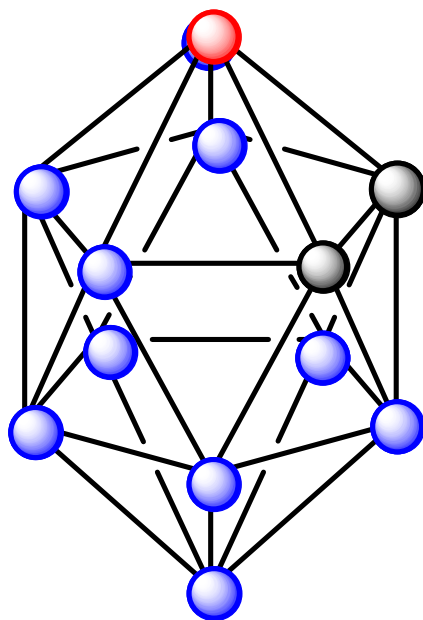


Szerkezeti kémia



TANTÁRGYI ADATLAP
és tantárgyi követelmények
2008.

Tantárgycím: Szerkezeti kémia

2.	Tantárgy kódja	Szemeszter	Követelmény	Kredit	Nyelv	Modul/szakirány
	kv1n1en4/1	ötödik	kollokvium	2+0	magyar	

3. A tantárgyfelelős személy és tanszék:

dr. Csámpai Antal egyetemi docens, Szervetlen Kémiai Tanszék

4. A tantárgy előadói:

Név:	Beosztás:	Tanszék	Előadások száma (előadott anyagrészt)
dr. Csámpai Antal	egyetemi docens	Szervetlen Kémiai	9(8-II, 8-III)
Dr. Sohár Pál	Prof. emeritus	Szervetlen Kémiai	2(8-I/6,7)
dr. Tarczay György	egyetemi adjunktus	Szervetlen Kémiai	3 (8-I/1-5, 8-10)

5. A tantárgy az alábbi témakörök ismeretére épít:

A tárgy az általános kémia, szervetlen kémia 1 és 2, szerves kémia 1 és 2, valamint az elméleti kémia tárgyak tananyagának ismeretét erős előfeltételként követeli meg. Csoportelméleti alapfogalmak szükségesek az anyag biztos elsajátításához.

6. Kötelező/ajánlott előtanulmányi rend:

A fémorganikus kémia párhuzamos hallgatása kötelező.

7. A tantárgy célkitűzése:

Az előadás elsődleges célja összetettebb szerkezetű szervetlen vegyületek, elsősorban átmenetifém komplexek, fém-fém kötések tartalmazó homo- és heteroatomos klaszterek, borán, karborán és metallokarborán klaszterek térszerkezetének és elektronszerkezetének tárgyalása kvalitatív MO leírással. Az elektron- és térszerkezet alapján mágneses- és spektroszkópiai tulajdonságaik, valamint reakciókészségük (ligandumcsere folyamatokban, külső- és hídligandumon keresztül lejátszódó belsősférás elektrontranszfer reakciókban) közötti alapvető összefüggések megismertetése. A borán-, karborán- és metallokarborán klaszterek szerkezete és egymásba történő lehetséges átalakításaik közötti kapcsolat bemutatása az izolobalitás elve alapján. Az előadás tárgyalja a legfontosabb nagyműszeres szerkezetfelderítési módszerek leglemibb elméleti alapjait és a spektrumokat meghatározó szerkezeti paramétereket, hangsúlyt fektetve az egyes technikák alkalmazási lehetőségeire és

korlátaira. Ezek mellett betekintést nyújt olyan gyakorlati szempontból (katalízis, biokémia) fontos területekre is, mint pl. egyes fémkomplexek dihidrogén-, dioxigén- és dinitrogén komplexeinek a kémiája.

8. A tantárgy részletes tematikája:

I. Alapvető molekulaszervezeti elvek és a molekulaszervezet felderítése:

1. A VSEPR elmélet alapelvei, ezek alkalmazásának bemutatása néhány jellemző példán.
2. Konstitúciós-és sztereoizoméria a fémkomplexek körében. Koordinációs izoméria, kapcsolódási izoméria, optikai izoméria, diasztereomerek (cisz-transz izomerek, fac-mer izomerek, topomerek)
3. Mikrohullámú spektroszkópia, nyerhető információk, a módszer korlátai.
4. Rezgési spektroszkópiai módszerek (IR, Raman): mérések elve, kiválasztási szabályok, molekulaszimmetriai megfontolások, karakterisztikus csoportfrekvenciák, instabil molekulák és intermedierek mérése mátrixizolációs technikával.
5. Elektronspektroszkópiai módszerek (UV-VIS, UPS), molekulapályák energiájáról és a gerjesztett molekulákról kapható információk. Kiválasztási szabályok.
6. Mágneses magrezonancia (NMR) spektroszkópia: alapjelenség, mérés elve, a spektrumok szerkezetét megszabó paraméterek, kémiai eltolódás, homo- és heteronukleáris csatolások, molekulaszervezet a spektrumok alapján.
7. Molekuladinamikai jelenségek (kötés körüli gátolt rotáció, Berry féle pszeudorotáció AX_5 típusú szerkezetek esetén, fluxionalitás) vizsgálata dinamikus NMR segítségével.
8. Elektronspinrezonancia (ESR) spektroszkópia, gyökök vizsgálata, spinsűrűség, elektrondelokalizáció kísérleti meghatározása.
9. Tömegspektrometria, ionizációs módszerek, jellemző fragmentációs folyamatok.
10. Difrakciós mérések: röntgen- elektron- és neutrondiffrakció, az egyes módszerek alkalmazhatósága.

