



**Országos Tudományos Diákköri
Konferencia
2013**



**Szamárium(III)ion és vízoldható, anionos porfirin
reakciójának kinetikai vizsgálata**

Készítette: Kiss Melitta Patrícia, Vegyész MSc, I. évfolyam

Témavezető: Dr. Valicsek Zsolt egyetemi adjunktus és

Dr. Horváth Ottó intézetvezető egyetemi tanár

Pannon Egyetem, Veszprém

Mérnöki Kar, Kémia Intézet

Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszék

Tartalomjegyzék

1. Kivonat.....	2
2. Bevezetés.....	4
2.1. A porfirin és a metalloporfirinek	4
2.2. A fém-porfirinek képződési kinetikája	10
2.3. Lantanoidák és lantanoida(III)-porfirinek.....	12
3. Célkitűzés, kísérleti eszközök, módszerek.....	16
3.1. Előzmények és célkitűzések	16
3.2. Kísérleti körülmények, felhasznált anyagok.....	17
3.3. Spektrofotometria és színeképelemzés	18
3.4. A porfirin komplexek képződésének kinetikája	21
4. A monoporfirin komplex képződése	25
4.1. A fémion koncentrációjának változtatása	28
4.2. Az ionerősség-szabályzó ionok koncentrációjának hatása	34
4.3. A hőmérséklet változtatása	38
5. A biszporfirin komplex képződése.....	41
5.1. A fémion koncentrációjának változtatása	43
5.2. Az ionerősség-szabályzó ionok koncentrációjának hatása	46
5.3. A hőmérséklet változtatása és a perifériás koordináció.....	48
6. Összefoglalás.....	54
7. Irodalomjegyzék.....	56
8. Függelék.....	59

1. Kivonat

A porfirin komplexek széles körben tanulmányozott vegyületek. Ezek között is kiemelt figyelmet érdemelnek a síkon kívüli (out-of-plane=OOP vagy sitting-atop=SAT) komplexek, ugyanis ha a fémion sugara 75-90 pm érték körül van, valamint nem hajlamos oktaéderez vagy síknégyzetes elrendeződésre, nem fér bele a porfirin koordinációs üregébe, hanem annak síkja felett helyezkedik el, és kupolásan torzítja azt. Így erősebben kötődik az egyik átló mentén elhelyezkedő két nitrogénatomhoz, míg a másik átló mentiek a felület ellentétes oldalán támadhatóbbá válnak az sp^3 hibridizációs jellegük felerősödése miatt, így bonyolultabb szendvicsszerkezetek kialakulására van lehetőség. Ezen kívül a SAT komplexek termodinamikai stabilitása és kinetikai inertsége kisebb, mint a normál metalloporfirineké, ezért utóbbiak katalitikus előállítására is alkalmasak lehetnek.

A lantanoida(III) fémionok sugara 86-103 pm között változik, az általam vizsgált szamárium(III)ioné 6-os koordinációs számnál 95,8 pm (8-asnál 107,9 pm). Így ezek a fémionok a ligandum koordinációs üregére „ülnek”, ezáltal alkalmasak a SAT porfirin komplexek tulajdonságainak vizsgálatára.

Munkám során a szamárium(III)ionnak és egy vízzoldható, anionos porfirinnek a reakcióját vizsgáltam spektrofotometriásan, a látható fény tartományában követve. Vizes oldatban a kemény lantanoida(III)ionok beépülése a négyfogú, N-donor porfirin ligandum koordinációs üregébe az oldószermolekulák erős koordinációja miatt is lassú és összetett folyamat. Háromféle ionerősség-szabályzó iont használtam: acetátot, kloridot és perklorátot, melyek különböző koordinációs képességgel rendelkeznek. Az acetátió axiálisan, a fémionhoz erősen kötődve gátolta egy további porfirin megkötődését, így kizárólag monoporfirin komplex keletkezett. Klorid-koncentrációtól függően biszporfirin is kialakult, de csak kisebb koncentráció-értékeknél. Az egyáltalán nem koordinálódó perklorátió mellett biszporfirin komplex képződött.

Vizsgáltam az ionerősségnek és a hőmérsékletnek a hatását is a reakcióra, s megállapítottam, hogy a fémion és a porfirin asszociációja is szerepel a sebesség-meghatározó lépések között. Emellett azt tapasztaltam, hogy kisebb hőmérsékleten a szamárium(III)ion nem a porfirin üregéhez koordinálódott, hanem az oldalláncon levő szulfonáto-csoportokhoz. Tehát a hőmérséklettel befolyásolható, melyik koordinációs helyre épüljön be a fémion.

A szamárium(III)ionok oligomerek formájában vannak jelen az oldatban, és a porfirin komplex képződéséhez ezen oligomerek elődisszociációjára is szükség van.

Az egyensúly teljes leírására a ZITA nevű kinetikai program használatával tudtam sebességi állandókat számolni.

Kulcsszavak: síkon kívüli komplex, lantanoida(III)ionok, oligomerizáció, farok-farok kapcsolat, spektrofotometria

Abstract

Porphyrin complexes are widely studied compounds. Among those, the out-of-plane (OOP) or sitting-atop (SAT) complexes deserve a special attention because if the radius of the metal center exceeds the critical value of about 75-90 pm and it does not prefer the square planar coordination; it does not fit into the cavity of the ligand, rather, it is located above the plane of the pyrrolic nitrogens, resulting in a dome distortion. Hence, it is bound stronger to two diagonally located nitrogen atoms, while the other two nitrogen atoms become more accessible from the other side of the ligand due to the increase of their sp^3 hybridization character; therefore, more complicated sandwich structures can be formed. Furthermore, the thermodynamic stability and kinetic inertness of SAT complexes are lower than those of normal (in-plane) metalloporphyrins, consequently, they can be utilized for catalytic production of the latter ones.

The radii of lanthanide(III) ions are between 86 and 103 pm; that of the studied samarium(III) ion is 95.8 pm at coordination number 6 (107.9 pm at coordination number 8). Hence, these metal ions “sit on the top” of the macrocycle’s coordination cavity, accordingly, they are appropriate in the investigation of the characteristic features of SAT complexes.

During my research work, I studied the reaction between the samarium(III) ion and a water-soluble, anionic porphyrin spectrophotometrically, in the range of the visible light. In aqueous solution, the insertion of the hard lanthanide(III) ions into the coordination cavity of the tetradentate, N-donor porphyrin ligand is a slow and complicated process originating partly from the strong bond of the solvent molecules to the metal ions. Three types of ionic-strength- adjusting anions were used: acetate, chloride, and perchlorate; which possess different coordination abilities. The strong, axial coordination of acetate to the metal center hindered the connection of further porphyrins, thus, only monoporphyrin complex could be formed. Depending of the concentration of chloride, only at low values of $[Cl^-]$, also bisporphyrin took shape. In the presence of the non-coordinated perchlorate, bisporphyrin was formed.

The effect of ionic strength and temperature on this reaction were investigated too. On the basis of the results, I could declare that also the association of the metal ion and the porphyrin are involved in the rate-determining steps. Moreover, at lower temperature, the samarium(III) ion did not coordinate to the cavity, rather to the peripheral sulfonato groups of porphyrin; consequently, the coordination position of the metal ion can be influenced by the temperature.

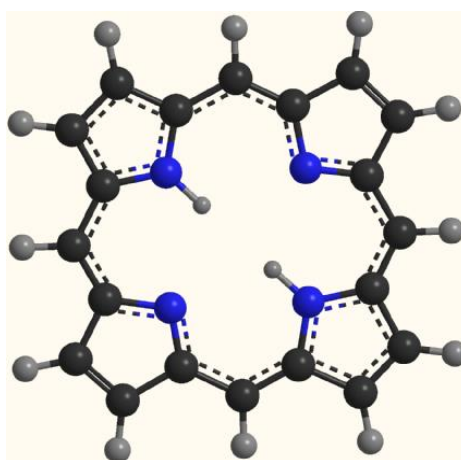
In aqueous solution, the samarium(III) ions are in oligomer forms, therefore, the pre-dissociation step of these oligomers is required for the formation of porphyrin complexes. For the description of the whole equilibrium, kinetic constants were calculated by application of the “ZITA” kinetic program package.

Keywords: sitting-atop complex, lanthanides, oligomer forms, tail-to-tail coordination, spectrophotometry

2. Bevezetés

2.1. A porfirin és a metalloporfirinek

A porfin kétségtelenül az egyik legszélesebb körben tanulmányozott az összes ismert makrociklusos vegyület között [1], és ennek szubsztituált származékait nevezzük porfirineknek. Négy pirrolgyűrű alkotja, melyeket metilidin hidak kötnek össze, így kialakul egy síkban konjugált kötésrendszert tartalmazó váz (1. ábra). Ennek üregébe a négy nitrogénhez egy fémion koordinálódhat.



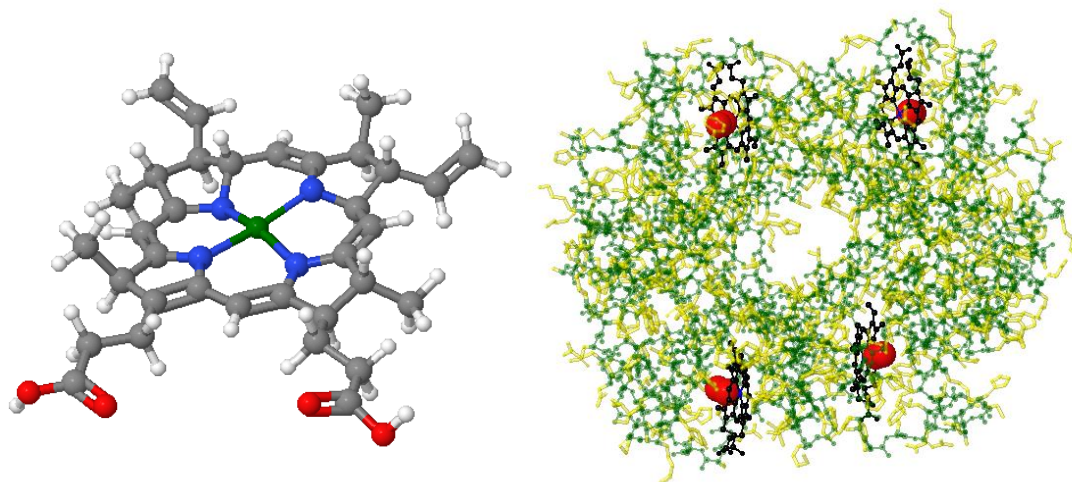
1. ábra: A porfingyűrű

A szabad, fémionmentes porfirin (a porfingyűrű perifériásan szubsztituált származékait hívják porfirineknek) fellelhető a természetben is: feofitin, koproporfirin, uroporfirin (I és III izomer) és protoporfirin-IX formájában [2].

A tetrapirrol makrociklusos komplexek biológiai funkciói szerteágazóak. Oxigéntranszportot végez a hemoglobin, tárolást a mioglobin, elektronszállítást a citokrómok [1], monooxigenetikus folyamatot katalizál a citokróm P450, peroxidok semlegesítését a hidroperoxidáz enzimek. A hemoglobint magasabb rendű állati szervezetek használják az oxigén szállítására a tüdő és a szövetek között. Négy aminosavból álló fehérje, és mindegyik egység tartalmaz egy Fe^{II} -protoporfirin IX csoportot (2. ábra). Ugyanezen proszketikus csoport, a hem, kötődik az izomszövetekben található mioglobinban a fehérjeláncához. Hasonlóan oxigénszállítást végez puhatestűekben és ízeltlábúakban a hemocianin, melyben réz(I)ionok töltik be a központi fém szerepét. A

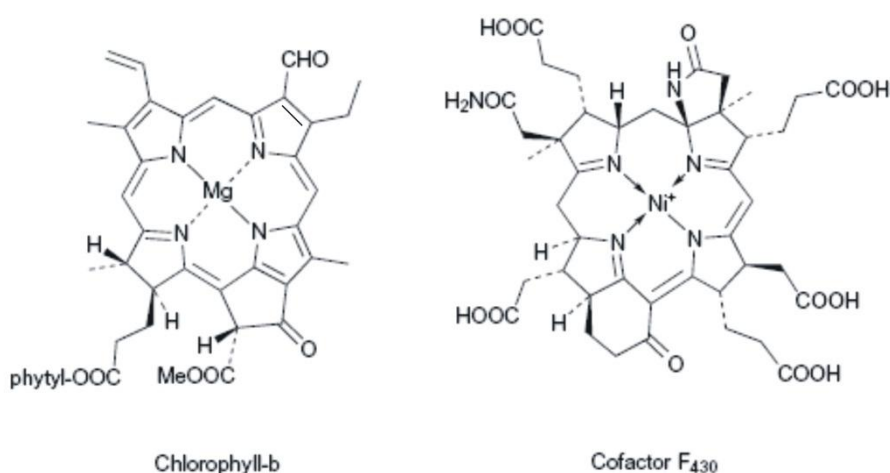
2.1. A porfirin és a metalloporfirinek

citokróm P450-ben a hem egység egy ciszteintiolát csoporttal kapcsolódik a fehérjéhez. A hidroperoxidázok Fe^{III} -hemmel rendelkeznek [3].



2. ábra: A hem és a hemoglobin

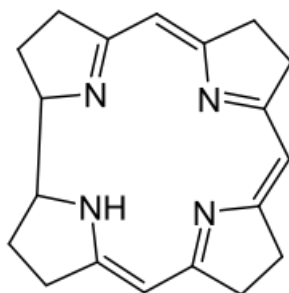
Az oxigént a növények fotoszintézisük során a napfény és az azt megkötő porfirin komplexek segítségével termelik. Ilyenek az energiaátalakításban részt vevő klorofillok. A klorofill a-ban és b-ben egyaránt kloringyűrű található, melyhez Mg^{2+} -ion koordinálódik. A különbség a két molekula között, hogy a klorofill b-ben az egyik pirrolgyűrűn CH_3 -csoport helyett CHO -csoport található [3] (3. ábra). (A klorinváz pedig annyiban tér el a porfirinváztól, hogy egyik pirrol gyűrű külső, azaz β -helyzetű szénatomjai közötti kettős kötés telített.)



3. ábra: Természetes fémporfirinek [2]

2.1. A porfirin és a metalloporfirinek

A B₁₂-vitamin korrinváz tetrapirrol vegyület, melyben az egyik metilidin híd helyett két α -pirrol-szénatom között közvetlen kötés található (4. ábra) [4].

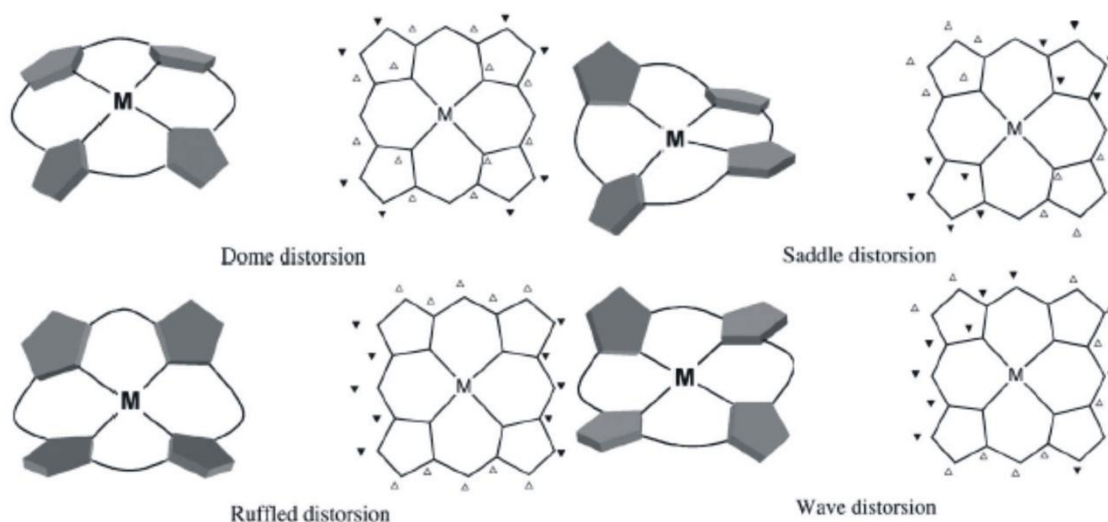


4. ábra: A korrinváz

A metilreduktázok F430 kofaktorában Ni²⁺ ion kötődik egy módosult dodekahidroporfirinhez, mely a legredukáltabb tetrapirrol forma a természetben [5].

A porfirinek szerteágazó biokémiai szerepe azok alapos vizsgálatára ösztökölte a kutatókat, mely során membránokba és fehérjékbe is beépítették őket [6]. A porfirinekben a konjugáció és delokalizáció sík szerkezetet követelne, ám a perifériális szubsztituensek vagy a központi fémion hatására geometriai torzulás léphet fel. Ennek fontos szerepe van a komplexek kialakulásában; a fémion-beépítő enzimek általában nyeregge torzítják a porfirint elősegítve a fémion koordinációját. Legtöbbször ez a sebesség-meghatározó lépése a folyamatnak [7,8]. Ha a hemoglobinhoz nem kapcsolódik oxigén molekula, a Fe²⁺ ion nagyspinszámú, a hisztidin kihúzza a síkból. Ha az oxigén hozzákötődik, a fémion kisspinszámú lesz, és így már belefér a koordinációs üregbe, a hemoglobin kvarterner szerkezete megváltozik, a további 3 hem-egységének az O₂ megkötése a szukcesszív megkötési állandók 1:4:24:9 arányában gyorsul [4]. A bakterioklorofillben dómos, kupolás torzulás jelentkezik, melytől az elektron továbbítása felgyorsul [9]. Ezen kívül szubsztitúciós csoportokkal is elérhetőek különböző torzulási formák, melyeket a 5. ábra mutat be [10]. A torzulás eredményeképpen megváltozik a redoxipotenciál, a bázicitás és ezzel együtt a fémion-inzerció, az axiális kötődés, továbbá a katalitikus enantioszelektivitás [9]. Vizsgálták a deformáció különböző spektroszkópiai következményeit is, és kimutatták például, hogy a szubsztitúciós csoportok kötődése, a porfirinváz torzulása általában vöröseltolódást okoz az ibolyántúli-látható elnyelési színekben [11].

2.1. A porfirin és a metalloporfirinek



5. ábra: A porfirin dómos (kupolás), nyerges, fodros és hullámos (vagy székszerű) torzulása [10]

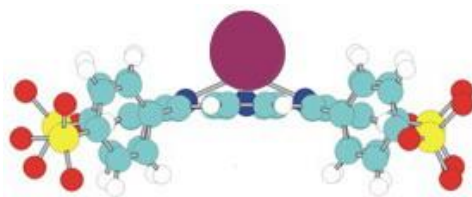
Ha a fémion mérete elegendően kicsi, 50 és 80 pm között van, valamint hajlamos síknégyszetes koordinációra, befér a porfiringyűrű nitrogénjei közé, létrehozva a síkonbelüli vagy normál komplexet (6. ábra). Ha a fémion sugara meghaladja a 80 pm-t, vagy ha akörüli értékkel rendelkezik, de nem hajlamos oktaéderes vagy síknégyszetes orientációra, akkor nem fér bele a porfirin koordinációs üregébe, csak a ligandum síkja felett tud elhelyezkedni (7. ábra). Az így kialakuló síkon kívüli (out-of-plane=OOP vagy sitting atop=SAT) [12] komplexben megváltozik a szimmetria, D_{2h} -ről C_{4v} -re módosul, vagyis megszűnik a horizontális tükörsík [13].

A SAT kifejezést először a fémion porfirinbe épülése közben megjelenő, fémiont és protont is a koordinációs üreghez kötődve tartalmazó köztitermékre ($M-P-H_2$) használták, mely detektálásához nagyon kis Brönsted-bázicitású oldószer szükséges. Szerkezete hasonló a protonált porfirin (H_4P^{2+}) nyereg-torzulásához [14].



