

Koordinációs kémia

A kurzus részletes tematikája:

1. hét: Koordinációs kémiai alapfogalmak. Komplex, ligandum, koordinációs szám, stb.. Ligandumok sajátosságai (denticitás, nyíltláncú és makrociklusos ligandumok, donoratomok hard-soft besorolása). Fémionok sajátosságai (hard-soft karakter, p-, d- és f-mező fémei). Ajánlott irodalom.

2. hét: A komplexképződés termodinamikája. Egyensúlyi állandó (termodinamikai és sztöchiometriai). Stabilitási szorzat, lépcsőzetes állandók típusai kettő- és többkomponensű rendszerekben. Makroállandó, mikroállandó. Látszólagos állandók (K' , pM , K_D).

3. hét: Az egyensúlyi állandót befolyásoló tényezők. Statisztikai okok, belső és külső tényezők (a komponensek által determinált tényezők, oldószerhatás, ionerősség és hőmérséklet hatása).

4. hét: Kristálytér és ligandumtér elmélet. Kristálytér elmélet egy- és többelektronos rendszerekre. d-pályák felhasadása szabályos oktaéderes, megnyúlt oktaéderes és síknégyszetes kristálytérben (kristálytér felhasadás, kristálytér stabilizációs energia). Ligandumtér elmélet. Az átmenetifémek komplex vegyületeinek elektrongerjesztési spektruma.

5. hét: Fémkomplexek szerkezetvizsgálata. Spektrofotometria alapjai. A koordinálódó donoratomok hatása a komplexek fényelnyelésére. Spektrofotometria alkalmazása a komplexek egyensúlyi és szerkezeti vizsgálatában.

6. hét: pH-potenciometria. A pH-potenciometria elvi alapjai, egy pH-potenciometriás rendszer felépítése. A pH-potenciometriás titrálások kivitelezéséhez szükséges alapvető ismeretek. Kombinált üvegelektrod és tulajdonságai. A pH-potenciometria alkalmazásának korlátai.

7. hét: Relaxometria. A relaxometria alapjai, a komplexek relaxivitása. Longitudinális és transzverzális relaxáció. A relaxometria alkalmazása a komplexek egyensúlyi, kinetikai és relaxációs sajátosságainak feltérképezésében.

8. hét: Az egyensúlyi állandók számítása. PSEQUAD és HYPERQUAD programok bemutatása, az adat file-ok felépítése és szerkesztése. Az állandók számítása során felmerülő problémák bemutatása.

9. hét: Gyakorló feladatok I. Egyensúlyi állandók számítása, a korábban kiadott példafeladatok megbeszélése (protonálódási és stabilitási állandók számítása pH-potenciometriás, spektrofotometriás, ^1H -NMR spektroszkópiás és relaxometriás adatokból).

Eloszlási diagrammok szerkesztése. Eloszlási diagramok jelentősége az egyensúlyok értelmezésében. A MEDUSA program bemutatása, az adat file-ok felépítése és szerkesztése. Az eloszlási diagrammok alkalmazása a reakciók tervezésében.

10. hét: Egyensúlyi adatbázisok. A NIST és az SC-Database programok bemutatása. Adatkeresési lehetőségek.

NMR spektroszkópia a koordinációs kémiában. A mágneses rezonancia jelensége. Az NMR spektrumokból nyerhető elsődleges információk és alkalmazásai a koordinációs kémiában. Egyensúlyi állandók meghatározása NMR technikákkal. 1- és 2-dimenziós technikák és azok alkalmazásai. Dinamikus folyamatok fémkomplexek NMR spektrumaiban.

11. hét: Az ^{17}O -NMR és NMRD alkalmazása a komplexek vízcseresebességének meghatározásában. Alapfogalmak. A mérés bemutatása. Az adatok kiértékelése.

Fémkomplexek ESR spektroszkópiája. Az ESR spektroszkópia alapja, az ESR készülék felépítése. Az ESR spektrumokból nyerhető információk: g és A tenzorok és azok hőmérséklet függése. Izotróp és anizotróp paraméterek. A réz(II)-, mangán(II)- és nikkel(III)-komplexek ESR spektruma. A geometria és hatása az ESR paraméterekre. 2 dimenziós ESR technikák és alkalmazásuk a koordinációs kémiában.

12. hét: Elektrokémiai és egyéb szerkezetvizsgáló módszerek. Ciklikus voltammetria (CV) és alkalmazása a koordinációs kémiában. Nagy polarizációsebességű ciklikus voltammetria. Protein-film elektrokémia és csatolt technikái. Cirkuláris dikroizmus, Mössbauer spektroszkópia, tömegspektrometria és egykristály röntgendiffrakció alkalmazásai fémkomplexek szerkezetének meghatározása során.

Gyakorló feladatok II. NMR és ESR spektrumok kiértékelése.

13. hét: Elméleti kémiai módszerek alkalmazása a koordinációs kémiában. A sűrűségfukcionál-elmélet alapja és alkalmazása a koordinációs kémiában. Fémkomplexek szerkezete. Relativisztikus effektusok közelítő számítása: effektív törzspotenciálok módszerek. Termodinamikai számítások: koordinációs izomerek relatív energiái. Átmenetifémek komplexeinek abszorpció és ESR spektrum számítása.

Gyakorló feladatok III. A Gaussian szoftver bemutatása. Az adatfile felépítése, geometria optimálás, ECP alkalmazása. Frekvencia számítás. TD-DFT számítások és az eredményfile-ból nyerhető legfontosabb információk. Abszorpciós spektrum generálása.

14. hét: Gyakorló feladatok IV. Az ORCA szoftver alkalmazása ESR paraméterek számítására. Az adatfile felépítése, hiperfinom csatolási állandók számítása. Többmagvú fémkomplexek mágneses tulajdonságainak számítása. ^{17}O hiperfinom csatolási állandó számítása.

Az átmenetifém komplexek szubsztitúciós és redoxi reakciói. Labilis és inert komplexek. Ligandumszubsztitúciós reakciók kinetikája. Az Eigen-Wilkins mechanizmus alapjai. A cserereakció sebességét befolyásoló tényezők. Belső- és külsősférás redoxi reakciók.