkal szemben.

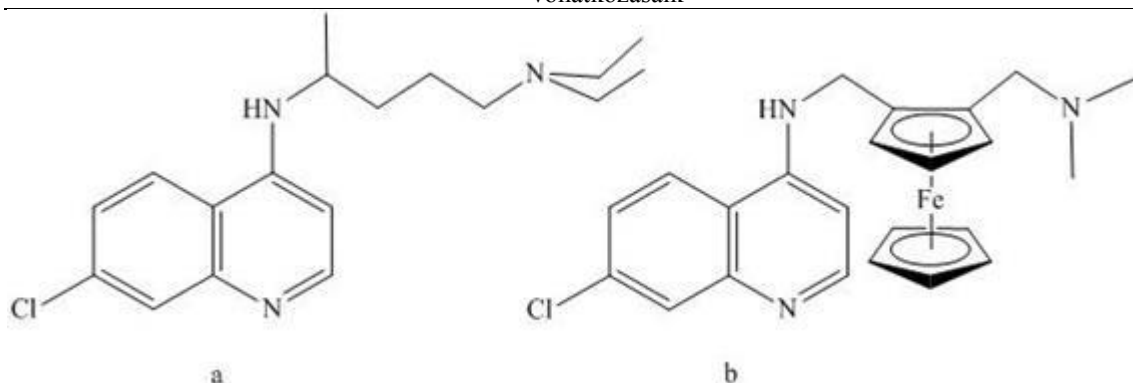
12.14. ábra - A tamoxifen (a) és ferrocén-származéka (b) szerkezeti képlete



A malária évente mintegy 1 millió ember (többségük ötévesnél fiatalabb gyermek) halálát okozza, így a malária elleni gyógyszerfejlesztés egy másik jelentős kihívás napjainkban. A kórokozó parazita rezisztenssé válása az alkalmazott gyógyszerkészítményekre, melyek közül az egyik legjelentősebb a klorokin (15a. ábra), újfajta hatásmechanizmusú molekulák kifejlesztését igényli. A fémorganikus vegyületek közül említést érdemel a ferrokin (ferroquine, 15b. ábra), amely jelenleg a klinikai kipróbálás fázisában van és aktívnak mutatkozik a malária parazitájának rezisztens változataival szemben is.

12.15. ábra - A klorokin (a) és egy ferrocén-származéka, a ferrokin (b) szerkezeti képlete

Az elemorganikus vegyületek
legfontosabb képviselői,
reakciótípusaik, alkalmazási
lehetőségeik, biológiai
vonatkozásaik