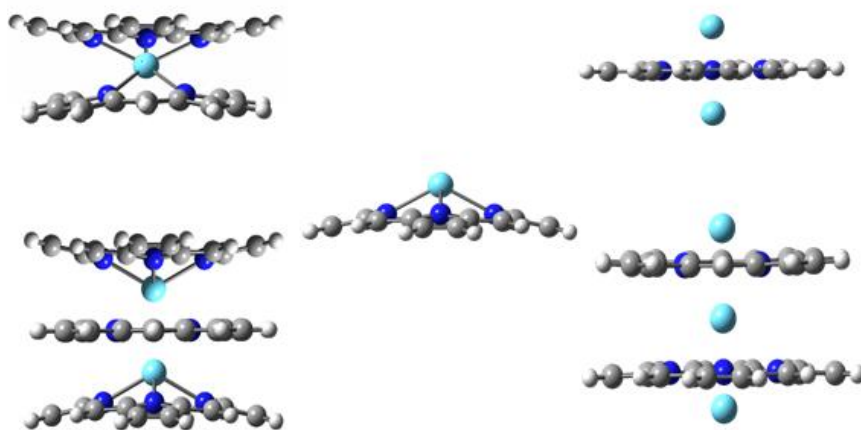
6. ábra: A síkon belüli vagy normál porfirin komplex [15]

2.1. A porfirin és a metalloporfirinek

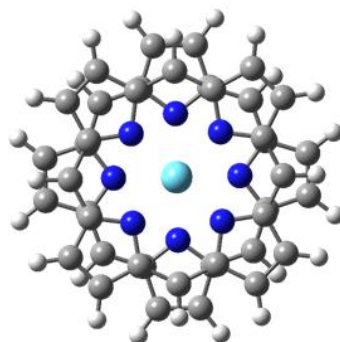


7. ábra: A síkon kívüli vagy SAT-porfirin komplex [15]

A fémion torzítja a ligandumot, erősebben kötődik a két átlósan elhelyezkedő nitrogénatomhoz, míg a másik átló mentiek a felület ellentétes oldalán válnak támadhatóbbá az sp^3 hibridizációs jellegük felerősödése miatt, így létrejöhetnek bonyolultabb, többporfirines szendvicsszerkezetek (8. ábra és 9. ábra) [16]. Ilyen formák kialakulását segíthetik a fenil-szubsztituensek. A porfirinvázra a fenilcsoport közel merőlegesen helyezkedik el normál komplex vagy szabad porfirin esetén, mivel a gyűrű β -szénatomjának hidrogénje a fenil hidrogénjével taszításba kerül. Ám a váz torzulása következtében a fenilcsoport a sík felé tud fordulni, a porfirinek taszítása csökken, a halmozódó (stacking) jellegű, π - π kölcsönhatás esélye megnő. Továbbá a fenil-szubsztituensekre kiterjedő delokalizáció miatt vöröseltolódás következik be az elektrongerjesztési színekben [17]. Ezen kívül a SAT komplexek termodinamikai stabilitása és kinetikai inertsége kisebb, így a normál metalloporfirinek katalitikus előállításában játszhatnak fontos szerepet [18].



8. ábra: A különböző fémion:porfirin aránynál lehetséges síkon kívüli komplexek szerkezete [19]



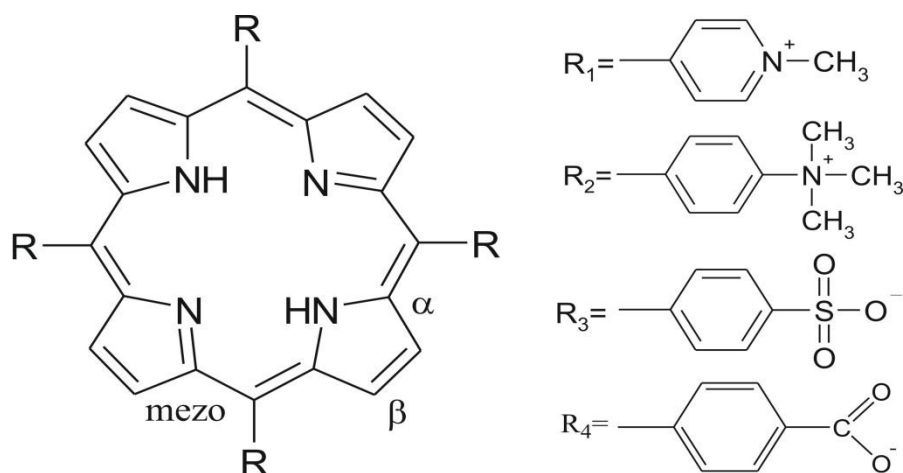
9. ábra: Az 1:2-es (fémion:porfirin) komplex felülnézeti képe [19]

A szendvicstípusú (ftalocianáto v. porfirináto) fémkomplexek ígéretesnek bizonyultak elektrokromatikus kijelző anyagokként és modellként fotoszintetizáló baktériumok páros reakcióközpontjának tanulmányozásához [20].

A metalloporfirinek hatékony katalizátorok olefinek polimerizációjában, alkánok hidroxilezésében és olefinek epoxidációjában. Ezért a főcsoportbeli és átmeneti fémionok porfirin komplexei vonzzák a kutatók figyelmét több mint 50 éve [1].

A porfirinek vízben nem oldódnak, hidrofób vegyületek, ezért a kutatások döntő részét szerves közegben végezték, például fenil-izocianát ciklotrimerizációjához Yb-porfirin komplexeket használtak fel katalizátorként [1]. A kutatások megkönnyítésére vízzoldható származékokat állítottak elő ionos oldalláncok bevitelével (10. ábra), így elkerülhető a gyakran káros szerves oldószerek alkalmazása, valamint költségkímélőbb módszernek is mutatkozik. A fémionok szervesen oldható sói vizet vízben könnyebben vizsgálhatók [21,22]. Az anionos forma különösen előnyös, mivel a negatív töltés megkönnyíti a pozitív töltésű fémion megkötődését [22]. Ezért munkám során 5,10,15,20-tetrakis(4-szulfonátifenil)-porfirinnel dolgoztam.

2.1. A porfirin és a metalloporfirinek



10. ábra: A porfirinváz és a vízdíszítést biztosító lehetséges oldalláncok:

- R_1 esetén $\text{H}_2\text{TMPyP}^{4+} = 5,10,15,20\text{-tetrakis}(\text{N-metil-piridinium-4-il})\text{-porfirin-kation}$,
 R_2 esetén $\text{H}_2\text{TtMAPP}^{4+} = 5,10,15,20\text{-tetrakis}(4\text{-trimetil-ammónium-fenil})\text{-porfirin-kation}$,
 R_3 esetén $\text{H}_2\text{TSPP}^{4-} = 5,10,15,20\text{-tetrakis}(4\text{-szulfonát-fenil})\text{-porfirin-anion}$,
 R_4 esetén $\text{H}_2\text{TCPP}^{4-} = 5,10,15,20\text{-tetrakis}(4\text{-karboxifénil})\text{-porfirin-anion}$.

2.2. A fém-porfirinek képződési kinetikája

A fémionok porfirinekbe épülésével nemcsak a még most sem teljesen tisztázott mechanizmus kiismerése miatt érdemes foglalkozni, hanem mert bioszervetlen kémiai és analitikai szempontból is fontos [25].

A porfirin komplexek képződése jóval lassabb, mint egy olyanfajta komplexálódás, melyben a ligandum csak egy foggal kapcsolódik a fémionhoz szerkezeti változás nélkül. Ezt ciklám fémhezadási mechanizmusának vizsgálatával is bebizonyították, vagyis ezekbe a négyfogú ligandumokba a fémionok sokkal lassabban épülnek be. Az Eigen-Wilkins-féle mechanizmusnak megfelelően, ciklikus ligandum esetén a komplex kialakulása ligandum-kontrollált, míg aciklikus esetén fémion-kontrollált [23]. Előbbiben fontos szerepet játszik a gyűrű mérete, valamint az, hogy a porfirin nem csak egyszerűen ciklikus molekula, hanem merev az aromatisáció miatt, ráadásul kétszeresen protonált is.

A porfirinbe épülési mechanizmus során fémion-kontroll is felléphet, ha a fémion kiindulási formája egy viszonylag stabil komplex vegyület, melyből a négyfogú porfirin csak lassan tudja kiszorítani a kisebb fogszámú ligandumot. Erre jó példák a Pearson-féle értelemben kemény savak O-donor ligandumokkal, akár oldószermolekulákkal képzett komplexei. Tehát a lágyabb N-donor porfirin koordinációjakor kinetikai kontroll áll fenn az O-donor ligandumok lassú cseréje miatt.

2.2A fém-porfírinek képződési kinetikája

A fémionoknak a porfirin koordinációs üregébe történő beépülése összetett folyamat, melyre Hambright három részlépéses mechanizmust javasolt [24]:

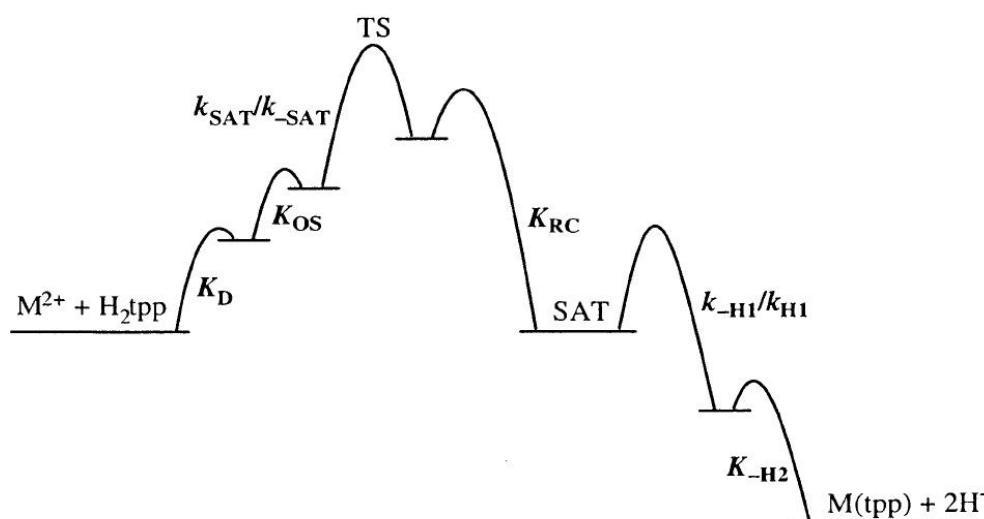
- 1) L_xM-PH_2 külsősféra-komplex képződése (K_{OS} előegyensúlyi állandóval);
- 2) $L_{(y)}M-P-H_2$ gyűrűdeformáció, a porfirin nemkötő elektronpárjainak kötőpozícióba fordulásához (K_D előegyensúlyi állandóval);
- 3) MP képződése a porfirin proton- (k_{NH}) és a fémion ligandum- vagy oldószeresztésével (k_E).

$$k_+ = K_{OS} K_D k_E k_{NH}$$

1. egyenlet: A fémbeépülési mechanizmus Hambright modellje alapján

A legvégső változat a mechanizmusra a Funahashi-modell (11. ábra) [25]:

- 1) A szabad porfirin torzulása (K_D előegyensúlyi állandó);
- 2) L_xM-PH_2 külsősféra-komplex képződése (K_{OS});
- 3) $L_{x-1}M-PH_2$ a tényleges köztitermék (i-SAT) kialakulása a fémion első oldószerének (vagy ligandumának) elvesztésével (K_{SAT});
- 4) $L_{x-2}M-PH_2$ a fémion második oldószerének elvesztésével (K_{RC} egyensúlyi állandó);
- 5) $L_{x-2}M-PH$ a fémion a következő oldószerét a porfirin első protonjával együtt egy külső oldószer molekula hatására veszíti el (K_{H1});
- 6) MP a fémion maradék oldószerrei a második protonnal együtt távoznak egy újabb külső oldószer molekula segítségével (K_{H2}).



11. ábra: A fémion beépülésének feltételezhető mechanizmusa [25]

2.2A fém-porfirinek képződési kinetikája

$$v_+ = K_D K_{OS} k_{SAT} [MS_6][H_2P]$$
$$v_- = \frac{1}{K_{-H2} K_{-H1} K_{RC}} [HS]^2 [MP]$$

2. egyenlet: A reakciósebesség a Funahashi-modell alapján [25]

A modell segítségével többféle kísérleti tapasztalat megmagyarázható [25]:

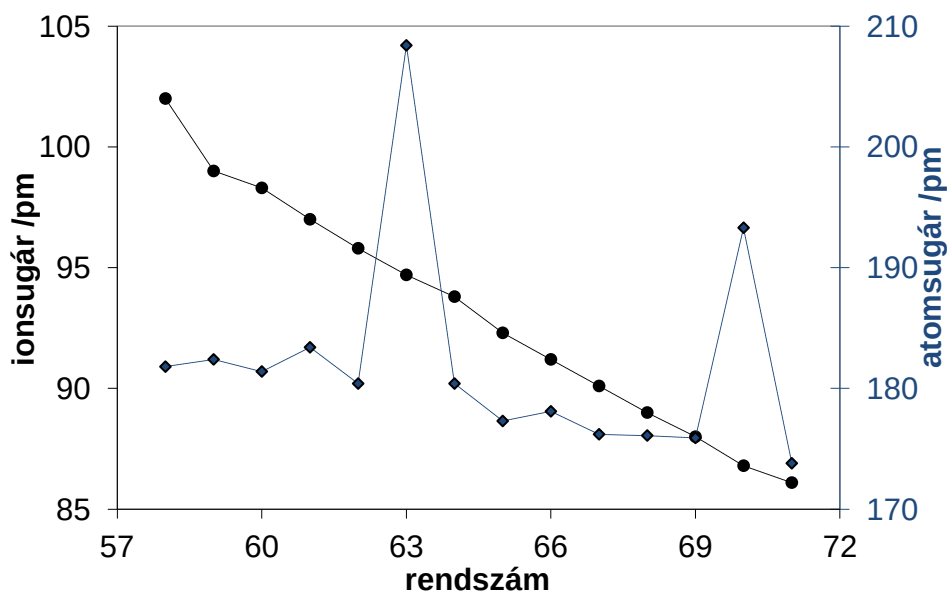
- a vízcserétől a fémion beépülése és a köztitermék SAT komplex továbbalakulása is függ;
- a nemsík porfirin-ligandumok a deformációs előegyensúlyon (K_D) keresztül hatnak;
- a porfirin Brönsted bázicitása a köztitermék SAT komplex (k_{SAT}) kialakulását befolyásolja;
- a demetalizáció $[H^+]^2$ -függése;
- a töltés és az ionerősség a külsősféra-komplex előegyensúlyán (K_{OS}) keresztül hat.

Ezen összetett mechanizmus ellenére a fém-porfirinek kialakulása protikus, főleg vizes közegben általában a porfirinre és a fémionra nézve is elsőrendű, melyet bizonyítanak a tanszéken a másodfajú fémionokkal végzett kísérletek is. Általánosságban elmondható, hogy a sebesség-meghatározó lépést együtt alkotja a reagensek asszociációja, valamint a porfirin váz torzulása [21]. Hasonló véleményen van Pasternack [26] is, aki a Hambricht-féle mechanizmus első két lépését nem gondolja elkülönülőnek, valamint szerinte a sebességmeghatározó lépésekben egyszerre szerepel a torzulás, valamint a protonok és a fémion ligandumainak leszorulása.

2.3. Lantanoidák és lantanoida(III)-porfirinek

A lantanoidák az f-mező elemei, ritkaföldfémek. A szabályos elektronszerkezetű elemek fémrácsában az atomtörzs $6s^2 5d^1 4f^n$, az európiumnál és az itterbiumnál $6s^2 5d^0 4f^{n+1}$ konfigurációjú. A fémionok 4f pályáit leárnyékolják az $5s^2 5p^6$ pályák, amelyek befolyásolják komplexeik tulajdonságait [27], így a rendszám növekedtével csökken az ionsugár; ezt nevezik lantanoida-kontrakciónak (12. ábra). Ennek következtében ezek a fémek hasonlítanak a 4d és 5d periódus átmeneti fémjeihez.

2.3 Lantanoidák és lantanoida(III)-porfirinek



12. ábra: A lantanoida-kontrakció [28]

Jellemző oxidációfokuk a +3. Az M^{2+} stabil az eurórium és az itterbium estében, továbbá előfordul a szamáriumnál és a túliumnál is. A +4-es oxidációfok pedig főleg a cériumra és a terbiumra jellemző.

A koordinációs szám az sp^3d^5 hibridizációból legfeljebb 9-es, de az f-pályák részvételével akár magasabb is lehet, például 12-es, de jellemzően 8-as vagy 9-es; előbbi fontos a porfirinekkel alkotott komplexeikben.

Külön figyelmet érdemelnek ezek a fémionok, hiszen nem férnek bele a porfiringyűrű üregébe, mivel ionsugaruk a kritikus 80-90 pm felett van. A lantanoida(III)fémionok (86-103 pm) a koordinációs üregre „ülnek”, SAT-komplexet képeznek (7. ábra). Az általam vizsgált szamárium(III)ion sugara 6-os koordinációs számnál 95,8 pm, 8-asnál 107,9 pm (12. ábra) [28].

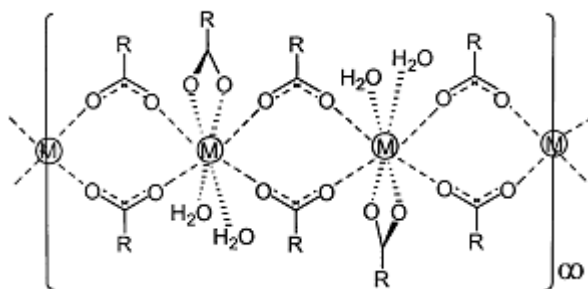
A többporfirines komplexekben a gyűrűk elrendeződése lépcsős, egymáshoz képest 31° - 44° -kal elfordulva; valamennyi kation körül egy torzított négyzetes antiprizma poliéder alakul ki (9. ábra). A biszporfirin komplexeket már széles körben tanulmányozták az elmúlt évtizedekben, mivel ezek szerkezeti, kémiai és spektroszkópai tulajdonságai hasonlítanak a már említett fotoszintetizáló baktériumok páros reakcióközpontjához. A két makrociklus a biszporfirin komplexben közelebb tartózkodik egymáshoz a fémion koordinációjának hatására, mint a van der Waals távolság, aminek eredménye egy erős π - π kölcsönhatás, mely felelős néhány különleges tulajdonságért. Ilyen például a π -elektronrendszer könnyebb oxidálhatósága és az első szingulett ($\pi\pi^*$) gerjesztett állapotnak

2.3 Lantanoidák és lantanoida(III)-porfirinek

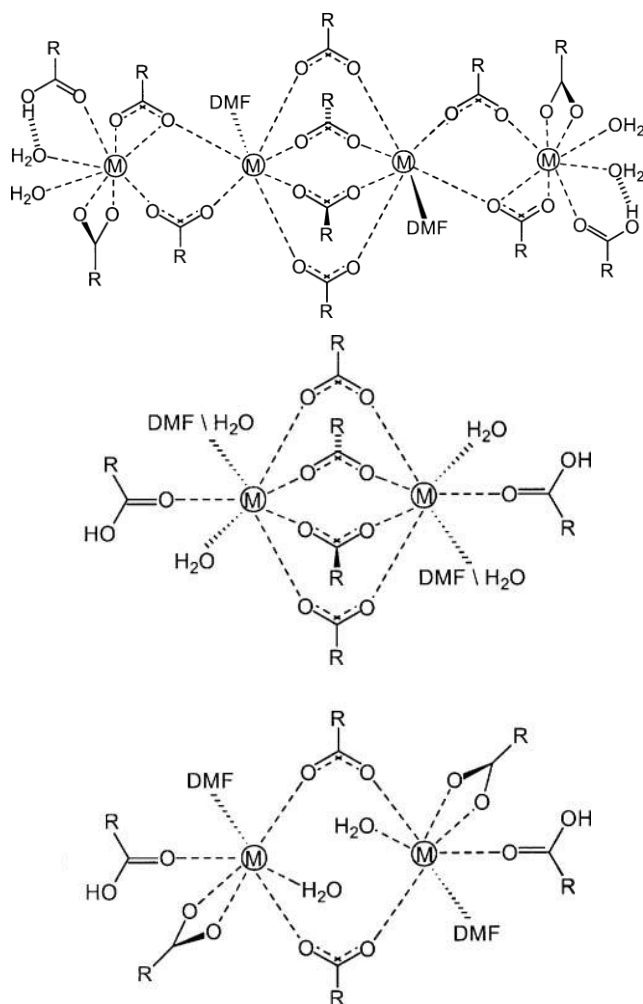
a monomerhez viszonyított alacsonyabb energiája, vagyis az elnyelési sávjának batokróm eltolódása, mely hatékonyan alkalmazható a napfény energiájának hasznosításában [29].