II. Koordinációs vegyületek szerkezete, reaktivitása

1. A koordinációs kötés modellezése a Lewis féle sav-bázis kölcsönhatásokkal, „valence bond” (VB) módszerrel (irányított kötések, d^2sp^3 , ill sp^3d^2 hibridizáció), valamint kristálytér elmélettel oktaéderes fémkomplexekben. A d-pályák felhasadása.
2. A σ és π kötések kvalitatív molekulapálya (MO) leírása oktaéderes fémkomplexekben. A ligandumok pályáiból képzett szimmetriapályák és a megfelelő fém-pályák között létrejövő átfedések. A ligandumok és az átmenetifém kationok spektrokémiai sora,

nagyspinszámú és kisspinszámú oktaédes komplexek.

3. Jahn-Teller torzulás és mágneses tulajdonságok a pályák betöltöttségének a függvényében, példák bemutatása.
4. A koordinációs kötés modellezése „valence bond” (VB) módszerrel (irányított kötések, sp^3 hibridizáció), valamint kristálytér elmélettel tetraédes fémkomplexekben. A d-pályák kismértékű felhasadásának, és ezzel együtt a nagyspinszámú tetraédes komplexek megjelenésének az indoklása.
5. A σ kötések kvalitatív molekulapálya (MO) leírása tetraédes fémkomplexekben, a különböző szimmetriájú σ és π pályák energetikai sorrendjének a bemutatása a bonyolult pályakombinációk részletezése nélkül.
6. A σ és π kötések kvalitatív molekulapálya (MO) leírása tetragonális planáris fémkomplexekben. A ligandumok pályáiból képzett szimmetriapályák és a megfelelő fém-pályák között létrejövő átfedések.
7. Jahn-Teller torzulás a négyligandumos fémkomplexek körében. A tetragonális planáris szerkezet megjelenése. A mágneses spektroszkópiai tulajdonságok változása a térszerkezet függvényében, a topomer $NiBr_2(PR_3)_2$ komplexek összehasonlító tárgyalása.
8. Ligandumok típusai donoratomok száma és jellege szerint, a komplexek termodinamikai stabilitása, a kelát-effektus.
9. „A” hard-hard” (fémionok a-osztályának komplexeiben) és „soft-soft” (fémionok b-osztályának komplexeiben) kölcsönhatások értelmezése az MO elmélet tükrében. Az Irving-Williams sorrend.
10. A komplexek kinetikai tulajdonságai, labilis és inert komplexek. A Jahn-Teller effektus szerepe ligandumcserés reakciókban.
11. Elektronátviteli reakciók, külső- és belsőszférás redox folyamatok. Egyelektron-transzfer. Mechanizmus, a reakciók sebességét befolyásoló szerkezeti tényezők, különös tekintettel a hídligandum szerepére. Az elektrontarnszfer lépés átmeneti állapotának kvalitatív MO modellezése háromcentrumos kötésrendszerrel. A Creutz-Taube kation. Példák.
12. Kételektron-transzfer hídligandumon keresztül. Pt(II)-katalizált klorid ligandumcsere az inert $Pt^{IV}Cl_6^{2-}$ komplexekben. Az elektrontranszfer lépés átmeneti állapotának kvalitatív MO modellezése háromcentrumos kötésrendszerrel.
13. A „transz-hatás” és szerepe sztereoselektív ligandumcserés reakciókban. Néhány

példa a négyligandumos Pt(II) komplexek köréből.

14. Tetragonális planáris komplexek önszerveződése, egydimenziós vezetők kialakulása π - π kölcsönhatás révén.
15. Oxigénszállító komplexek (példák kobalt-, irídium- és platina-komplexekre). Az O_2 mint η^1 és η^2 ligandum. A komplexek képződése, stabilitása és reaktivitása a szerkezetek függvényében.
16. Dihidrogén- és dihidrido komplexek., a kötések leírása kvalitatív MO módszerrel. Előállítási lehetőségek. Fém-hidrogén- és hidrogén-hidrogén kötések analízise IR-, 1H -NMR- és diffrakciós módszerekkel.
17. Dinitrogén komplexek. A dinitrogén, mint terminális ligandum, ill.hídligandum. A kötések leírása kvalitatív MO módszerrel. Előállítási lehetőségek. Fém-nitrogén- és nitrogén-nitrogén kötések analízise IR-, ^{15}N NMR- és diffrakciós módszerekkel
18. Nitrozil komplexek, a kötések leírása kvalitatív MO módszerrel, lineáris és hajlított szerkezetek kialakulása. Fém-nitrogén- és nitrogén-oxigén kötések analízise IR-, ^{15}N NMR- és diffrakciós módszerekkel.
19. Fém-fém egyszeres és többszörös (kétszeres-, háromszoros- és négyszeres) kötések tartalmazó kétmagvú komplexek. Kötésrendszerük leírása kvalitatív MO módszerrel. Néhány jellemző példa bemutatása, előállítás, reakciókészség.