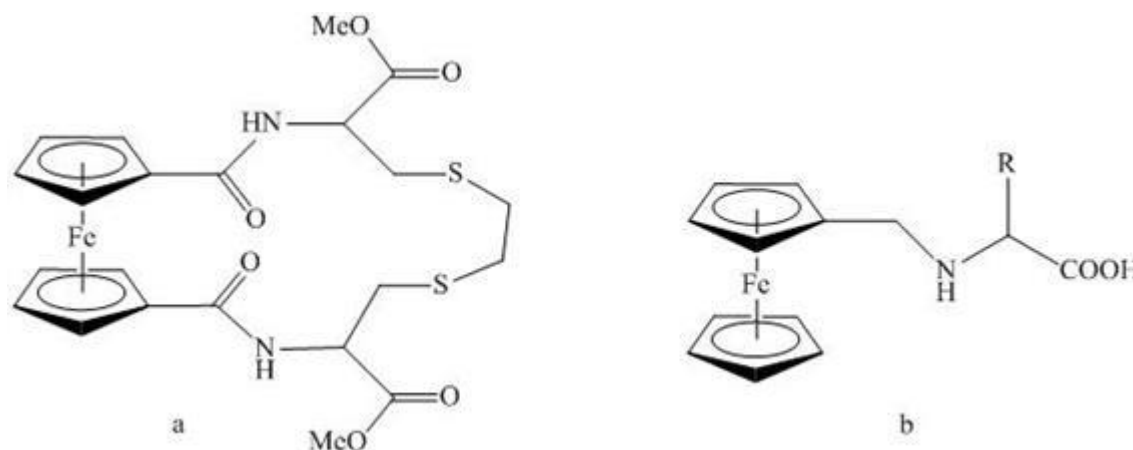


A fémorganikus vegyületek egy további igen érdekes és gyakorlati szempontból is jelentős haszonnal kecsegtető felhasználási lehetősége a különböző bioligandumok jelölése, azokkal való származékképzésük.

Az immunoassay során valamilyen szervezetbeli antigén tulajdonságú, igen kis koncentrációban jelenlevő molekula koncentrációja határozható meg oly módon, hogy a kérdéses antigén, egy specifikus antitest molekulája és egy jelzett antigén vagy jelzett antitest (un. marker) közötti kölcsönhatást vizsgáljuk. A jelzett antigén vagy antitest előállítására fémorganikus molekularészlet (például ferrocén-származék) is használható abból a célból, hogy az akár a p_M koncentrációtartományban is detektálható legyen. Detektálásra radioaktivitás mérése, enzimatis vagy elektrokémiai meghatározás, atomabszorpció, IR stb. jöhet szóba. Ily módon hormonok, gyógyszerek és antibiotikaik, dopping- vagy kábítószer határozhatók meg mennyiségileg biofolyadékokban, igen kis koncentrációban.

Peptidek fémorganikus származékainak előállításával (például ferrocén kapcsolásával peptidek N-terminusához) olyan új vegyületek kaphatók, amelyek eltérő tulajdonságokat mutathatnak az eredeti peptid (pl. hormon) biológiai funkciójához képest és így ígéretes gyógyszerjelöltek lehetnek. Más peptidkonjugátumokat (16a. ábra) bioszenzorokként használnak kisméretű szerves kationok vagy anionok szervezetbeli detektálására. Végül említést érdemel a ferrocenilmetil (Fem) védőcsoport (16b. ábra) előnyös felhasználása a peptidszintézisben, amellyel az aminosav egységek N-terminusa védhető oldatfázisú előállítás során.

12.16. ábra - Kloridion megkötésre alkalmas bioszenzor (a) és ferrocenilmetil (Fem)-védett aminosav szerkezeti képlete



8. Kérdések, feladatok

1. Hogyan állítható elő a Grignard reagens? Milyen típusú vegyületek előállításra használható?
2. Hasonlítsa össze a Li-, Mg- és Al-organikus vegyületek oxidatív és hidrolitikus stabilitását!
3. Ismertesse a propénből történő izoprénylgyártás tripropil-alumíniummal katalizált folyamatának fő lépéseit!

Az elemorganikus vegyületek
legfontosabb képviselői,
reakciótípusaik, alkalmazási
lehetőségeik, biológiai
vonatkozásaik

4. Mik azok a szilikonok? Szerkezetük alapján milyen fajtáik ismeretesek? Rajzolja fel a szilikonpolimerek gyártása kapcsán a kulcs intermedier szerkezetét!
5. Ismertesse a Heck-reakció és a Pd-alkilekkel megvalósított keresztkapcsolási reakciók főbb lépéseit!
6. Hogyan állítható elő ecetsav metanol karbonilezésével a Monsanto-eljárás során?
7. Mit nevezünk hidroformilezési reakciónak?
8. Hogyan értelmezhető az olefinek kisnyomású polimerizációja a Ziegler-Natta folyamatban?
9. Ismertesse metil-keetonok előállításának lépéseit a Wacker-oxidációval!
10. Hogyan katalizálja a Wilkinson komplex $C=C$ kötések telítését homogén fázisban?
11. Milyen típusú biokémiai folyamatot katalizálnak a kobalaminok?
12. Adjon meg néhány példát fémorganikus vegyületek biológiai alkalmazására!