A SAT komplexek katalizátorként is felhasználhatók redoxireakciókban, mivel fény hatására a ligandumról a fémionra töltésátvitel valósul meg, mely utóbbi redukálódik, ionsugara megnövekszik, kiszorulhat a komplexből, és erős redukálószerként viselkedhet. A lantanoida(III) fémionok redukált formája két kivétellel (Eu^{2+} és Yb^{2+}) nem stabilis, a vizet is bonthatja.

A fémion nemcsak a porfiringyűrű üregében a pirrol-nitrogénekhez kötődhet, hanem akár a perifériás szubsztituensekhez is, ha azok megfelelő donor-atomot tartalmaznak (13. ábra). Ha ilyen módon két makrociklus koordinálódik egy fémionhoz, akkor azok között úgynevezett farok-farok kapcsolat jön létre [30]. Míg ha egy fémion azáltal köt össze két ligandumot, hogy egyszerre kötődik mindkettő koordinációs üregéhez, azt fej-fej kapcsolatnak nevezik (head-to-head vagy H-típusú oligomerizációnak). Továbbá fej-farok kapcsolat is kialakulhat (head-to-tail vagy J-típusú oligomerizáció), ha egyik makrociklus koordinációs ürege fölé a másiknak a perifériás szubsztituense kerül [31]. Vizsgálták lantanoida(III)ionok és mezo-tetrakis(4-karboxi-fenil)-porfirin reakcióját; a kialakuló komplexben kizárólag a karboxi-fenil-csoportokhoz koordinálódott a fémion, hisz a lantanoida(III)ion nagy mérete, nagy koordinációs száma és erős affinitása az oxo-ligandumok iránt kedvező reakciókörülményeket biztosít. A porfirin egységek között interkoordináció valósul meg fémion hidak segítségével, ezáltal szupramolekuláris háló alakul ki. A karboxiláto-csoportok koordinálódhatnak egy fémionhoz egy- vagy kétfogúan (protonáltságuktól függően is), vagy betölthetnek hídhelyzetet két fémion között, ezáltal különböző fémion:porfirin arányú és/vagy szerkezetű polimerek jöhetnek létre [30].



2.3 Lantanoidák és lantanoida(III)-porfirinek



13. ábra: A lantanoida(III)ionok perifériás koordinációjának különböző lehetőségei a porfringyűrűhöz (1:1, 4:3 és szintén 1:1 fémion:porfirin arányt eredményezve a polimerben)

(R = porfringyűrű, M = lantanoida(III)ion) [30]

A lantanoida fémionok felhasználása – kedvező tulajdonságaik miatt – széles körben elterjedt a tudomány több ágában is. Jelenleg nagy az érdeklődés a Nd^{3+} , Yb^{3+} és Er^{3+} komplexek lumineszcens tulajdonságai és energiaátadási mechanizmusa iránt. Ezek az ionok emittálnak a közeli infravörös (NIR) régióban, ahol a biológiai szövetek és folyadékok viszonylag átláthatók, így lehetséges kemoszenzorokként és fluoroimmun próbákként alkalmazhatók. A lantanoidaionok közvetlen gerjesztése nehéz a tiltott f-f elektronátmenetek miatt. Az ezekkel szoros kölcsönhatásban levő szerves kromofórok (triplett állapotukra történő közvetett) gerjesztésüket követően az energiát átadják a lantanoidaionnak, és érzékennyé teszik a fémiont az emisszióra. Szóval a lantanoidaionok fotolumineszcenciája is fő kérdéssé vált ezen az aktívan kutatott területen. Számos NIR

2.3 Lantanoidák és lantanoida(III)-porfirinek

kibocsátó lantanoidakomplexről számoltak be, amelyek a látható fényt elnyelő antennák. A porfirinek képessége, hogy felhalmozódnak a rosszindulatú tumorokban, erősen nyelnek el az UV-látható tartományban, hatékony fotoszenzorokká tehetik a lantanoida(III)-porfirin komplexeket a lumineszcencia képalkotási módszerekben [1].

Alkalmazzák őket az orvostudományban az NMR képalkotás kontrasztanyagaként, különösen a gadolíniumiont hét párosítatlan elektronja miatt, illetve újabban a sejtek optikai képalkotásában is. A fém-porfirin komplexeket már széles körben tanulmányozták, azonban a lantanoida-porfirin komplexeket csak 1974-es felfedezésük óta. Használják őket például rák kezelésére polimerdiódaként, valamint polimerizációs reakció katalizátoraként [32]. A lantanoida(III)ionok paramágneses jellemzői és optikai tulajdonságai teszik őket hasznossá kontrasztanyagként MRI-spektroszkópiában, fotodinámiás terápiában (PDT) és a fotodinámiás rákdiagnosztikában. (PDD) [20].

Lantanoida-porfirin komplexeket használtak kiralitás érzékelésére cirkuláris dikroizmus (CD) spektroszkópiában és ikerionos aminosavak kivonására. Emellett beszámoltak $[\text{Ln}(\text{P})(\text{acac})]$ komplexek ($\text{Ln} = \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ és Nd^{3+}) emissziójának alkalmazásáról is NIR fénykibocsátó diódákban (LED) [1].

3. Célkitűzés, kísérleti eszközök, módszerek

3.1. Előzmények és célkitűzések

Az Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszéken már régóta foglalkoznak fém-porfirinek vizsgálatával, többek között külön kutatócsoport a lantanoida komplexekkel [33]. Két hallgatótársam kutatta a lantán-, a cérium- és a neodímium-porfirinek tulajdonságait, leginkább a fotokémiai vizsgálatokra helyezve a hangsúlyt. Tovább haladva ebben a sorban, munkám célja a samárium-porfirinek tanulmányozása, főleg kinetikai oldalról világítva meg a témát, folytatva a szakdolgozatomban elkezdett kísérleteket [34]. Ebben segítségemre voltak Szentgyörgyi Csanád hallgatótársam kinetikai vizsgálatait során szerzett tapasztalatai [35], melyekre munkám során építeni tudtam.

3.2. Kísérleti körülmények, felhasznált anyagok

Munkám során szamárium(III)ion és az említett vízdoldható porfirin reakcióját vizsgáltam 0,1 M-os szamárium-klorid törzsoldatból és $1,33 \times 10^{-3}$ M-os 5,10,15,20-tetrakis(4-szulfonátofenil)-porfirinből (a továbbiakban H_2P^{4-}) kiindulva különböző sókkal szabályzott ionerősségű közegben. A fémion kisebb hidrolízise 4,62 pH-jú törzsoldatot eredményezett, de a vizsgálatok során alkalmazott koncentrációknál ez nem okozta a porfirin protonálódását pufferálás nélkül sem. Ha ez bekövetkezett volna, azt a spektrofotometriai detektálási módszer segítségével észleltem volna, másrészt viszont nem lett volna kívánatos, hiszen ez a folyamat gátolta volna a fém-komplex kialakulását. A porfirin ligandum kiindulási állapotában kétszer protonált (H_2P^{4-} , 10. ábra), hiszen azt a két protont vizes oldatban leadni nem is képes, amit az első két protonálódási állandójának értéke mutat: $pK_1 \approx pK_2 \approx 16$ [22]. illetve $p\beta_2 = 32,80 \pm 0,04$ [36]. A harmadik és negyedik protonálódási lépcső sem igazán válik el egymástól, és $pH \approx 5$ körül be is következik: $pK_3 = 4,99$, $pK_4 = 4,76$ [37]; ami a fémion koordinációját erősen visszaszorítaná

Fontos volt, hogy még nyomnyi mennyiségű fémion-szennyeződés se kerüljön a vízbe, mivel a porfirin érzékenyen reagált volna rá, ezért kétszeresen desztillált és ioncserélt Millipore Milli-Q vizet használtam. Az ionerősség szabályzására alkalmazott anionok ellenionja minden esetben nátriumion volt, mely viszont nem képes kötődni a porfirin koordinációs üregébe, így nem zavarta a vizsgálataimat. Ionerősség- és pH-szabályzóként 2,5 M-os ecetsav/nátrium-acetát puffer törzsoldatot használtam, mely 6-os pH-jú, tehát 95 parciális mólszázalékban tartalmaz nátrium-acetátot és a maradékban ecetsavat. Az acetátiont nem elsősorban a pufferáló, hanem erős O-donor sajátsága miatt alkalmaztam: kétfogú ligandum, nehezen disszociál a fémionról, így azon az oldalon, ahol koordinálódik, nem engedi még egy porfirin kapcsolódását, viszont a szemközti oldalon transz hatása révén gyorsítja a porfirin kötődését. Ezáltal vizsgálhattuk a monoporfirinek képződését [1]. A 0,01 M 6-os pH-jú acetát-puffernek a savkapacitása $2,9 \times 10^{-3}$ M, a báziskapacitása $4,5 \times 10^{-4}$ M, míg az 1 M puffernek $2,9 \times 10^{-1}$ M a sav-, illetve $4,5 \times 10^{-2}$ M a báziskapacitása. Így ha a fémiont a legnagyobb alkalmazott koncentrációban ($1,45 \times 10^{-2}$ M) adtam az oldathoz, akkor sem változott meg a pH jelentősen.

További ionerősség-szabályzóként 5 M-os nátrium-klorid törzsoldatot alkalmaztam. A kloridionnak kezdetben csak szemlélődő szerepet tulajdonítottunk, mivel a kemény lantanoida fémionok számára gyenge komplexképző, bisz- vagy oligoporfirinek

3.2. Kísérleti körülmények, felhasznált anyagok

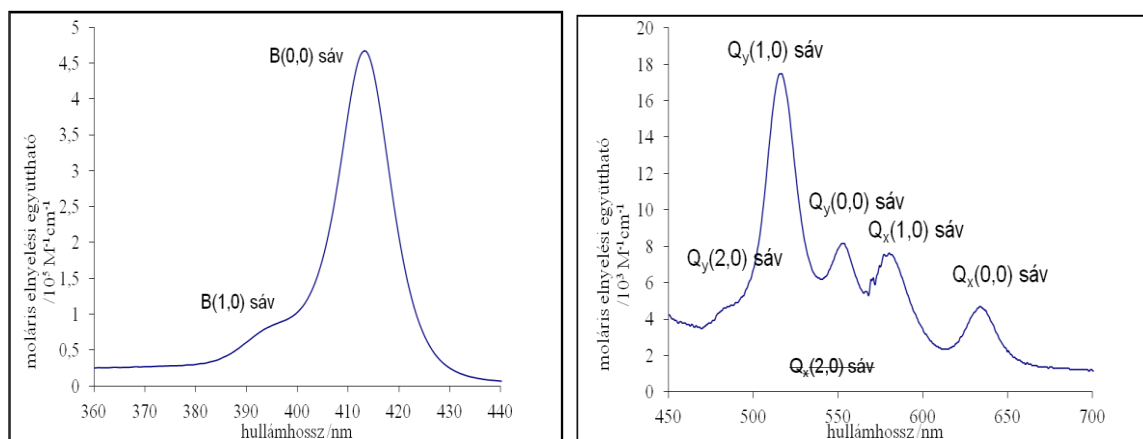
kialakulására ad lehetőséget. A kutatás során azonban kiderült, hogy nagyobb koncentrációban (1 M) axiális ligandumként a fémionhoz koordinálódik, hasonlóan az acetáthoz, és gátolja a biszporfirin komplex képződését. Ennek tárgyalására bővebben „A monoporfirin komplex képződése” című fejezetben térek ki. Harmadik ionerősség-szabályzóként pedig nátrium-perklorát 2 M-os oldatát használtam. Ezen vizsgálatok során még puffer hiányában sem csökkentette le a fémion oldatának hozzáadása a pH-t annyira, hogy a porfirin protonálódása számottevően bekövetkezzen, hiszen az látható lett volna a színeképpen a protonált porfirin 435 nm körüli elnyelési sávjának megjelenéséből. Perklorátió mellett biszporfirin komplex kialakulását mindig tapasztaltam. Célzatosan vizsgáltam a porfirin- és a fémion -koncentráció, a hőmérséklet és az ionerősség hatását a komplex képződésére (utóbbival együtt az axiális ligandum koncentrációjának szerepét is). A kemény lantanoida fémionoknak a lágyabb, N-donor ligandumokkal alkotott komplexeinek képződése kemény, O-donoratomot tartalmazó oldószerben - jelen esetben vízben - nagyon lassú folyamat, ezért a kísérleteket 15-63 óráig végeztem 25, 45, 65 és 85°C-ra termosztálva.

Mivel az ionerősség-szabályzó ionok vizes oldatainak sűrűsége változik a koncentrációval és a hőmérséklettel, piknométer segítségével meghatároztam a különböző koncentrációjú sóoldatok sűrűségét az alkalmazott hőmérsékleteken. Az eredményeket az 1. kiegészítő táblázat mutatja.

3.3. Spektrofotometria és színeképelemzés

A komplexképződést spektrofotometriásan követtem a látható fény tartományában egyfényutas, diódasoros Specord S-600 és S-100 spektrofotométerek segítségével, 1 cm optikai úthosszú küvettában. A titrálószer a fémion oldata volt, hisz a porfirin az egyik legnagyobb moláris elnyelésű vegyület: az általam alkalmazott anionos porfirin ($\text{H}_2\text{TSPP}^{4-}$) moláris elnyelési együtthatója 413,5 nm-nél $\epsilon=4,66 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [39], és így abszorpciós sávjainak vöröseltolódásával követtem a változásokat. Két fő tartományon vizsgáltam; a Soret-sávon, mely 350-től 500 nm-ig tart, és a Q-sávon, amely 500-től 800 nm-ig terjed (14. ábra).

3.3. Spektrofotometria és színeképelemzés



14. ábra: A porfirin B- és Q-sávjai

Alapvető fontossággal bír a Bouguer-Lambert-Beer törvény, mely az abszorbancia és a koncentráció kapcsolatát írja le.

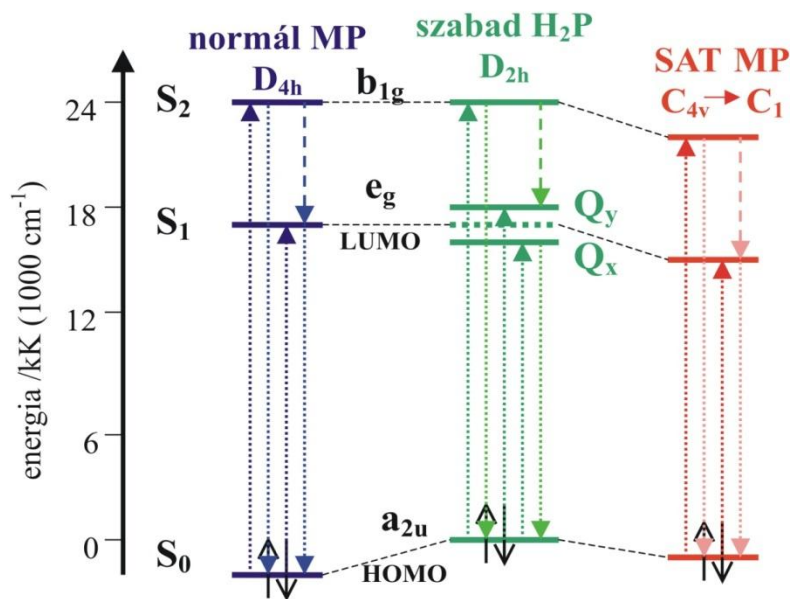
$$A = \frac{I_0}{I} = \varepsilon * c * l$$

3. egyenlet: A Bouguer-Lambert-Beer törvény

A – abszorbancia, I_0 – a lámpából kiinduló fény intenzitása, I – a detektorba beérkező fény intenzitása, ε – moláris extinkciós koefficiens vagy elnyelési együttható, c – koncentráció, l – fényút hossza

Mivel fényszórás effektusa is fellépett, alapvonal-korrekciót kellett végezni. Az alapvonalat egy $y = e^{-ax+b} + c$ alakú exponenciális függvénnyel korrigáltam, hogy a moláris extinkciós („fény-gyengítési”) koefficiens helyett ténylegesen a moláris elnyelési együtthatókat tudjam meghatározni, illetve azokból tudjam a koncentrációkat számítani.

A normál porfirin komplexekben kékeltozódás jelentkezik, mivel a kisméretű fémion a porfirin HOMO pályájához van közelebb, ezzel fed át, energiaszintjét csökkenti (15. ábra). A LUMO pályára nincs hatással. Nagyméretű fémion esetében az atompályák magasabb energiájúak, a porfirin LUMO pályájának energáját csökkentik, vöröseltozódás tapasztalható. A SAT komplex képződése egyensúlyi folyamat, melynek során a fényelnyelési sávok az említett vöröseltozódás mellett a Q-tartományon össze is olvadnak: négy (öt) csúcsa két (három) sávva, ugyanis a LUMO pálya degenerálttá válik, a négyértékű forgási szimmetria helyreállása következtében [12, 21,].



15. ábra: A különböző gerjesztési szintek [21]

A kísérleti eredmények kiértékelését az MS Excel Solver bővítményének segítségével végeztem. Ez az illesztendő paraméterek változtatásával a számolt és a mért abszorbancia értékek négyzetes eltérést minimalizálja, mely a keletkező komplex koncentrációjának függvénye. Az alábbi egyenlet alapján meghatározható a komplex moláris színeképe és stabilitási állandója:

$$A_{\lambda} = l \sum_{j=1}^n \varepsilon_{j\lambda} \beta_j \prod_{i=1}^k [c_i]^{\alpha_{ji}}$$

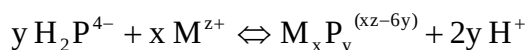
4. egyenlet: A számított abszorbancia

ahol A_{λ} az adott hullámhosszon mért abszorbancia, l a fényút hossza, $\varepsilon_{j\lambda}$ az adott részecske moláris elnyelési együtthatója az adott hullámhosszon, β_j az adott részecske bruttó egyensúlyi állandója, $[c_i]$ az adott komponens egyensúlyi szabad koncentrációja, α_{ji} az adott részecskében lévő komponens sztöchiometriai indexe

Az oldatban található fényelnyelő részecskék számának meghatározását MRA (Mátrix Rang Analízis) programmal végeztük, mely Gauss-Jordan-eliminációs lépéseket használ ahhoz, hogy kiszámítsa a diagonálban található nullától különböző értékek számát, azaz a mátrix rangját [40].

A komplexek stabilitási állandója a következő egyensúlyi egyenlet alapján értelmezhető:

3.3. Spektrofotometria és színeképelemzés



$$\beta_{x:y} = \frac{\beta_{x:y}'}{[\text{H}^+]^{2y}} = \frac{[\text{M}_x\text{P}_y^{(xz-6y)}]}{[\text{H}_2\text{P}^{4-}]^y [\text{M}^{z+}]^x}$$

5. egyenlet: A komplexképződés egyensúlyi egyenlete

A bonyolultabb egyensúlyban képződő komplexek, például a szamárium-acetát formák stabilitási állandójának meghatározására a Newton-Raphson-féle iteráción alapuló PSEQUAD nevű segédprogramot használtam, melynek beviteli paraméterei között szerepel a mért színek sorozat, az alkotók koncentrációja és a képződő komplexek összetételét tartalmazó mátrix [40].

3.4. A porfirin komplexek képződésének kinetikája

A porfirin-komplexek képződésének kinetikai méréseit először a kezdeti meredekség módszerével értékeltem ki. A reakció során megjelenő porfirin-formák egyedi színekének ismeretében a koncentrációjuk meghatározható minden időpillanatban (6. egyenlet).

$$A_{\lambda}^t = l \times \left(\varepsilon_{\lambda, \text{H}_2\text{P}^{4-}} \times \left(c_{\text{H}_2\text{P}^{4-}} - \left\{ \text{Sm}^{\text{III}}\text{P}^{3-} \right\}^t \right) + \varepsilon_{\lambda, \text{Sm}^{\text{III}}\text{P}^{3-}} \times \left\{ \text{Sm}^{\text{III}}\text{P}^{3-} \right\}^t \right)$$

6. egyenlet: A különböző porfirinformák koncentrációjának meghatározása 1:1 összetételű komplex képződése esetén

Majd ezeket a koncentrációkat ábrázolva az idő függvényében, meghatározható a komplexképződés kezdeti sebessége és becsülhető a komplexképződés kinetikai állandója (k_+ , mivel ez a módszer a visszaalakulással, k_- nem számol). Ha a kísérletet elvégezzük többféle fémion-, illetve porfirin-koncentrációnál, és a kezdeti reakciósebességek logaritmusát az alkalmazott fémion-, illetve porfirin-koncentráció logaritmusának függvényében ábrázoljuk, akkor az így kapott görbe meredeksége a folyamat rendősége lesz az adott alkotóra nézve.