III. Klaszterek szerkezete, stabilitása és reaktivitása

1. Klaszterek általános jellemzése, csoportosítása. Lokalizált kétcentrumos kémiai kötésekkel leírható klaszterek, valamint elektronhiányos, 2-elektron-több centrumos kötésekkel leírható nem borán klaszterek. Példák.
2. Magasabb bóratomszámú borán klaszterek térszerkezete a „Polyhedral Skeleton Electron Pair Theory” (PSEPT) elmélet alapján, Wade szabályok. A $B_6H_6^{2-}$ anion szerkezetének leírása. A $B_{10}H_{14}$ nido dekaborán néhány reakciójának az értelmezése a szerkezet alapján.
3. Karboránok, metallokarboránok, elektronszámolási szabályok, az izolobalitás elve, ebből következő szintetikus lehetőségek.
4. Borán-, karborán- és metallokarborán klaszterek szerkezeti megfontolásokon alapuló kémiai bővítése és lebontása. Az 1,2- $C_2B_{10}H_{12}$ dikarborán és a $Na_2C_2B_9H_{11}$ nidoszármazék néhány reakciójának értelmezése a szerkezetük alapján. Poliéderez klaszterek izomerizációja a DSD mechanizmus szerint.
5. Boránok és karboránok szerkezetvizsgálata (1H -, ^{13}C - és ^{11}B -NMR spektroszkópia).

Vizsgatételek:

1. VSEPR elmélet, konstitúciós és sztereoizoméria a fémkomplexek körében.
2. Mikrohullámú-, IR- és Raman spektroszkópia
3. Elektron-spektroszkópiai módszerek, tömegspektrometria.
4. Mágneses magrezonancia (NMR) spektroszkópia
5. Dinamikus NMR és alkalmazásai, molekuladinamikai jelenségek.
6. Elektronspinrezonancia (ESR) spektroszkópia és diffrakciós módszerek
7. Átmenetifém komplexek csoportosítása a fém-ligandum kötés jellege, ligandumok és koordinációs szám szerint. Stabilitásuk kvantitatív jellemzése, kelát effektus.
8. Nagy- és kisspinszámú oktaéderes komplexek: koordinációs kötés és mágneses tulajdonságok, a ligandumok és kationok spektrokémiai sora.
9. Tetraéderes tetragonális planáris komplexek: koordinációs kötés és mágneses tulajdonságok.
10. A komplexek kinetikai tulajdonságai, a ligandumcserés reakciókban, a Jahn-Teller torzulás.
11. Egy- és kételektron-transzfer folyamatok, külső- és belsőszférás reakciók.
12. Fém-fém egyszeres és többszörös kötésű vegyületek.
13. Transz-hatás, sztereoselektív ligandumcsere reakciók és intermolekuláris kölcsönhatások a tetragonális planáris komplexek körében
14. Dioxid- és nitrozil komplexek.
15. Dihidrogén- és dihidrido komplexek, dinitrogén komplexek.
16. Klaszterek általános jellemzése, lokalizált kétcentrumos kötésekkel leírható klaszterek és elektronhiányos nem borán klaszterek.
17. Magasabb bóratomszámú boránok, PSEPT elmélet, Wade szabályok.
18. Izolobalitás elve, borán-, karborán- és metallokarborán klaszterek: szerkezet, kémiai bővítés és lebontás.

9. A tantárgy oktatásának módja:

Előadás

10. Követelmények

- a. A szorgalmi időszakban: Az előadás anyagának követése. Az előadások legalább 90%-ának látogatása kötelező.
- b. A vizsgaidőszakban: Sikeresen teljesíteni kell az írásbeli kollokviumot.

11. Pótlási lehetőségek

szóbeli utóvizsga

12. Konzultációs lehetőségek

Az előadókkal megbeszélés szerint

13. Jegyzet, tankönyv, felhasználható irodalom:

Ajánlott irodalom:

Greenwood, Earnshaw: Az elemek kémiája (Nemzeti Tankönyvkiadó, 1999.)

F. Cotton, G. Wilkinson: Advanced Inorganic Chemistry (John Wiley & Sons, 1992.)

Bodor E., Papp S.: Szervetlen Kémia (Tankönyvkiadó, 1983.)

Shriver, Atkins, Langford: Inorganic Chemistry, 2nd Ed. Oxford, University Press, Oxford, 1994.

Csákvári Béla és Pongor Gábor, Az átmenetifémek és fémorganikus vegyületek sztereokémiája (A kémia újabb eredményei 1998, Akadémiai Kiadó)

14. A tantárgy elvégzéséhez szükséges tanulmányi munka:

Az előadási anyag követése és a vizsgára felkészülés.