3.4. A porfirin komplexek képződésének kinetikája

$$v = \frac{d\{\text{Sm}^{\text{III}}\text{P}^{3-}\}}{dt} = k_+ \{\text{H}_2\text{P}^{4-}\}^x \{\text{Sm}^{3+}\}^y$$

$$\lg v_0 = \lg k_+ + x \times \lg c_{\text{H}_2\text{P}^{4-}} + y \times \lg c_{\text{Sm}^{3+}}$$

7. egyenlet: A reakciósebesség a kezdeti meredekség módszere alapján

Az egyensúly teljes kinetikai leírására egy ZITA nevű kinetikai programot alkalmaztam, mely Gauss-Newton-Marquardt módszerrel numerikus megoldást képes adni szinte bármilyen bonyolultságú problémára [41]. Itt már figyelembe vesszük a visszaalakulást is. A koncentrációkat és a feltételezett mechanizmust megadva (a sztöchiometriai és a rendüségi mátrixon keresztül), a program kiszámolja a sebességi állandókat, valamint a különböző formák koncentrációjának eloszlását.

A Funahashi-modellben (2. egyenlet) felvázolt hatlépéses folyamat ellenére a fém-porfirinek kialakulása általában a porfirinre és a fémionra nézve is az általános tapasztalat szerint elsőrendű, és ebből kiindulva álltam neki a kiértékelésnek mind a kezdeti sebesség módszerével, mind a ZITA programmal.

Az ionerősség hatását a komplexképződésre a Davies-féle és a Brönsted-Bjerrum-féle összefüggés segítségével szerettem volna vizsgálni, azonban a Davies-egyenlet standard hőmérsékletre, 25 °C-ra vonatkozik, valamint 0,1-nél nagyobb molalitásnál nem is lehet alkalmazni.

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

$$\lg \gamma_{+-} = -0,509 |z_+ z_-| \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 I \right)$$

8. egyenlet: A Davies-féle egyenlet [42] ahol I az ionerősség (M), z_i az ionok töltése, γ_{+-} a közepes aktivitási tényező 25°C-on vízben, c^θ az egységnyi molaritás (M), x a folyamat bruttó rendüségénél eggyel kisebb szám ($x=r-1$).

Ebből kifolyólag a Brönsted-Guggenheim-Scatchard-egyenletet kellett felhasználnom:

3.4. A porfirin komplexek képződésének kinetikája

$$\lg \gamma_i = -z_i^2 D_i + \sum_k \varepsilon_{(i,k,I_m)} m_k, \text{ melyben } D_i = \frac{A\sqrt{I_m}}{1 + Ba_i\sqrt{I_m}}$$

9. egyenlet: A Brönsted-Guggenheim-Scatchard-egyenlet [43]

ahol i az adott ion sorszáma, a_i a hidratált ionjának átmérője, k az ellenionjainak sorszáma, D_i a Debye-Hückel –term az adott ionra, $\varepsilon(i,k)$ az ionkölcsonhatási együtthatók, m a molalitás, I_m az ionerősség molalitásban, A és B hőmérsékletfüggő állandók (2. kiegészítő táblázat)

Az ionkölcsonhatási együttható becslése $M_m L_n$ komplexre NX ionerősséget beállító közegében:

$$\varepsilon_{(M_m L_n, NX)} \approx (m \times \varepsilon_{(M,X)} + n \times \varepsilon_{(L,N)}) / (m + n)$$

10. egyenlet: Az ionkölcsonhatási együttható számítása [43]

Az általam számolt ε értékeket a 3. kiegészítő táblázat tartalmazza.

A Brönsted-Guggenheim-Scatchard-egyenletből számolt aktivitási tényezőket felhasználva, a Brönsted-Bjerrum- féle egyenlet segítségével vizsgáltam az ionerősség hatását, melyből arra lehet következtetni, hogyan változna a reakciósebesség, ha kizárólag az ionerősség befolyásolná azt.

$$\lg \frac{k}{k_{I=0}} = Q \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

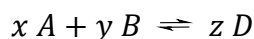
$$Q = \frac{1}{2} (dz^2)^{\#}$$

11. egyenlet: A Brönsted-Bjerrum-féle összefüggés [42]

ahol $k_{I=0}$ a zérus ionerősségre extrapolált sebességi állandó ($M^x s^{-1}$), Q a Brönsted-Bjerrum egyenes meredeksége, $(dz^2)^{\#}$ pedig az aktivált komplex töltésnégyzetéből levonva a reaktánsok töltésnégyzetének összegét

A koncentrációban meghatározott sebességi állandókat mind a Brönsted-Bjerrum-, mind az Eyring-Polányi-egyenlet alkalmazásához át kell számolni aktivitásban kifejezett értékekre az alábbi összefüggések szerint:

3.4. A porfirin komplexek képződésének kinetikája



$$v_+ = \frac{d[D]}{dt} = k_{c+}[A]^x[B]^y \quad v_- = \frac{d[D]}{dt} = k_{c-}[D]^z$$

$$k_{a+} = \frac{k_{c+}}{(c^\ominus)^{x+y-1}} \frac{\gamma_D}{\gamma_A^x \gamma_B^y} \quad k_{a-} = \frac{k_{c-}}{(c^\ominus)^{z-1}} \frac{\gamma_D}{\gamma_D^z}$$

$$K_a = \frac{k_{a+}}{k_{a-}} = \frac{K_c}{(c^\ominus)^{z-(x+y)}} \frac{\gamma_D^z}{\gamma_A^x \gamma_B^y}$$

12. egyenlet: Az aktivitásokkal felírt sebességi és stabilitási állandók számítása

ahol A és B kiindulási anyagok, D a termék, x , y és z a részrendek, k_c és K_c a molaritással, k_a és K_a az aktivitással megadott sebességi és stabilitási állandó, γ az aktivitási tényező, $c^\ominus$ az egységnyi molaritás

Ezt követően a hőmérséklet hatásából a sebesség-meghatározó lépés aktiválási paramétereit kaphattam meg, mely előző korrekció nélkül az aktivitási koefficiensek értéke meghamisította volna az aktiválási entrópia nagyságát.

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

13. egyenlet: Az Eyring-Polányi egyenlet [42]

ahol k az aktivitásokra számolt sebességi állandó, κ a transzmissziós együttható, k_B a Boltzmann-állandó ($1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$), T az abszolút hőmérséklet (K), h a Planck-állandó ($6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$), $\Delta S^\ddagger$ az aktiválási entrópia ($\text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), $\Delta H^\ddagger$ az aktiválási entalpia (Jmol^{-1}), R az egyetemes gázállandó ($8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

Valamint vizsgáltam az egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggését:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -R T \ln K$$

14. egyenlet: A van't Hoff-egyenlet (a reakció szabadentalpia-változása és egyensúlyi állandója közti összefüggés)

A másodfajú fémek komplexképződésével való összehasonlítást a 15. egyenlet segítségével végeztem, az izokinetikus viszonyok vizsgálatával. Ehhez a különböző fémionokkal, illetve eltérő ionerősség-szabályzókat tartalmazó közegben zajló reakciók aktiválási paramétereit kell ábrázolni egymás függvényében. Ha a reakcióik hasonló mechanizmussal

3.4. A porfirin komplexek képződésének kinetikája

mennek végbe, akkor a $\Delta H^\ddagger$ vs. $\Delta S^\ddagger$ görbe egy egyenes, melynek meredeksége β , egy abszolút hőmérséklet dimenziójú adatként úgy értelmezhető, hogy ezen a hőmérsékleten a különböző anyagok izokinetikus viszonyban lévő reakciói azonos sebességgel játszódna le az α tengelymetszetnek megfelelő értékű, aktiválási szabadentalpiával. A β nagyságától függően két határeset különböztethetünk meg: ha $\beta=0$, akkor izoentalpiás, tehát entrópiakontrollált; ha $1/\beta \rightarrow 0$, akkor izoentrópikus, vagyis entalpiakontrollált a sebesség-meghatározó lépés [44].

$$\Delta H^\ddagger = \beta \Delta S^\ddagger + \alpha$$

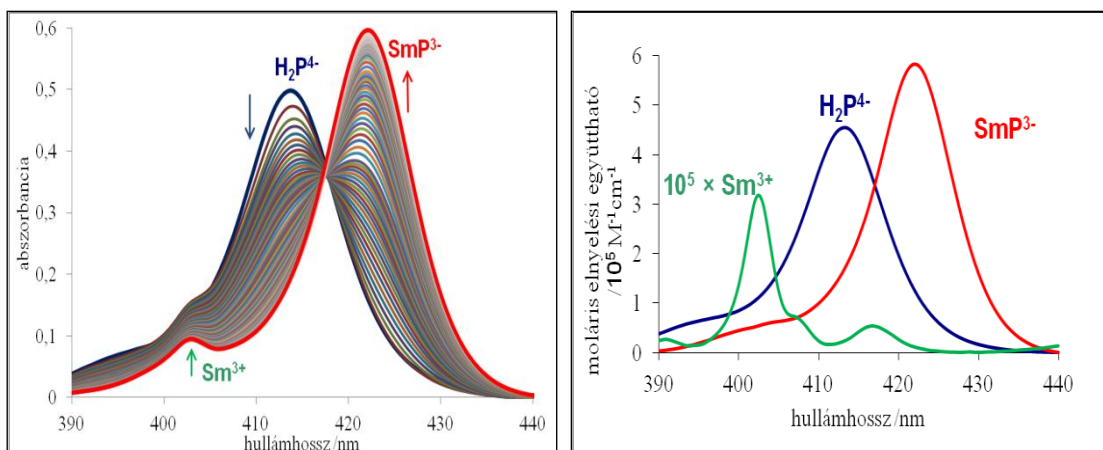
$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger = (\beta - T) \Delta S^\ddagger + \alpha$$

15. egyenlet: Az izokinetikusság vizsgálata [42, 44]

ahol $\Delta G^\ddagger$ az aktiválási szabadentalpia (Jmol^{-1}), α (Jmol^{-1}), β (K) pedig a paraméterek.

4. A monoporfirin komplex képződése

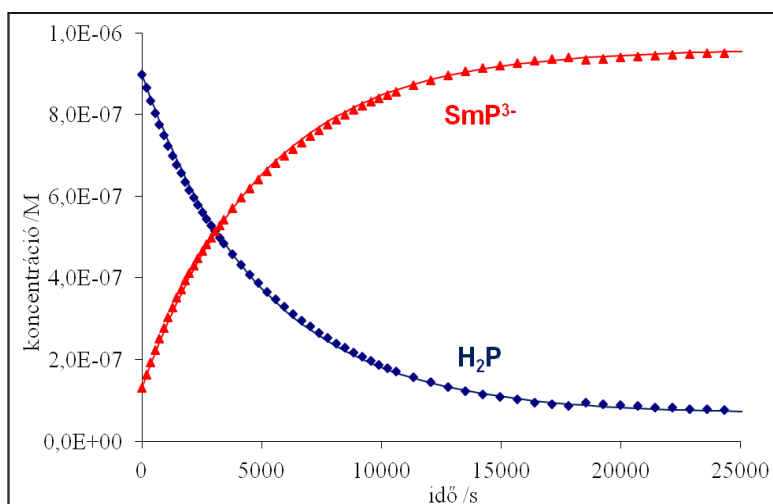
A samárium(III)-monoporfirin komplex kialakulását acetátiós közegben tudtam vizsgálni, mivel a fémionhoz kötődő acetátió gátolta még egy porfirin koordinálódását, hiszen erős O-donor, kétfogú ligandumként nem disszociál a fémionról [1]. A Soret-sávon a színek vörösbe tolódtak, a Q-sávok kezdtek összeolvadni, a kezdeti négy (öt) csúcs kettő (három) csúccsá, tehát egyértelműen látszott, hogy SAT komplex képződött (16. ábra).



16. ábra: A samárium(III)-monoporfirin képződésének követése a B-sávon és a meghatározott moláris elnyelési színek az 4. kiegészítő táblázat 3. sorának adatai alapján

4. A monoporfirin komplex képződése

A ZITA segédprogram futtatása során az illesztés csaknem tökéletes lett a mérési pontokra (17. ábra): jól látható, hogy a szabad porfirin eltűnésével arányosan képződött a monoporfirin komplex.



17. ábra: A monoporfirin komplex képződésének mért (jelölők) és ZITÁ-val számolt (folytonos vonal) koncentrációeloszlása az 4. kiegészítő táblázat 3. sorának adatai alapján

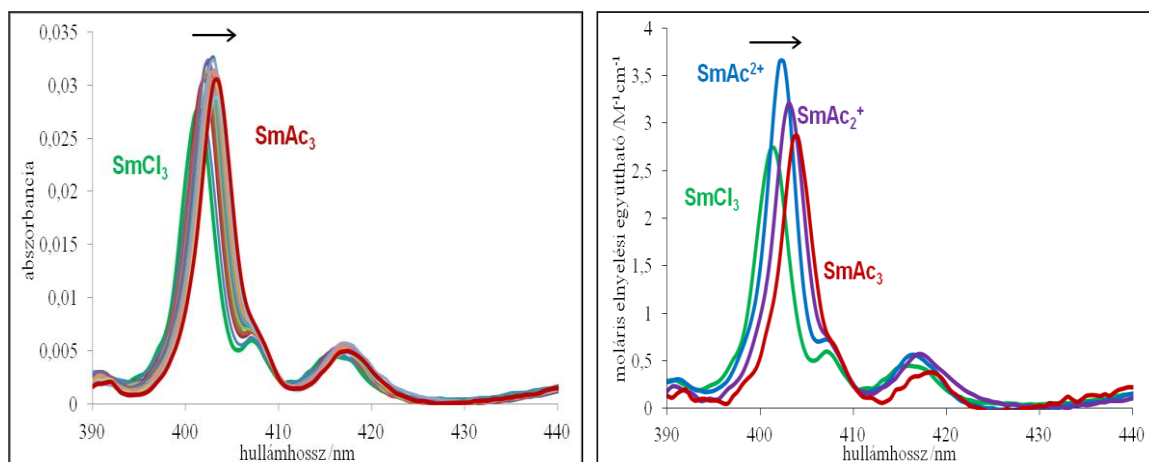
A mérések során azt tapasztaltam, hogy a $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ elnyelési színeképének maximuma eltolódott az acetátion koncentrációjának növelésével (18. ábra). Ezért kis koncentráció-lépésközű titrálási sort készítettem állandó fémion-koncentráció mellett, és a PSEQUAD program segítségével meghatároztam a különböző acetáto-formák stabilitási állandóját (1. táblázat) és egyedi moláris elnyelési színeképét (18. ábra). Előbbieket összevetve az irodalmi értékkel eltérések mutatkoztak. Az irodalomban szereplő adatokat indirekt módon határozták meg; a szabad acetát- és szamárium-formák koncentrációit mérték kinhidron elektróddal [45], míg én a különböző szamáriumacetát-formák elnyelésén keresztül számítottam ki a stabilitási állandók értékeit (1. táblázat).

	irodalmi érték [45]	PSEQUAD
$\lg\beta_1$	2,01	1,73
$\lg\beta_2$	3,26	2,73
$\lg\beta_3$	3,85	2,60

1. táblázat: A különböző szamárium-acetátformák stabilitási állandói ($I=1\text{M}$)

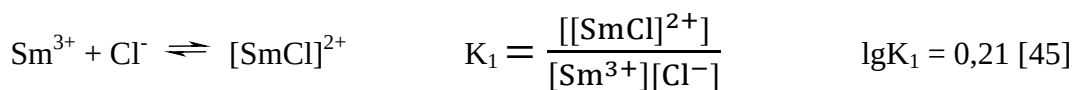
4. A monoporfirin komplex képződése

Ezek alapján a porfirinhez nem kötődő szamárium-formák minősége és eredő elnyelési színe is meghatározható bármilyen acetát-koncentrációnál.



18. ábra: A szamárium(III) színekének vörösbe tolódása és a különböző szamárium-acetátformák moláris elnyelési színe 1,0×10⁻² M állandó fémion- és 0-0,8 M változó acetát-koncentrációnál, állandó I = 1 M ionerősség mellett

A kutatási munkám elején kloridos közegben több porfirint tartalmazó komplex kialakulását vártuk, hisz a kloridion nem erősen koordinálódó ligandum, csak szemléltető szerepet tulajdonítottunk neki. Ezzel ellentétben 1 M kloridion-koncentráció mellett nem ez volt megfigyelhető; az acetátos közegbelihez hasonló színeket kaptam, döntően monoporfirin komplex keletkezett, tehát a kloro-ligandum axiálisan a fémionon maradt, nem disszociált le. Mivel a kloridion gyengén kötődő ligandum, a szakirodalomban is csak a monokloro-szamárium(III) forma stabilitási állandójára található adat, ezért én is csak ezzel számoltam. A Sm³⁺ ion 0,62 M kloridion-koncentráció mellett fele-fele arányban van jelen szabadon és [SmCl]²⁺ formában.



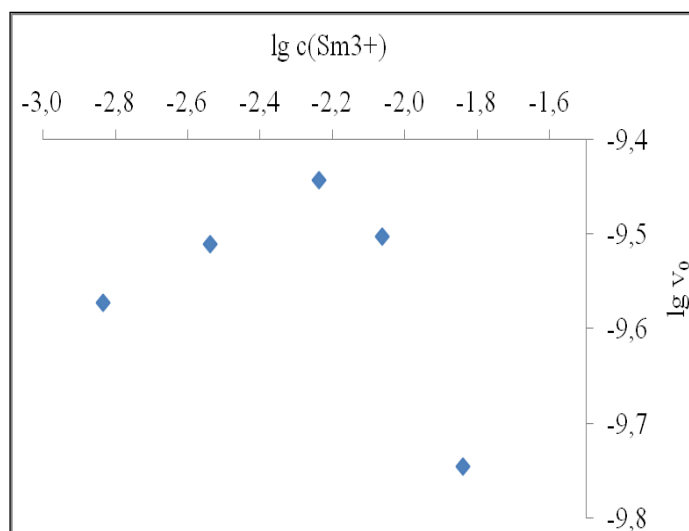
16. egyenlet: A monokloro-szamárium(III) képződési állandója

$$A [\text{SmCl}]^{2+} = [\text{Sm}^{3+}] \text{ egyenlőséghez } [\text{Cl}^-] = K_1^{-1}, \text{ melyből } [\text{Cl}^-] = 0,62 \text{ M}$$

1 M kloridion-koncentráció mellett, ellentétben az acetáttal, a kloridion nem volt hatással a fémion moláris elnyelési színeire, ezért az irodalomban található stabilitási állandó értékét nem is tudtam ellenőrizni spektrofotometriás módszerrel.

4.1. A fémion koncentrációjának változtatása

Ezen kinetikai vizsgálatokat 65°C-on termosztálva végeztem állandó porfirin-koncentráció mellett, a kiértékeléseket pedig először a kezdeti meredekség módszerével. A moláris színképek ismeretében Solver segítségével megkaptam a koncentráció eloszlásának időbeni változását. Majd a kapott kezdeti sebességek logaritmusát ábrázolva a bemérési fémion-koncentrációk logaritmusának függvényében, a várttal ellentétben nem egy egyenesre illeszkedő pontokat kaptam, melynek a meredekségből megkaptam volna a reakció rendűségét a fémionra nézve, hanem az értékek eloszlásszerű görbét rajzoltak ki (19. ábra). Mivel csak a fémion-koncentráció változott, minden más körülményt állandó értéken tartottam, a kísérleti tapasztalat arra utalt, hogy a porfirinbe épülni képes szamárium(III)-forma részaránya az összfémmion-koncentráció növelésével csak egy ideig emelkedik. Ez csak úgy képzelhető el, hogy oligomerizáció játszódik le, mely folyamat az inzercióra képes monomer szamárium(III) parciális mólszázalékát csökkenti. Ezen görbének kezdeti szakaszán a meredekség pozitív tört, végső szakaszán pedig negatív tört 1 M acetát-koncentráció mellett. Szentgyörgyi Csanád hallgatótársam munkája során szintén tört rend adódott neodímium(III)-ra nézve; acetátos közegben egyharmad körüli érték, mivel ő csak az alacsonyabb fémion-koncentrációtartományban vizsgálódott [35].



19. ábra: A fémion-koncentráció logaritmusának ábrázolása a kezdeti sebesség logaritmusának függvényében eloszlásszerű görbéhez vezet 1 M acetát-koncentráció mellett az 4. kiegészítő táblázat 4-9. sorai alapján

4.1. A fémion koncentrációjának változtatása

Ezek alapján arra lehet következtetni, hogy a samáriumion az oldatban oligomer formában van jelen, ami jellemző a lantanoida(III)ionokra. Ebben az összetett egységben az összekötő hidak szerepét valószínűleg az acetátionok töltik be hasonlóan a szakirodalomból ismert lantán(III)-klorid vizes oldatában is kimért $[(H_2O)_7La^{III}Cl_2La^{III}(H_2O)_7]Cl_4$, [di- μ -kloro-bisz{heptaakva-lantán(III)}]-(tetra)klorid dimerben a hídhelyzetű kloridokhoz [38]. Ezt a feladatot a fémion kisebb hidrolízise következtében jelenlévő hidroxidionok is elláthatják.

Így a porfirin komplex képződése mellett egy disszociatív egyensúlyi folyamat is lejátszódik. Az eloszlásszerű megközelítés helyett, ha csak a pozitív vagy a negatív törtrendű szakaszát látjuk a görbének, akkor azt a következőképpen is lehet értelmezni: a fémion oligomerizációjának foka a porfirinbe épülési reakció rendűségének reciproka. Így a sebességi egyenletet pontosítani kell, számolni kell az oligomerek képződésével és disszociációjával is. A pozitív tört rend megoldása lehet a következő egyenlet:

$$\begin{aligned} (Sm^{3+})_z &\Leftrightarrow z Sm^{3+} & K_d(z) &= \frac{[Sm^{3+}]^z}{[(Sm^{3+})_z]} \Rightarrow [Sm^{3+}] = (K_d(z) \times [(Sm^{3+})_z])^{\frac{1}{z}} \\ v &= k_+ \{H_2P^{4-}\} \{Sm^{3+}\} = k_+ \{H_2P^{4-}\} (K_d(z) \times [(Sm^{3+})_z])^{\frac{1}{z}} \\ \lg v_0 &= \lg k_+ + \lg c_{H_2P^{4-}} + \lg \{Sm^{3+}\}_0 = \lg k_+ + \lg c_{H_2P^{4-}} + \frac{1}{z} \times \lg c_{Sm^{3+}} + \lg \left(\frac{K_d(z)}{z} \right)^{\frac{1}{z}} \end{aligned}$$

17. egyenlet: A pozitív tört rend értelmezése a fémionra nézve

A negatív értéket pedig azzal lehet magyarázni, hogy miközben a porfirin számára hozzáférhető „z” darab monomer fémion felszabadul, kisebb fokszámú („a”) oligomer marad vissza (vagyis $a > 1$).

4.1. A fémion koncentrációjának változtatása

$$\begin{aligned}
 (\text{Sm}^{3+})_{2a+z} &\Leftrightarrow 2(\text{Sm}^{3+})_a + z \text{Sm}^{3+} & K_d(2a+z) &= \frac{[(\text{Sm}^{3+})_a]^2 [\text{Sm}^{3+}]^z}{[(\text{Sm}^{3+})_{2a+z}]} \\
 [\text{Sm}^{3+}] &= \left(K_d(2a+z) \frac{[(\text{Sm}^{3+})_{2a+z}]}{[(\text{Sm}^{3+})_a]^2} \right)^{\frac{1}{z}} = \left(K_d(2a+z) \frac{\frac{\varphi_{2a+z}}{2a+z} c_{\text{Sm}^{3+}}}{\left(\frac{\varphi_a}{a} c_{\text{Sm}^{3+}} \right)^2} \right)^{\frac{1}{z}} = \left(K_d(2a+z) \frac{\frac{\varphi_{2a+z}}{2a+z}}{\left(\frac{\varphi_a}{a} \right)^2} \right)^{\frac{1}{z}} c_{\text{Sm}^{3+}}^{-\frac{1}{z}} \\
 v_+ &= k_+ \{ \text{H}_2\text{P}^{4-} \} \{ \text{Sm}^{3+} \} = k_+ \{ \text{H}_2\text{P}^{4-} \} \left(K_d(2a+z) \frac{\frac{\varphi_{2a+z}}{2a+z}}{\left(\frac{\varphi_a}{a} \right)^2} \right)^{\frac{1}{z}} c_{\text{Sm}^{3+}}^{-\frac{1}{z}}
 \end{aligned}$$

18. egyenlet: A negatív tört rend értelmezése a fémionra nézve

Ahol φ_{2a+z} a „ $2a+z$ ” fokú oligomer, φ_a az „ a ” fokú oligomer szamárium(III) parciális móltörtje

A porfirin komplex képződésének sebessége fémion-kontrollált, ellentétben a kutatócsoportunkban már vizsgált másodfajú fémionok inzerációjával, mely reakciókat ligandum-kontrolláltnak találták [21] az Eigen-Wilkins-féle mechanizmusnak megfelelően, ciklikus ligandum esetén [23]. Ez annak köszönhető, hogy a lantanoida(III)ionok Pearson-féle keménységüknek köszönhetően stabil akvakomplexeket, illetve oligomereket is képeznek, melyekben a lágyabb N-donor porfirin-ligandum koordinációjának számára a kötőhelyeken az O-donor ligandumok cseréje lassú. Tehát kinetikai kontroll lép fel, és csak termodinamikai kontroll alatt lehet eltolni az összetett egyensúlyi rendszert a porfirin-komplex képződésének irányába a négyfogú ligandum erős kelát hatásából kifolyólag.

Ezek alapján összefüggés teremthető a kezdeti meredekség módszerével (vagy a ZITA kinetikai segédprogram segítségével) kapott látszólagos vagy mért sebességi állandó ($k_{+, \text{mért}}$) és a tényleges érték között (k_+), így utóbbi meghatározása is lehetővé válik az oligomerizációs reakció stabilitási állandójának meghatározását követően:

$$k_{+, \text{mért}} = k_+ \left(\frac{K_d(z)}{z} \right)^{\frac{1}{z}}$$

19. egyenlet: A mért és a tényleges sebességi állandó közötti összefüggés pozitív tört rend esetén

4.1. A fémion koncentrációjának változtatása

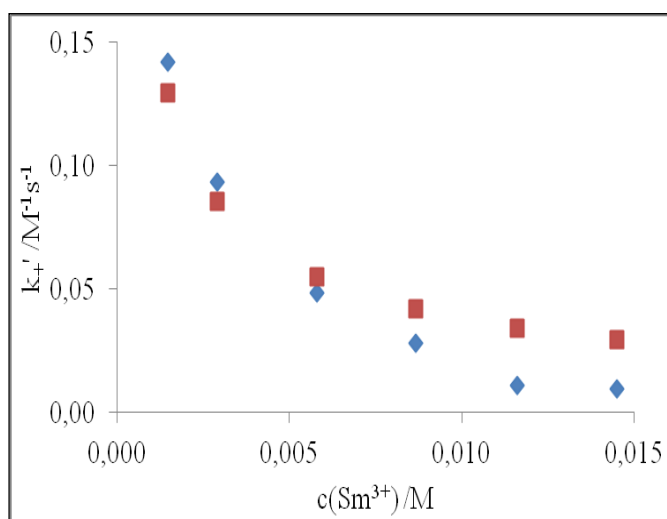
$$k_{+,mért} = \frac{k_+}{\alpha(\text{oligomer izáció})}$$

$$\alpha(\text{oligomer izáció}) = 1 + \sum_{i=1}^{z-1} (i+1) \times \beta_i (\text{oligomeri záció}) \times [\text{Sm}^{3+}]^i$$

20. egyenlet: A mért és a tényleges sebességi állandó közötti összefüggés, amennyiben többféle oligomer van a rendszerben, valamint az α számítása
 ahol „i” az oligomerizáció fokánál eggyel kisebb szám

Az MS Excel Solver bővítményének és a ZITA programnak a segítségével lépcsőzetes stabilitási, illetve képződési és disszociációs sebességi állandókat számoltam az oligomerizációs egyensúly leírására.

Ábrázolva a bemérési fémion-koncentráció függvényében a mért és a számolt szamárium(III)-monomer látszólagos sebességi állandóit (k'_{1+}), utóbbi értékei nem illeszkednek tökéletesen a számolt adatokra (20. ábra). Ennek oka, hogy a monomer szamárium(III) móltörtje tetramert feltételezve sem tudott ebben a bemérési fémion-koncentrációtartományban annyira részére csökkenni, mint amennyire a mért k'_{1+} esése megkívánná. A tetramer leírásához negyedfokú egyenletet kellett Excel-ben megoldanom, melynek analitikus formulája ugyebár ismeretes, ám a pentamer feltételezésével adódó ötödfokú egyenletre már csak speciális esetekben alkalmazható megoldóképlet. A Zita kinetikai program megfelelő felhasználásával a későbbiekben magasabb fokszámú oligomerek is feltételezhetővé válhatnak.



20. ábra: A mért és a számolt látszólagos sebességi állandók a bemérési szamárium(III) koncentrációjának függvényében (kék jelölővel a mért, pirossal a számolt előbbi értékei) az 4. kiegészítő táblázat 4-9. sorainak alapján

4.1. A fémion koncentrációjának változtatása

A ZITA alapján számolt sebességi és konszekutív stabilitási állandókat a 2. táblázat mutatja számárium(III)-tetramereket feltételezve az oligomerizációs folyamatban.

1 M Ac ⁻			
sebességi állandók		lépcsőzetes stabilitási állandók / M ⁻¹	
$k_{1+} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$5,11 \times 10^{-1}$	K_1	$3,31 \times 10^3$
k_{1-} / s^{-1}	$1,54 \times 10^{-4}$		
$k_{01+} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$6,72 \times 10^{-4}$	K_{01}	$1,61 \times 10^3$
k_{01-} / s^{-1}	$4,17 \times 10^{-7}$		
$k_{02+} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$9,48 \times 10^{-4}$	K_{02}	$1,54 \times 10^3$
k_{02-} / s^{-1}	$6,18 \times 10^{-7}$		
$k_{03+} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$2,08 \times 10^{-4}$	K_{03}	$1,46 \times 10^3$
k_{03-} / s^{-1}	$1,42 \times 10^{-7}$		

2. táblázat: A ZITA alapján számolt sebességi és stabilitási állandók acetátos közegben k_{oi} az oligomerizációs sebességi állandó, K_{oi} az oligomerizációs lépcsőzetes stabilitási állandó és $K_{oi} = 1/K_{d(i+1)}$

Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy mivel a monomer formában maradó számárium(III) koncentrációja két nagyságrenddel nagyobb (10^{-4} M), mint a bemérési porfiriné, a porfirinbe épülés nem csökkenti annyira a monomer mennyiségét, hogy az az oligomerizációs egyensúlyt jelentősen megváltoztatná. Összehasonlításképpen a Szentgyörgyi Csanád munkájában kapott eredmények ettől eltérnek, a lépcsőzetes stabilitási állandók 10^4 M^{-1} nagyságrendűek, a monomer neodímium(III)ionra vonatkozóé pedig 10^5 M^{-1} nagyságú érték [35]. Tehát nála már jóval kisebb fémion-koncentráció is elegendő volt a mérhető sebességű komplexképződéshez, és emiatt a kisebb bemérési Nd(III)-koncentráció miatt a porfirinbe épült monomer fémion mennyiségének pótlására az oligomereknek disszociálni kellett 0,01 M tervezett ionerősség mellett. Ugyanakkor fontos megjegyezni, hogy én nagyobb és állandó ionerősség mellett dolgoztam, tehát ez is okozhatja ezt a különbséget.

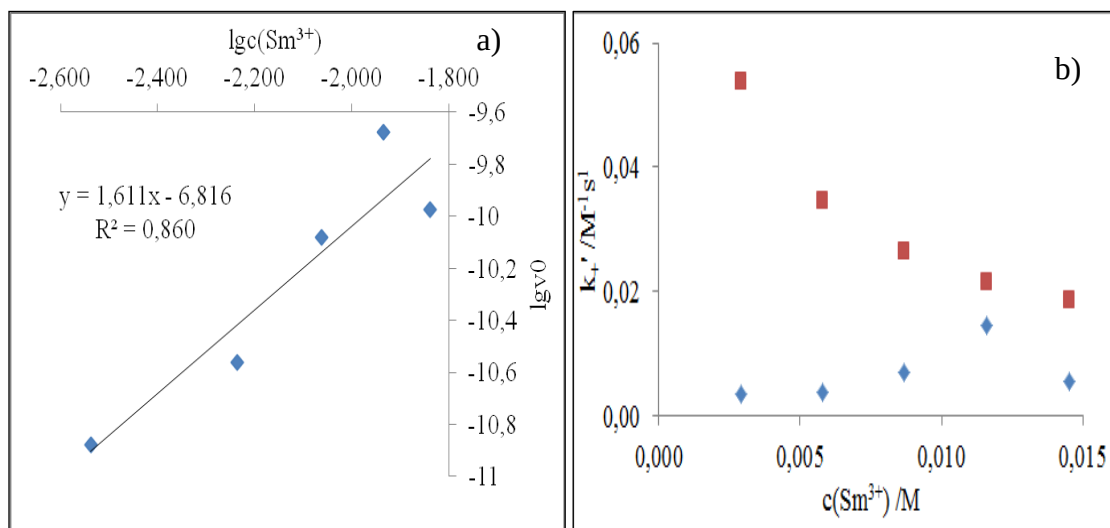
Felmerülhet az a kérdés, hogy ezen oligomerizáció jelensége ellentétben állhat-e a titrálás eredményével, hisz ott monomer fém-acetáto-komplexekkel számoltam a PSEQUAD

4.1. A fémion koncentrációjának változtatása

programban. Azonban nem beszélhetünk ellentétéről, mivel úgy fest, hogy spektrofotometriai szempontból nincs különbség az oligomer és a monomer forma színképe között. Erre a következtetésre az alapján jutottam, hogy kloridionos oldatokban sem különbözött a moláris elnyelési állandók maximumának értéke, pedig kis kloridion-koncentrációnál – annak koordinációjának hiányában – akvakomplex formában van jelen a szamárium(III)ion. Ezzel szemben a nagyobb klorid-koncentráció esetén képződő monokloro-szamárium(III) is oligomerizálódik. Azonban összességében ezen oligomerizációs egyensúlyok spektrofotometriai vizsgálatának tanulsága, hogy a hídligandumok nem befolyásolják a fényelnyelést, az alkotó monomeregységek külön-külön abszorbeálnak, tehát ez arra is utal, hogy fém-fém kötés, f-f kölcsönhatás nem alakulhat ki a szamárium(III)ionok között acetátos és kloridos közegben sem. Sőt a kloridionnak már a koordinációja sem okoz változást – az acetátiónnál tapasztalt vöröseltolódást sem – a fémion elnyelési színképében, ezért az erre a reakcióra a szakirodalomban talált egyensúlyi állandó értékét, mint már említettem, nem is tudtam ellenőrizni spektrofotometriás vizsgálataim alapján.

Kloridos közegben állandó 1 M klorid-koncentráció mellett a folyamat átlagrendje a kezdeti meredekség módszerrel számolva 1,6 körüli érték lett (21. ábra a) része). Ha viszont figyelembe vesszük az akvakomplexnek és a monokloro-szamárium(III)nak az egymástól független oligomerizációját, akkor a 21. ábra b) részén látható csökkenést kellene tapasztalnunk. Ez azt sugallja, hogy a kétféle forma oligomerizációja a kisebb koncentrációnál egymást felerősítve csökkenti az oldatban a porfirinbe épülni képes monomerek részarányát, ami további vizsgálatokat igényel még.

4.1. A fémion koncentrációjának változtatása



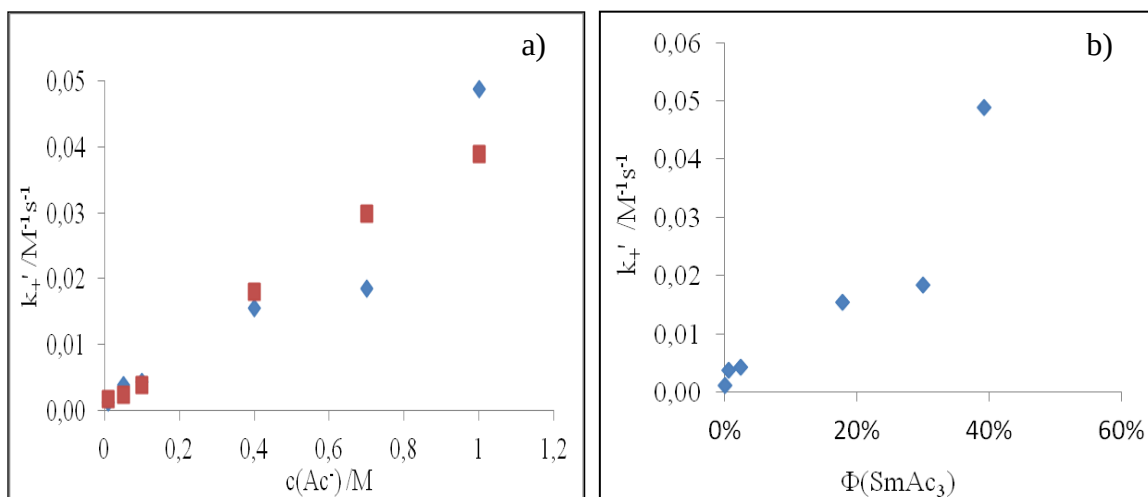
21. ábra: A fémion rendűségének meghatározása a kezdeti meredekség módszerével 1 M klorid-koncentráció mellett a 5. kiegészítő táblázat 6-11. sorainak adatai alapján (a), valamint a látszólagos sebességi állandók kék jelölővel a mért, és pirossal a számolt értékei (b)

4.2. Az ionerősség-szabályzó ionok koncentrációjának hatása

Állandó fémion- és porfirin-koncentráció mellett az acetátion mennyiségének növelésével együtt járt az ionerősség növekedése is. Állandó samárium(III)-koncentráció ($1,16 \times 10^{-2}$ M) mellett változtatva az acetátionét (a 0,01–1 M tartományban) a reakciósebesség nőtt. Ennek okáról pontosabb képet akartam kapni, hisz a pozitív töltésű fémion és a negatív porfirin reakciójában az ionerősség növekedésével a sebességnek csökkennie kellett volna, mivel az ionok között ható elektrosztatikus vonzóerő nem lesz annyira domináns. Azonban az acetát-koncentráció emelésével nem csak az ionerősséget növeltem, hanem a 3., „A monoporfirin komplex képződése” fejezet bevezetőjében tárgyalt egyensúlyi vizsgálatoknak megfelelően a fémionhoz koordinálódó acetátionok átlagos koordinációs számát is. Ezért ennek a két hatásnak az elkülönített vizsgálata céljából a nem koordinálódó perklorátion segítségével az ionerősséget állandóra, 1 M-re állítottam be, és változtattam az acetátion koncentrációját (22. ábra a) része). Az acetát koncentrációjának növelésével arányosan a triacetáto-samárium(III)-forma részaránya is nőtt, melynek parciális mólszázalékával együtt változott a reakciósebesség (22. ábra b) része). Vagyis ez a forma épül be a leggyorsabban, ennek köszönhető a növekvő tendencia a reakciósebességben. Ebben a vélhetően 8-as koordinációs számú és kocka (CU-8)

4.2. Az ionerősség-szabályzó ionok koncentrációjának hatása

szimmetriájú komplexben a három acetát által elfoglalt hat koordinációs helyen kívül maradó két, aszimmetrikus pozícióban található vízligandum cseréjét gyorsítja a szemközti acetáttal a transz hatása révén [16, 21]. (Ha a nonaakva-szamárium(III) komplexre jellemző kilences koordinációs számú TPRS-9, mindhárom négyzetlapján centráltnál trigonális prizma poliéderben a három acetát hat vizet helyettesítene, akkor szimmetrikusabban elhelyezkedve talán kevésbé tudná kifejteni transz hatását).



22. ábra: A mért (kékkel) és a számolt (pirossal) sebességi állandó növekedése az acetáttal koncentrációjának és egyben a triacetáto-szamárium(III)-forma részarányának emelkedésével 1 M ionerősség mellett, az 4. kiegészítő táblázat 8. és 10-14. sorainak adatai alapján

A mért sebességi állandót a következő egyenlet alapján számoltam ki:

$$k_{+ \text{ mért}} = \Phi_0 \times k_+(\text{Sm}^{3+}) + \Phi_1 \times k_+([\text{SmAc}]^{2+}) + \Phi_2 \times k_+([\text{SmAc}_2]^+) + \Phi_3 \times k_+([\text{SmAc}_3])$$

21. egyenlet: A sebességi állandó és a különböző szamárium-acetát formák parciális móltörtje közötti összefüggés

Az axiális ligandum gyorsító hatását vizsgálva meghatároztam a különböző szamárium(III)-acetát formáknak a komplexbe épülési sebességi állandóját. Az első ligandum koordinációja 1,8-szeresére növeli a fémion porfirinbe épülési sebességi állandóját, ez annak köszönhető, hogy transz hatása révén gyorsítja a vízcserét, valamint hozzájárulhat ehhez az aktivitási koefficiensek nagysága is. A második acetát

4.2. Az ionerősség-szabályzó ionok koncentrációjának hatása

koordinációja lassít, blokkolja a komplexálódást, mely azzal magyarázható, hogy szerkezeti változás következik be a diacetáto-tetraakva-szamárium(III) komplex kialakulásával; a 9-es koordinációs szám 8-asra csökken, kocka koordinációs poliéder jön létre, melyben a két acetátion egymással szemben elhelyezkedve kioltja egymás transzhatását. Ebbe a szerkezetbe épül be a harmadik acetát is, és az így kialakuló triacetáto-komplex majdnem 71-szer gyorsabban épül be a porfirin koordinációs üregébe, mint az akvakomplex (3. táblázat). Ez a nagy különbség a mono- és triacetáto-forma hatása között abból eredhet, hogy előbbi TPRS-9, míg utóbbi CU-8 alakú. Valószínűleg a kocka poliéder alakul ki a porfirin-komplexben is, így az is okozza a triacetáto-forma gyorsabb beépülését, hogy abban a fémion koordinációs környezetének már nem kell jelentősen megváltoznia, csak egy acetátnak kell disszociálnia onnan.

$k_+ (\text{Sm}^{3+}) / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$1,40 \times 10^{-3}$
$k_+ ([\text{SmAc}]^{2+}) / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$2,57 \times 10^{-3}$
$k_+ ([\text{SmAc}_2]^+) / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	0
$k_+ ([\text{SmAc}_3]) / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$9,90 \times 10^{-2}$

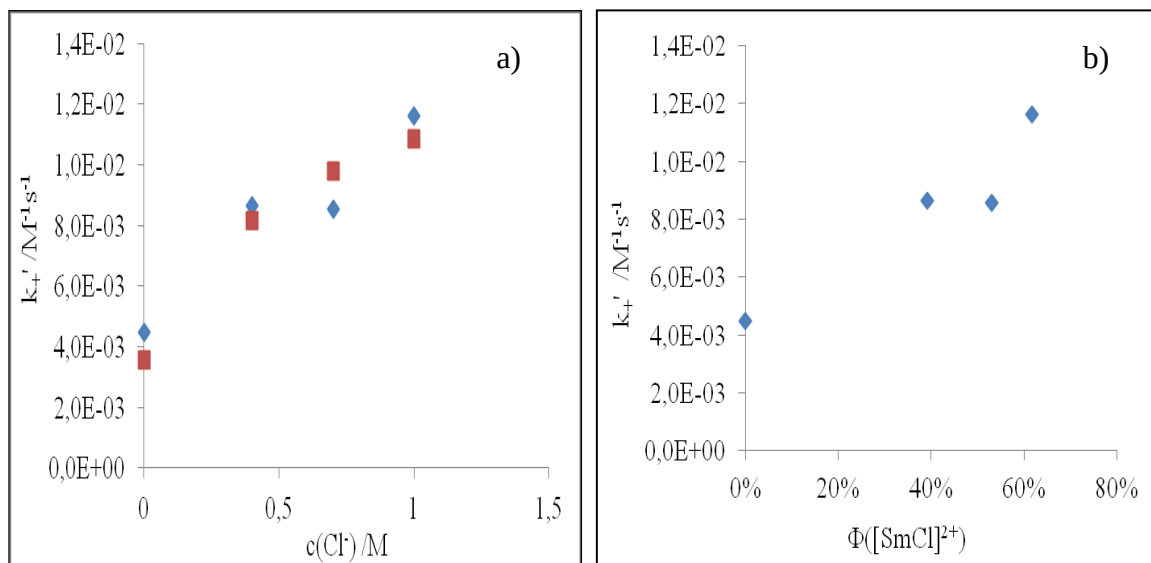
3. táblázat: A különböző szamárium(III)-acetát formák beépülési sebességi állandója a porfirinbe

A ZITA által kapott eredményekből látni, hogy a k_+ értéke nőtt az acetát-koncentráció növelésével (4. kiegészítő táblázat 8. és 10-14. sora), tehát ez alátámasztja a kezdeti meredekségből kapott eredményeket. A stabilitási állandó értékei viszont szórnak. A szamárium(III)ion és a porfirin asszociációs egyensúlya eltolódik, hisz az acetát- és a fémion melléreakciójával is számolni kell, tehát a porfirin számára kevesebb szamárium(III)ion marad szabadon. Így látszólagos stabilitási állandóról ($K' = K/\alpha$) kell beszélnünk. Jelen esetben ez a kifejezés úgy is felírható, hogy $K' = K \times \Phi_{\text{Sm}(\text{Ac})_x}$, ahol $\Phi_{\text{Sm}(\text{Ac})_x}$ annak az acetáto-formának a parciális móltörtje, melynek megfelelő számú acetátion a fémionon marad a porfirin koordinációs üregében. A látszólagos stabilitási állandó egyik acetáto-forma móltörtjével sem változott egyenes arányosságban – szemben a képződési állandó és a triacetáto-forma közötti lineáris kapcsolattal. Ez arra utal, hogy az acetátos és a porfirines egyensúly nem független egymástól, hanem a két rendszer csatolt. A disszociációs állandó viszont együtt változott a diacetáto-forma részarányával, tehát ez megerősíti a porfirin komplexben is a 8-as koordinációs szám megvalósulását.

4.2. Az ionerősség-szabályzó ionok koncentrációjának hatása

Állandó acetát-koncentráció mellett (0,1 M), csak az ionerősség növelésével a reakciósebesség a vártan megfelelően csökken, tehát a monoporfirin képződése lelassul. (4. kiegészítő táblázat 3. és 8. sora) a k_+ a felére csökkent, k_- a tízszeresére nőtt, és így a hányadosuk, a látszólagos stabilitási állandó értéke csökkent, mely a porfirin komplex kialakulásának asszociációs jellegét támasztja alá.

Kloridos közegben a klorid koncentrációjának változtatásával szintén az ionerősség hatását szerettem volna vizsgálni. A reakció sebessége nőtt a klorid-koncentráció növelésével (23. ábra a) része). Azonban itt sem csupán az ionerősség változott, hanem a monokloro-szamárium(III) -forma mennyisége is az oldatban (23. ábra b) része). Ebben a komplexben a kloroligandum a mindhárom négyzetlapján centrált trigonális prizma (TPRS-9) egyik négyzetlapja feletti helyet elfoglalva, a fémion ellentétes oldalán transz hatása révén gyorsítja a vízligandumok cseréjét, ezzel elősegítve a N-donor porfirin koordinációját. A forma részarányának növekedése okozta a sebesség növekedését, hiszen ha csak az ionerősség növekedne, akkor lassulnia kellett volna a folyamatnak.



23. ábra: A mért (kékkel) és a számolt (pirossal) sebességi állandó növekedése a kloridion koncentrációjának és egyben a monokloro-szamárium(III) -forma részarányának növekedésével (perkloráttal állandó, 1 M ionerősségre, szabályozott közegben), a 5. kiegészítő táblázat 10. és 14-15. és a 7. kiegészítő táblázat 5. sora alapján

Meghatároztam a makrociklusba épülési sebességi állandókat, mely eredményekből kiderül, hogy a monokloro-szamárium(III) 4,3-szeresére gyorsítja a porfirinbe épülést az akvakomplexhez képest (4. táblázat). Előbbiből biszporfirin nem képződik, csak kis klorid-

4.2. Az ionerősség-szabályzó ionok koncentrációjának hatása

koncentrációnál lehetséges az axiális kloridion elég gyors disszociációja ahhoz, hogy annak a helyére lassan porfirin kötődhet.

$k_+ (\text{Sm}^{3+}) / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$3,55 \times 10^{-3}$
$k_+ ([\text{SmCl}]^{2+}) / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$1,54 \times 10^{-2}$

4. táblázat: A nonaakva-szamárium(III) és a monokloro-oktaakva-szamárium(III) porfirinbe épülési sebességi állandója (k_0) és utóbbi stabilitási állandója

Összehasonlítva a három különböző ionerősség-szabályzó ion hatását – kissé megelőlegezve a perkloráttal végzett kísérleteket, melynél a sebességi állandó $4,48 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ –, láthatjuk, hogy a várttal ellentétben az akvakomplexek sebességi állandója nem ugyanaz a közegtől függetlenül. Ennek oka az lehet, hogy ezek az állandók még csak látszólagosak, melyekben az axiális ligandumok hatását figyelembe vettük, viszont az oligomerizációjét még nem. Tehát a sebességi állandók az akvakomplexre nézve:

$$k_+'(\text{Sm}^{3+}) = k_+(\text{Sm}^{3+}) / \alpha_{\text{oligomerizáció}} = k_+(\text{Sm}^{3+}) \times \Phi_{0(\text{oligomerizáció})}$$

22. egyenlet: A látszólagos sebességi állandó kapcsolata az oligomerizációs folyamatokkal

Valamint a monokloro-szamárium(III) nagyobb mértékben gyorsít, mint a monoacetát-szamárium(III), melynek oka a kloridionnak az acetáténál nagyobb mezomer effektusa lehet.

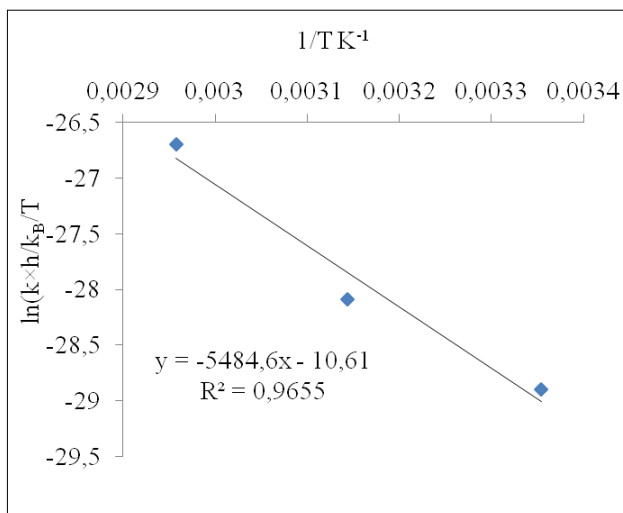
Tisztán az ionerősség vizsgálatára a kloridion 1 M koncentrációban nem volt alkalmas, ezért ezen vizsgálatokat csak kis klorid-koncentráció mellett végeztem el, melyre a 5.2. Az ionerősség-szabályzó ionok koncentrációjának hatása című fejezetben térnék ki.

4.3. A hőmérséklet változtatása

Acetátos és kloridos közegben is vizsgáltam a hőmérséklet hatását a reakciósebességre állandó fémion-, porfirin- és acetát- vagy klorid-koncentráció mellett. A molaritás értékeket 25 °C-ra számoltam, így szükséges volt az oldatok molalitásának kiszámítása is,

4.3. A hőmérséklet változtatása

mely a hőmérséklet emelésével nem változik. Meghatároztam az aktivitásokkal számolt sebességi állandót a 12. egyenlet segítségével. Az aktivitási koefficiens kiszámításához a Brönsted-Guggenheim-Scatchard-egyenletet alkalmaztam (9. egyenlet). Az ehhez használt Debye-Hückel hőmérsékletfüggő állandókat, a molalitások kiszámolásához vett sűrűségeket és a kölcsönhatási tényezők számszerű adatait a., 1. 2 és 3. kiegészítő táblázatok tartalmazzák.. A sebességi állandó és az Eyring-Polányi-féle egyenlet segítségével (13. egyenlet) határoztam meg az aktiválási entalpia- és entrópiaváltozást, előbbiből a reaktánsok szerkezeti torzulásának mértékére, utóbbiból a sebességmeghatározó lépés típusára következtethetünk. Az $\ln(k \times h/k_B/T)$ értékét ábrázolva az $1/T$ függvényében, az egyenes meredeksége megadja az aktiválási entalpiaváltozást, az y tengelyen lévő metszéspontja pedig az aktiválási entrópiaváltozást.



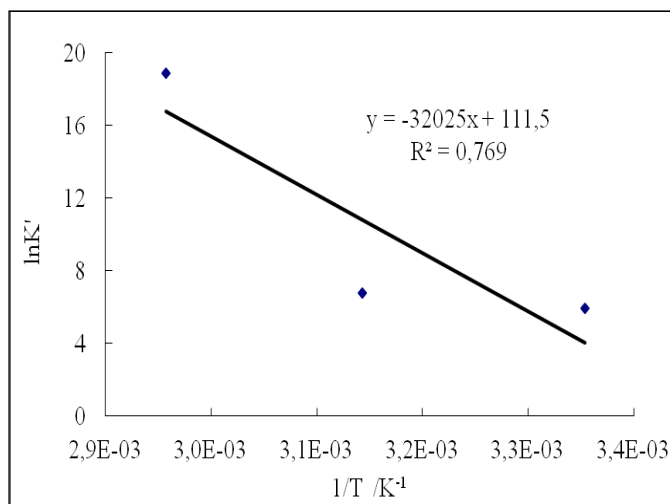
24. ábra: Az aktiválási entalpia- és entrópiaváltozás kiszámítása az Eyring-Polányi egyenlet segítségével a kezdeti meredekség módszerből kapott értékekkel, az 4. kiegészítő táblázat 8., 15. és 16. sorainak alapján acetátos közegben

Acetátos közegben az $\Delta H^\ddagger$ értéke 46 kJ mol^{-1} -nak adódott, melynek mértéke arra utal, hogy az alkotók szerkezeti változása jelentős, tehát a porfirinváz torzulása is szerepel a sebesség-meghatározó lépések kombinációjában. Az $\Delta S^\ddagger$ értéke a transzmissziós együttható egységnyi nagysága ($\kappa=1$) esetén $-88 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $\kappa=0,5$ esetén $-82 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Látható, hogy a transzmissziós együttható nem befolyásolja számottevően az aktiválási entrópiát. A negatív érték mutatja, hogy a komplexálódás asszociatív módon megy végbe. Ezek az értékek előjelüket és nagyságrendjüket tekintve hasonlóak a másodfajú fémionok ugyanezen anionos porfirinbe történő épülésének aktiválási entalpia- és entrópiaváltozásához (36. ábra) [21], amelyeknél a fémionok monomerként vannak jelen

4.3. A hőmérséklet változtatása

az oldatban. Tehát ez azt sugallja, hogy acetátos közegben a szamárium(III)ionoknak monomerként kell beépülnie.

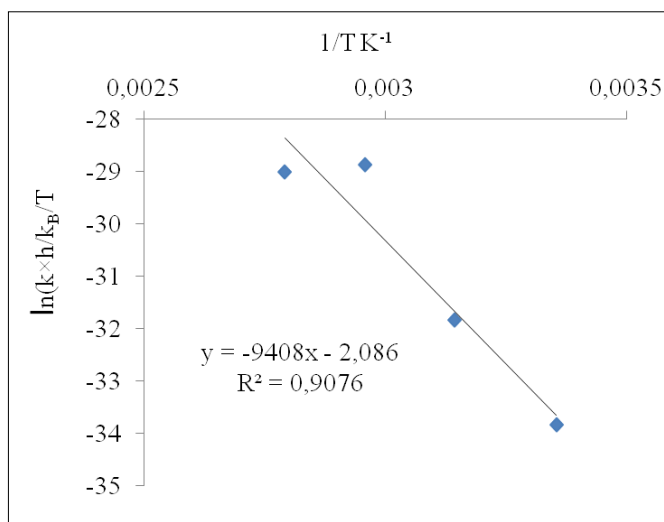
A ZITA futtatásából kapott eredményekből szintén látható, hogy a hőmérséklet emelésével a látszólagos stabilitási állandó nőtt (1. kiegészítő táblázat 8., 15. és 16. sora). A van't Hoff-egyenlet (14. egyenlet) alapján a szabadentalpia-változásnak egyre negatívabbnak, tehát az entrópia-változásnak pedig pozitívnak kell lennie. Az entrópia valóban nő, hiszen a porfirin négyfogú ligandumként koordinálódva több egy- (víz, ill. klorid) vagy kétfogú (acetát) ligandumot szorít ki a fémion koordinációs övezetéből (továbbá a két pirrol-proton is disszociál), így növeli a rendezetlenséget a rendszerben. Az $\ln K'$ értékét az $1/T$ függvényében ábrázolva (25. ábra), a meredekségből az ΔH 266,3 kJ mol⁻¹, a tengelymetszetből számolva az ΔS pedig 926,6 J K⁻¹mol⁻¹ lett. Ez alátámasztja a kísérletek során a magas hőfok beállításának indokoltságát is.



25. ábra: A látszólagos stabilitási állandó hőmérsékletfüggése 4. kiegészítő táblázat 8., 15. és 16. sorainak alapján (acetátos közegben)

Kloridos közegben (26. ábra) az aktiválási entalpiaváltozás ($\Delta H^\#$) értéke 78,8 kJ mol⁻¹-nak adódott, tehát a porfirin-váz torzulása a sebesség-meghatározó lépésben nagy. Ez több mint másfélszer nagyobb lett, mint acetátos közegben, mely arra utal, hogy a szamárium(III)ion kiindulási formájának nagyobb változást kell szenvednie, mint acetátos közegben. Az aktiválási entrópiaváltozás csökkenése pedig szintén ezt erősíti meg: $\kappa=1$ esetén -17 J K⁻¹mol⁻¹, $\kappa=0,5$ esetén -12 J K⁻¹mol⁻¹. A transzmissziós tényezőből adódó entrópiakülönbség szintén nem számottevő abból a közelítésből, hogy az aktiválási entrópiaváltozás negatív érték, tehát a komplexálódás szintén asszociatív mechanizmussal megy végbe.

4.3. A hőmérséklet változtatása



26. ábra: Az aktiválási entalpia- és entrópiaváltozás kiszámítása kloridos közegben az Eyring-Polányi egyenlet segítségével a kezdeti meredekség módszerrel, a 5. kiegészítő táblázat 10. és 16-18. sorainak alapján (kloridos közegben)

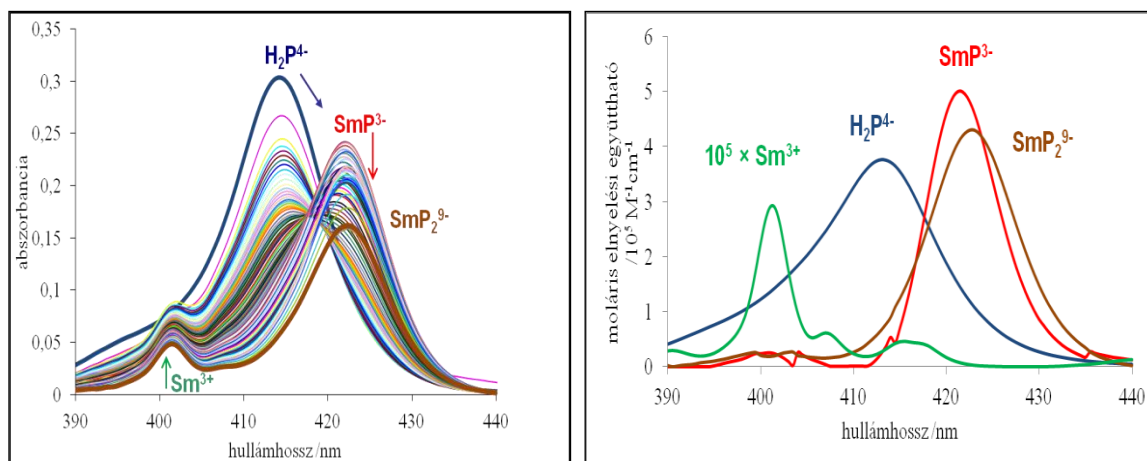
Kloridos közegben az egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggéséről viszont nem kaphattam egyértelmű képet, mert alacsonyabb hőmérsékleten a hosszabb reakcióidő ellenére sem volt nagymértékű a komplexképződés, tehát a rendszer még nem közelítette meg az egyensúlyi állapotot (a 5. kiegészítő táblázat 10. és 16-18. sorai alapján).

Összességében elmondhatjuk, hogy a porfirinváz torzulása, valamint a fémion és a ligandum asszociációja együtt alkotja a sebesség-meghatározó lépést.

5. A biszporfirin komplex képződése

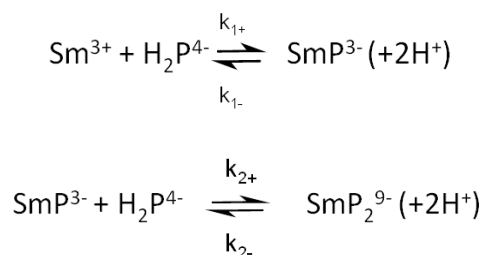
Viszonylag kis klorid-koncentráció (0,01 és 0,1 M) és a nem koordinálódó perklorátion mellett a színekben egyértelműen látszott, hogy többporfirines rendszerrel van dolgunk, hisz az abszorbancia maximuma körülbelül a felére csökkent a kiindulási szabad porfirinéhez (27. ábra), illetve az acetátos közegben képződő monoporfirin komplexéhez képest (16. ábra), mely biszporfirin komplex kialakulását sugallja. Ezzel összhangban az elnyelési maximumok is vörösbe tolódtak.

5. A biszporfirin komplex képződése

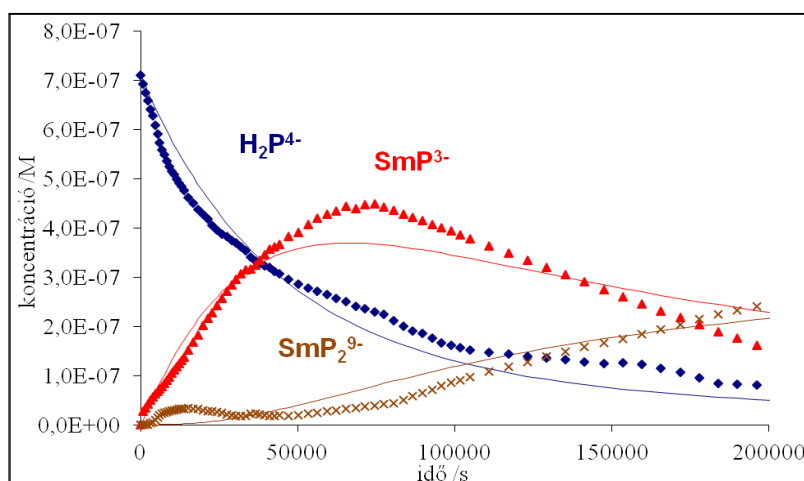


27. ábra: A biszporfirin komplex színképének B sávja és a moláris elnyelési színképek, $1,16 \times 10^{-2}$ M fémion- és $7,10 \times 10^{-7}$ M porfirin-koncentráció mellett

A ZITA futtatása során a 23. egyenlet reakciósémáját vettem alapul, a kapott koncentrációeloszlást a 28. ábra mutatja.



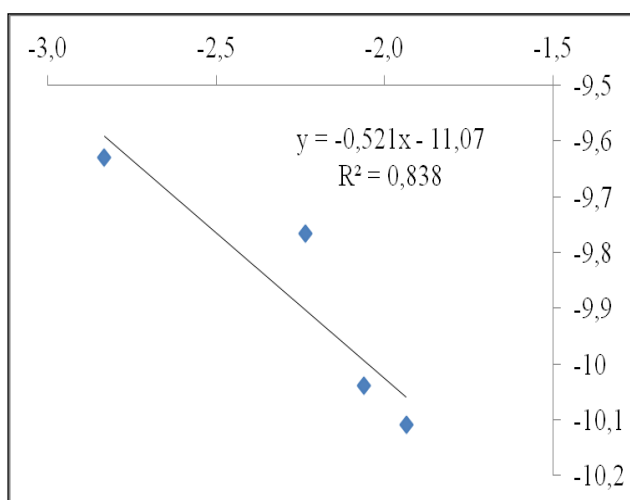
23. egyenlet: A mono- és biszporfirin komplex képződésének egyensúlyi reakciója



28. ábra: A biszporfirin komplex képződésének mért (jelölők) és ZITÁ-val számolt (folytonos vonalak) koncentráció-eloszlása, $1,16 \times 10^{-2}$ M fémion- és $7,10 \times 10^{-7}$ M porfirin-koncentráció mellett

5.1. A fémion koncentrációjának változtatása

1 M perklorát-koncentrációnál szintén állandó porfirin-koncentráció mellett és 65°C-on vizsgáltam a komplexálódást. A kezdeti meredekség módszerével a reakció rendjére negatív törtszámot kaptam, de az értékek valószínűleg szintén eloszlás szerű görbét mutathatnak, bár csak a csökkenő részét látni, a felfutó szakaszát nem. Ebből a munkám elején arra következtettem, hogy jelen esetben nagyobb oligomerizációs fokról, hexamer képződéséről beszélhetünk, de a kiértékelés során elegendő volt tetramert feltételezni, csak nagyobb oligomerizációs stabilitási állandókkal, mely azt eredményezte, hogy ezek a kísérleti eredmények az eloszlásszerű görbe csökkenő szakaszára essenek már.



29. ábra: A kezdeti meredekség módszerével kapott negatív tört rend a fémionra nézve 1 M perklorát mellett a 7. kiegészítő táblázat 1. és 3-5. sorai alapján

A tényleges oka az lehet, hogy már a legkisebb fémion-koncentráció mellett is kisebb a porfirinbe épülni képes monomer szamárium(III) részaránya az oligomerekhez képest, ami abból következik, hogy a lépcsőzetes stabilitási állandók értéke nagyobb az acetátos közegbelihez képest. A ZITÁ-val kapott konszekutív stabilitási állandó értékeket az 5. táblázat mutatja.

1 M ClO ₄ ⁻			
sebességi állandók		lépcsőzetes stabilitási állandók	
$k_{1+} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$2,60 \times 10^{-1}$	K_1 / M^{-1}	$1,37 \times 10^2$
k_{1-} / s^{-1}	$1,9 \times 10^{-3}$		
$k_{2+} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$1,35 \times 10^3$	$K_{1:2} / \text{M}^{-1}$	$1,51 \times 10^7$
k_{2-} / s^{-1}	$8,92 \times 10^{-5}$		
$k_{01+} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$7,40 \times 10^{-4}$	K_{01} / M^{-1}	$3,71 \times 10^3$
k_{01-} / s^{-1}	$1,99 \times 10^{-7}$		
$k_{02+} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$6,11 \times 10^{-5}$	K_{02} / M^{-1}	$3,54 \times 10^3$
k_{02-} / s^{-1}	$1,73 \times 10^{-8}$		
$k_{03+} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$6,92 \times 10$	K_{03} / M^{-1}	$3,37 \times 10^3$
k_{03-} / s^{-1}	$2,05 \times 10^{-2}$		

5. táblázat: A sebességi és a lépcsőzetes stabilitási állandók perklorátos közegben, melyek

a 7. kiegészítő táblázat 1. és 3-5. soraira közösen futtatott eredmények

ahol a k_{i+} , k_{i-} , K_1 és $K_{1:2}$ a mono- és a biszporfirin komplexre vonatkozó sebességi és stabilitási állandó; k_{oi+} , k_{oi-} és K_{oi} a szamárium(III)-oligomerek sebességi és stabilitási állandói

Tehát ezen értékekből látszik, hogy a perklorátos közegben az oligomerek lépcsőzetes stabilitási állandói több mint kétszer nagyobbak az acetátos közegbelieknél. Ez arra utal, hogy a döntően di- és triacetáto-szamárium(III) monomeregységek közötti hídkötések gyengébbek, mint a perklorátos közegben jelenlévő nonaakva- vagy legfeljebb monohidroxo-oktaakva komplexek közöttiek. A triacetáto monomeregységek közötti hídkapcsolat kialakításához az acetátokkal szembeni, transzpozícióban lévő vizeknek (vagy hidroxidnak) kell a hídligandum szerepét ellátni, de az acetátok ezeknek a transzhelyzetű ligandumoknak a cseréjét gyorsítják; ez lehet az oka annak, hogy a hídkötés is könnyebben felszakad, vagyis az oligomerizációs hajlamuk, a stabilitási állandójuk kisebb. Továbbá látszik, hogy a monomer szamárium(III)-nak a porfirinbe épülési sebességi állandója perklorátos közegben majdnem fele akkora, mint acetátos közegben. Ez ellentmondásnak tűnhet azzal, amikor magában az axiális ligandumoknak a gyorsító hatását vizsgáltam (4.2 Az ionerősség-szabályzó ionok koncentrációjának hatása című

5.1. A fémion koncentrációjának változtatása

fejezet): kétszeres az első, majd 70-szeres gyorsulás a harmadik axiális koordinációra hatására. Ez az ellentmondás azért látszólagos, mert abban az esetben az eredő folyamatot láttuk, de most már arra a következtetésre juthatunk, hogy az axiális ligandum talán nem is a porfirinbe épülést gyorsítja (csak kétszeresére), hanem az oligomerizációt csökkenti jobban, aminek köszönhetően több fémion marad monomer formában, illetve valószínűleg az oligomerekből is gyorsabban szabadul fel a dinamikus egyensúlyban, hogy aztán akár a porfirinhez is koordinálódhasson.

0,01 M klorid-koncentrációnál hasonló jelenséget tapasztaltam, mint a perklorátiónnál. Negatív tört rend adódna, ha csak az eloszlási görbe lefutó ágát vennénk figyelembe. A látszólagos sebességi állandó, és a lépcsőzetes stabilitási állandók értékeit a 6. táblázat táblázat mutatja be:

0,01 M Cl ⁻			
sebességi állandók		lépcsőzetes stabilitási állandók	
$k_{1+} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$8,60 \times 10^{-1}$	K_1 / M^{-1}	$3,80 \times 10^2$
k_{1-} / s^{-1}	$2,26 \times 10^{-3}$		
$k_{2+} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$1,38 \times 10$	$K_{1:2} / \text{M}^{-1}$	$1,21 \times 10^6$
k_{2-} / s^{-1}	$1,13 \times 10^{-5}$		
$k_{01+} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$9,21 \times 10^{-3}$	K_{01} / M^{-1}	$3,95 \times 10^3$
k_{01-} / s^{-1}	$2,33 \times 10^{-6}$		
$k_{02+} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$1,19 \times 10^{-3}$	K_{02} / M^{-1}	$3,76 \times 10^3$
k_{02-} / s^{-1}	$3,15 \times 10^{-7}$		
$k_{03+} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$1,71 \times 10^{-3}$	K_{03} / M^{-1}	$3,58 \times 10^3$
k_{03-} / s^{-1}	$4,77 \times 10^{-7}$		

6. táblázat: A sebességi és a lépcsőzetes stabilitási állandók kloridos közegben ahol a k_{i+} , k_{i-} , K_1 és $K_{1:2}$ a mono- és a biszporfirin komplexre vonatkozó sebességi és stabilitási állandó; k_{oi+} , k_{oi-} és K_{oi} a szamárium(III)-oligomerek sebességi és stabilitási állandói

A kloridos és a perklorátos stabilitási állandók közti kis különbség értékében részben az ionerősség eltéréseiből, részben a kis klorid-koncentrációból adódik, hiszen a már említettek alapján kis parciális mólszázalékban (1,8 %), de a monokloro-szamárium(III) is

5.1. A fémion koncentrációjának változtatása

jelen van a rendszerben. Ha a folyamatban csak az ionerősség lenne a meghatározó, akkor az oligomerizációs hajlamnak az azonos töltésű monomeregységek között az ionerősség növekedtével erősödnie kellene. Ezzel ellentétes a változás, mely arra utal, hogy ennek a kis klorid-koncentrációnak is jelentős szerepe van, ami egyezik az irodalomban ismert jelenséggel, amely szerint kloro-hidak alakulnak ki a fémionok között. Így az egy fémionhoz már koordinált kloridion a maradék három szabad nemkötő elektronpárja révén jobb hídligandum, mint a csak két maradék nemkötő elektronpárral rendelkező hidroxidion vagy az egy maradék nemkötővel bíró víz. Tehát a monomer fémionegység beépülési sebessége jogosan csökken az ionerősség növelésével.

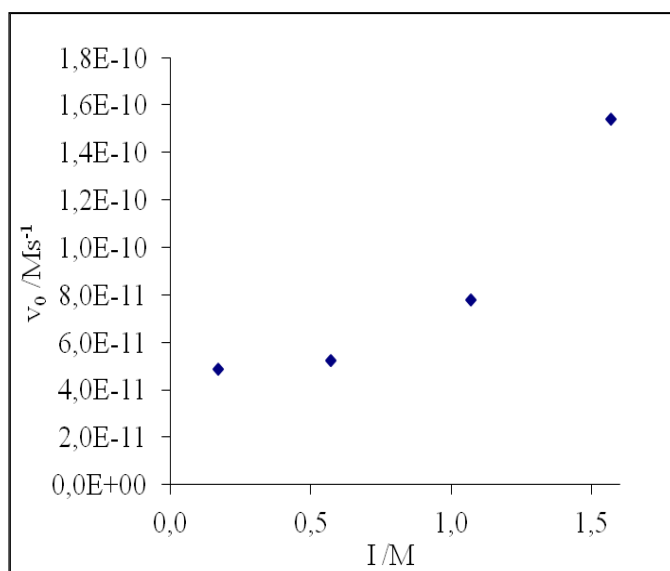
5.2. Az ionerősség-szabályzó ionok koncentrációjának hatása

Az ionerősség-szabályzó ionok hatását vizsgálva kezdetben a kloridiont szántam nem koordinálódó ligandumnak, de ez az eredmények kiértékelése alapján nem mutatkozott megfelelőnek. Amikor a nem koordinálódó perklorátió segítségével szabályoztam az ionerősséget (1 M) – melyet 25°C-on molaritásban állítottam be –, állandó klorid-koncentráció mellett (0,01 és 0,1 M), akkor a vártnak megfelelő tendencia adódott: az ionerősség növelésével a kezdeti sebesség csökkent (5. kiegészítő táblázat 3. és 12., valamint az 5. és 13. sorai alapján) – 0,1 M klorid-koncentrációnál a k_{1+} értéke is –, tehát ezzel bizonyítottam, hogy a fémion és a ligandum asszociációja a sebesség-meghatározó lépések között szerepel.

Tisztán perklorátos közegben a reakciósebesség viszont nőtt a perklorátió koncentrációjának, tehát egyben az ionerősségnek a növelésével (30. ábra). Ez az ellentétes tendencia azzal magyarázható, hogy a perklorátió mellett már a biszporfirin képződése válik meghatározóvá, melynek során két azonos töltésű részecske lép reakcióba (SmP^{3-} és H_2P^{4-} , 23. egyenlet), és ezt az ionerősség növelése gyorsítja, mivel kisebb lesz a tasztítóerő az anionok között. A perklorátió koordinációjával jelen esetben nem kell számolni, mivel még az 1,5 M perklorát-koncentrációnál is biszporfirin komplex képződött – szemben a kloridos közegű vizsgálatokkal. Tehát még ezen tartományban sem jelentős a monoperkloráto-forma részaránya az akvakomplexhez képest. Kis kloridion-koncentrációk mellett azért nem ezt tapasztaltam, mert ott a monoporfirin kialakulása felelős döntően a szabad porfirin mennyiségének csökkenéséért, hiszen a kis részarányban jelenlévő

5.2. Az ionerősség-szabályzó ionok koncentrációjának hatása

monokloro-szamárium(III) 4,3-szer gyorsabban épül be a makrociklus koordinációs üregébe, mint a kloridmentes akvakomplex – k_{1+} nagyobb, k_{2+} kisebb a kloridos közegben, mint a perklorátosban, ahogy az 5. táblázat és 6. táblázat is mutatja –, továbbá abból biszporfirin nem is tud addig képződni, míg a kloridion le nem disszociál az axiális pozícióból.

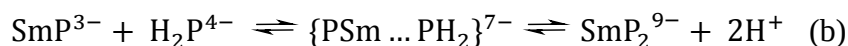


30. ábra: A reakciósebesség növekedése a perkloráttal szabályozott ionerősség (0,1-1,5 M) növelésével a 7. kiegészítő táblázat 5. és 7-9. sorainak alapján

A ZITA alapján számolt stabilitási állandók is megerősítik, hogy az ionerősség növelése a monoporfirin komplex képződését lassítja, melyben az ellentétes töltésű részecskék kölcsönhatása játszik szerepet; a biszporfirin képződését pedig gyorsítja az azonos töltésű ionok között fellépő taszítóerő csökkentésével. Ezzel együtt a szamárium(III)on maradó kloridion is hozzájárul a lépcsőzetes stabilitási állandó csökkenéséhez kloridionos közegben a perklorátoséhoz képest (5. táblázat és 6. táblázat).

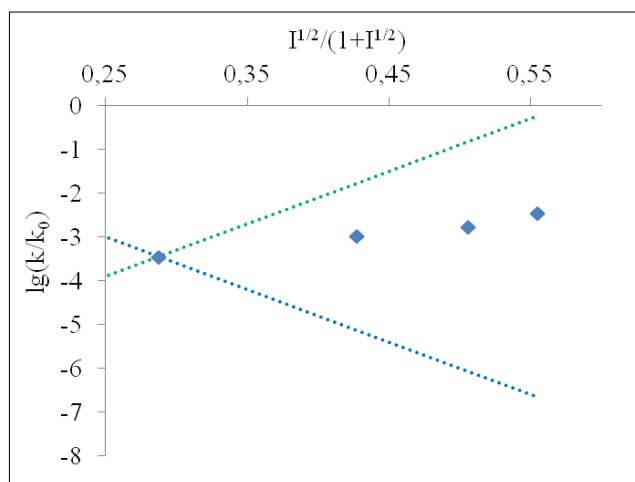
A Brönsted-Guggenheim-Scatchard (9. egyenlet) és a Brönsted-Bjerrum-féle (11. egyenlet) összefüggésekkel számolva, meghatároztam a Brönsted-Bjerrum egyenes Q meredekségének értékét. Ez a monoporfirin képződésére -12-nek (24. egyenlet a) része), a biszporfirinéra pedig +12-nek (24. egyenlet b) része) adódott, ugyanis az aktivált komplex töltése a két folyamatra különböző:

5.2. Az ionerősség-szabályzó ionok koncentrációjának hatása



24. egyenlet: A mono- (a) és a biszporfirin komplex (b) kialakulásának szemléltetése az átmeneti, aktivált komplexek feltüntetésével

Az $I^{1/2}/(1+I^{1/2})$ függvényében ábrázoltam a $\lg(k/k_0)$ mért értékét, viszonyítva ugyanezen kifejezés számolt értékéhez – a kék szaggatott vonal a monoporfirinhez, a zöld szaggatott vonal a biszporfirinhez tartozó Brönsted-Bjerrum-féle egyenes –, és azt tapasztaltam, hogy a sebességi állandó növekszik az ionerősség növekedtével. Tehát a biszporfirin képződésének folyamata lesz a meghatározó – főleg nagyobb ionerősségnél –, és nincs olyan szakasz, ahol a monoporfirin komplex kialakulása dominálna.



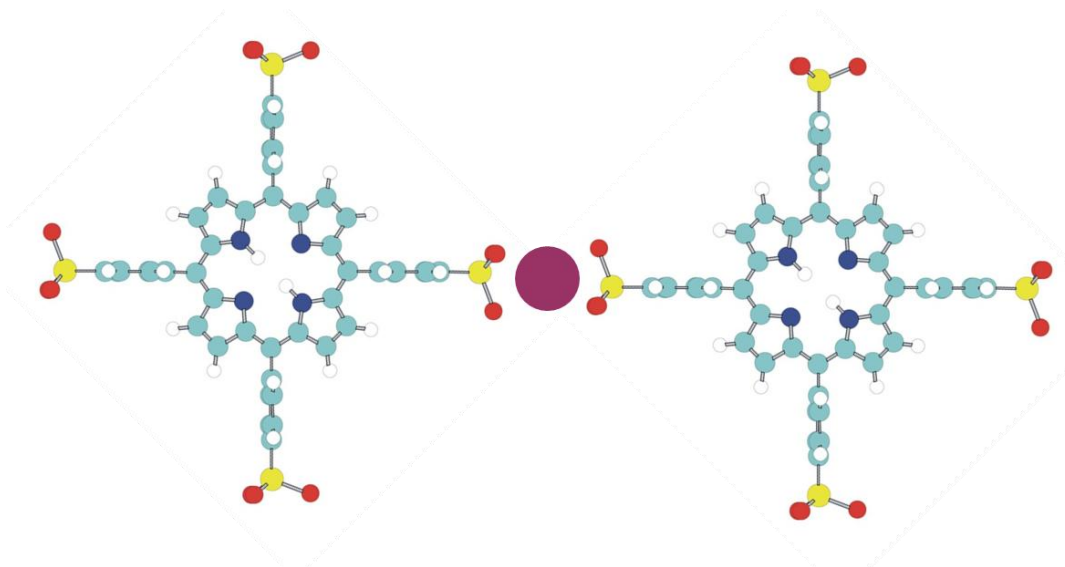
31. ábra: A szabad porfirin eltűnésének pszeudóelsőrendűsített sebességi állandójának eltérése a Brönsted-Bjerrum-féle egyenesektől (kék színnel a monoporfirin, zölddel a biszporfirin komplexre vonatkozóan) a 7. kiegészítő táblázat 5. és 7-9. sorainak alapján

5.3. A hőmérséklet változtatása és a perifériás koordináció

Perklorátiós közegben is vizsgáltam a hőmérséklet hatását a reakciósebességre, 25, 45, 65 és 85 °C-on állandó fémion-, porfirin- és perklorát-koncentráció mellett. A két alacsonyabb hőmérsékleten nem tapasztaltam olyan mértékű komplexképződést, mint amelyet vártam volna. A Soret-sávon 25 °C-on nem jelentkezett batokróom- vagy vöröseltolódás, csak az abszorbancia csökkent (azaz hipokróom hatás tapasztalható, 33. ábra), 45°C-on is határozottan megfigyelhető ez a jelenség, csak a több napos utánmérést

5.3. A hőmérséklet változtatása és a perifériás koordináció

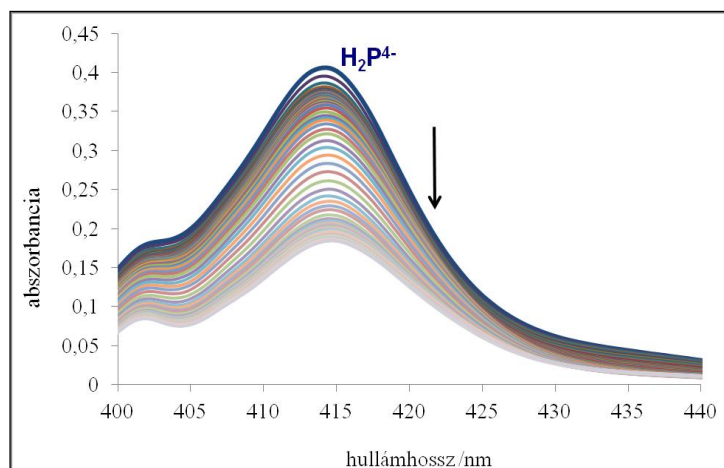
követően észlelhető a színek vörös felé tolódása. A magasabb, 65 és 85 °C-os hőmérsékleten már ez a jelenség nem volt megfigyelhető, SAT komplex keletkezett. 25 és 45 °C-on a samárium(III)ion a szulfonáto-csoporthoz koordinálódott, és nem a porfiringyűrű üregéhez, létrehozva így egy farok-farok kapcsolatot.



32. ábra: A farok-farok kapcsolat kialakulása két 5,10,15,20-tetrakis(4-szulfonátófenil)-porfirin között egy samáriumionon keresztül

A hőmérséklet csökkentése tehát lassítja a fémion koordinációs üregbe épülését, előbbi erősebb affinitást mutat az O-donor, periférián lévő szulfonáto-csoporthoz. 1 M klorid-koncentráció mellett csak a 25°C-os mérésnél látható ez a jelenség, 45 °C-on a fémionon maradó kloridion transzhatása gyorsította a SAT komplex képződését, hasonlóan az acetátióhoz is, mely utóbbi esetében már a legkisebb hőmérsékleten sem észlelhető, hogy a fémion ne épülne be a koordinációs üregbe. Tehát a hőmérséklettel befolyásolható, hogy a fémion melyik koordinációs helyre épüljön be. Továbbá hasonló jelenséget tapasztaltam a porfirin koncentráció növelésével is 65 °C-on, csak az abszorbancia csökkent, oligomerizációval farok-farok kapcsolat jött létre. A pontosabb szabályozhatósághoz további vizsgálatok szükségesek, terveim között szerepel a hőmérséklet 10 fokoskénti léptetésével történő mérések elvégzése.

5.3. A hőmérséklet változtatása és a perifériás koordináció

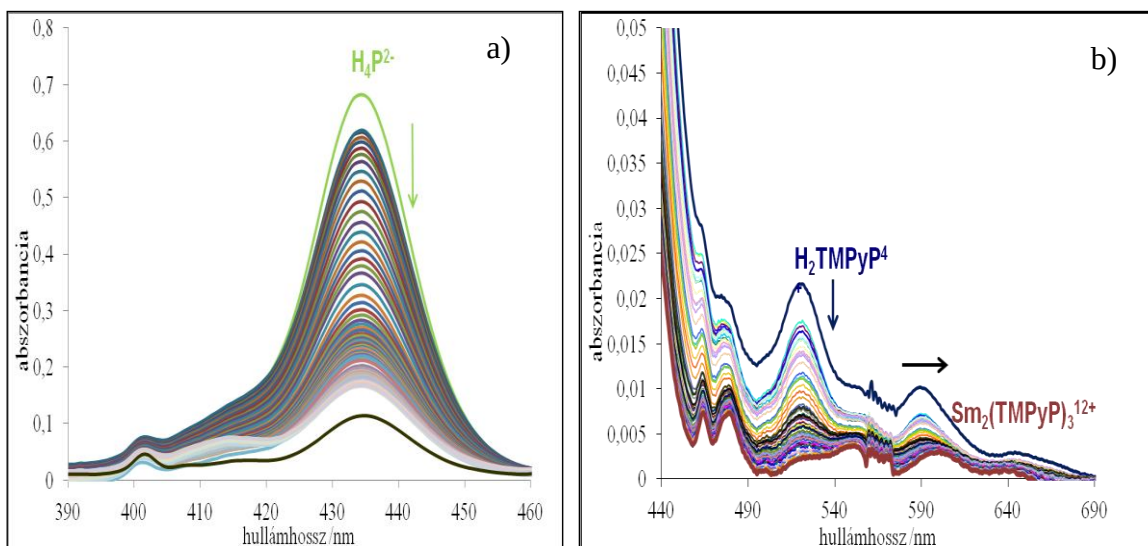


33. ábra: A perifériás koordináció színeképi megjelenése 1 M perklorátos közegben, 25 °C-on a 7. kiegészítő táblázat 10. sora alapján

A perifériás koordináció bizonyosságát úgy ellenőriztem, hogy az anionos porfirin (H_2TSPP^{4-}) koordinációs üregét levédtem protonokkal, így a samárium(III)ion csak a szulfonáto-csoportokhoz tud koordinálódni. 10^{-3} M perklorosav és ecetsav mellett is farok-farok kapcsolat jött létre, az abszorbancia jelentősen csökkent, a protonált porfirin oligomerje keletkezett fémionokkal összekötve, a π -elektronrendszerek között tehát nincs kölcsönhatás. Farok-fej kapcsolódás sem alakult ki, mivel ennek színeképi hatása 490 nm körül megjelent volna [17], de ez nem volt tapasztalható (34. ábra a) része).

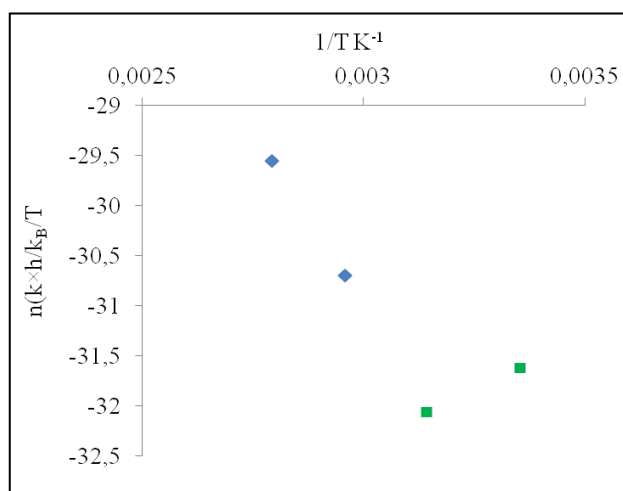
Viszont ezt követően szükség volt annak bizonyítására is, hogy a perifériás kapcsolódás mellett fej-fej kapcsolat is kialakul, és ezért az anionosan szubsztituált porfirin helyett egy kationos származékot alkalmaztam, a H_2TMPyP^{4+} -t (10. ábra), mely magában aggregációra, továbbá perifériás koordinációra sem hajlamos, hiszen a pirimidin nitrogén atomjának nemkötő elektronpárjához metil-csoport kötődik, így a fémion ahhoz nem tud koordinálódni. A színeképen vöröseltolódás csak a Q-sávok tartományában jelentkezett, az abszorbancia a harmadára csökkent, mely akár triszporfirin komplex kialakulását mutathatja (34. ábra b) része). A kialakuló kapcsolat biztosan fej-fej, mivel a fémion kizárólag a porfirinyűrűk koordinációs üregeihez kapcsolódhat.

5.3. A hőmérséklet változtatása és a perifériás koordináció



34. ábra: A perklórsavval protonált porfirin komplex színeképe 65°C-on (a) és a kationos porfirin komplex elnyelési színeképe a Q-sávon 1 M perklorátiós közegben (b) $1,6 \times 10^{-6}$ M porfrin- és $1,16 \times 10^{-2}$ M fémion-koncentráció mellett

Az aktiválási entalpia- és entrópiaváltozás meghatározásánál a két különböző folyamat miatt külön számoltam őket az alacsonyabb és a magasabb hőmérsékleteken a perklorátió esetében (35. ábra).



35. ábra: Az aktiválási entalpia- és entrópiaváltozás kiszámítása az Eyring-Polányi egyenlet segítségével; a zöld jelölővel a 65 és 85 °C-os monoporfirin képződésére vonatkozó, a kék jelölővel a 25 és 45 °C-os mérések értékei szerepelnek

Az $\Delta H^\ddagger$ értéke 25 és 45 °C-on -17 kJ mol^{-1} -nak adódott, melynek negatív értéke arra utal, hogy a perifériás koordinációhoz nem kell energiát befektetni, exoterm a reakció, mely

5.3. A hőmérséklet változtatása és a perifériás koordináció

összhangban van azzal, hogy a hőmérséklet növelésével ez a folyamat lassul. Tehát a kiindulási anyagokból energiagát nélkül keletkeznek a termékek. Ez az energiagátmentes reakció úgy valósulhat meg, hogy a reaktánsok egy olyan potenciál-gödörben vannak, melyben ütközve mindig a terméké alakulnak, ám ha a hőmérsékletet növeljük, akkor ezen gödörből kikerülve az ütközés hatékonysága csökkenni fog. Mindez annak köszönhető, hogy a szulfonáto-csoport kedvezőbb ligandum a samárium(III)ion számára, mint a víz, hisz negatív töltésű, és valószínűleg két foggal kapcsolódik, ezáltal stabilabb komplex jöhet létre. Az $\Delta S^\ddagger$ értéke a transzmissziós együttható egységnyi nagysága ($\kappa=1$) esetén $-321 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\kappa=0,5$ esetén $-315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, tehát a transzmissziós együttható nem befolyásolja számottevően az aktiválási entrópiát. A nagy negatív érték mutatja, hogy a folyamat asszociatív módon megy végbe, a rendezetlenség nő, hisz két porfirin terminális szulfonáto-csoportjainak a kétfogú koordinációjával összesen négy vízmolekula szabadul fel egy fémionról. 65 és 85 °C-on a 7. táblázat mutatja a $\Delta H^\ddagger$ és a $\Delta S^\ddagger$ értékeit összefoglalóan a többi ionerősség-szabályzó ion mellett is, valamint perklorátos közegben különvéve a mono-és a biszporfirin komplex képződését, melyhez a ZITA által kapott sebesség állandókat használtam fel.

ionerősség-szabályzó ion	$\Delta H^\ddagger / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ $\kappa=1$	$\Delta S^\ddagger / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ $\kappa=0,5$
Ac^- (1M)	46	-88	-82
Cl^- (1M)	78	-17	-12
ClO_4^- (monoporf., 1M)	58	-85	-79
ClO_4^- (biszporf., 1M)	-107	-505	-499
ClO_4^- (farok-farok kapcsolat, 1M)	-17	-321	-315

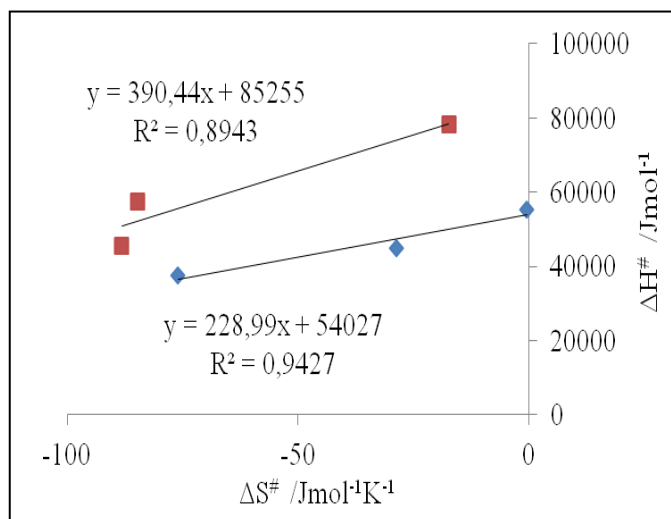
7. táblázat: Az aktiválási entalpia- és entrópiaváltozás értékei különböző ionerősség-szabályzó ionok mellett

A monoporfirin komplex képződésének a $\Delta H^\ddagger$ és $\Delta S^\ddagger$, a többi ionerősség-szabályzó ionéhoz hasonló értékeiből itt is arra következtethetünk, hogy a porfiringyűrű szerkezeti torzulása is meghatározó a reakciómechanizmus lejátékozásában, valamint hogy utóbbi asszociatív módon megy végbe, hasonlóan a másodfajú fémek porfirin komplexeihez. A biszporfirin komplex kialakulásánál azonban más eredményeket kaptam. Az aktiválási

5.3. A hőmérséklet változtatása és a perifériás koordináció

entalpiaváltozás előjele, arra is utalhat, hogy a biszporfirin képződése a szamárium(III)-monoporfirin központi atomjához egy másik makrociklus szulfonáto-csoportján keresztül, azaz fej-farok kapcsolat révén valósul meg, hisz ezekhez hasonló értékeket láthatunk a 25 és 45 °C-on végzett kísérleteknél is. Ezen eredmények pontosabb felderítése még további méréseket igényel.

Az izokinetikusság vizsgálatát, a másodfajú fémionok monoporfirin komplexképződésével [21] való összehasonlítást a 15. egyenlet segítségével végeztem. Az aktiválási entalpiaváltozás értékeit az aktiválási entrópiaváltozás függvényében ábrázoltam a másodfajú fémionok, valamint a szamárium(III)-monoporfirin komplex esetén acetátos, kloridos és perklorátos közegben (36. ábra).



36. ábra: Izokinetikusság vizsgálata: piros jelölővel a szamárium(III)ion, kék jelölővel a másodfajú fémionok monoporfirin komplexeire vonatkozóan

Ezek alapján megállapítható, hogy a másodfajú fémionok monoporfirin képződése izokinetikus, valamint a szamárium(III)-monoporfirinek kialakulásának mechanizmusa különböző közegben is hasonló. A β meredekség alapján a szamárium(III)-monoporfirin komplex képződése kevésbé entrópia-, inkább entalpiakontrollált, vagyis az alkotók nagyobb szerkezeti változást szenvednek, mely a fémion-oligomerek képződésével magyarázható. Az α tengelymetszetből kapható aktiválási szabadentalpia-változás nagyobb a szamárium(III) esetében, tehát kevésbé spontán a komplexálódási reakció, mely köszönhető a lantanoida(III)ionok Pearson-féle keménységének. A másodfajú fémionok porfirinbe épülési mechanizmusától való eltérés azzal magyarázható, hogy míg előbbieket

ligandum-kontrollált mechanizmussal játszódnak le, a samárium(III) esetén fémion-kontrolláltságról beszélhetünk.

6. Összefoglalás

Munkám célja volt a samárium(III)-porfirinek képződésének vizsgálata kloridos, perklorátos és acetátos közegben az ionerősség, a fém- és porfirin-koncentráció, valamint a hőmérséklet változtatásával.

A fémion porfirinbe épülése lassú a stabil akvakomplexnek a disszociációja miatt, vagyis a porfirin-komplex képződése fémion-kontrollált. Csak termodinamikai kontroll alatt lehet eltolni az összetett egyensúlyi rendszert a porfirin komplex képződésének irányába a négyfogú ligandum erős kelát hatásából kifolyólag.

A samárium(III)-monoporfirin komplex kialakulását acetátionos közegben tanulmányoztam, mivel ez az anion a központi fémionhoz axiálisan kötődve gátolta még egy porfirin koordinálódását. Meghatároztam a különböző acetátó-samárium(III) komplexek stabilitási állandóját és egyedi moláris elnyelési színeképét, hogy a porfirinhez nem kötődő, illetve a porfirinbe beépülő samárium-formák minőségét is azonosítani tudjam. Megállapítottam, hogy a nonaakva-samárium(III)-hoz képest a monoacetátó-komplex közel kétszer, míg a triacetátó-forma ~70-szer gyorsabban képes a porfirin koordinációs üregébe épülni azáltal, hogy az acetát ligandumok transz-hatásuk révén a vízcserét a fémion ellentétes oldalán gyorsítják. A diacetátó-komplexben a két ligandum egymással szemben elhelyezkedve egymás hatását kioltja.

Kloridos közegben több porfirint tartalmazó komplex kialakulását vártuk, hisz a kloridion nem erősen koordinálódó ligandum. Kis klorid-koncentráció mellett (0,01 és 0,1 M) a színeképen egyértelműen látszott, hogy többporfirines rendszer jött létre. Ezzel ellentétben 1 M kloridion-koncentráció mellett döntően monoporfirin komplex keletkezett, mivel a kloro-ligandum axiálisan a fémionon is maradt. Ezen kívül a biszporfirin komplexet perklorátos közegben tudtam alaposabban tanulmányozni.

A komplexképződésnek a fémionra vonatkozó rendűségét vizsgálva a bemérési fémion-koncentráció növelésével eloszlásszerű képet kaptam mindegyik közegben: a felfutó ágon pozitív, az ereszkedőn negatív tört meredekséget eredményezve. Ezek alapján arra a

6. Összefoglalás

következtetésre jutottam, hogy a szamáriumion vizes oldatban oligomerek formájában van jelen, melyekből a porfirinbe épülni képes monomerek egy előegyensúlyi lépésben disszociáció révén képződnek. Ebből az eloszlásszerű változásból meg tudtam határozni a monomer fémion beépülési sebességi állandóját az oligomerek lépcsőzetes stabilitási állandóin keresztül. Ebből kiderült, hogy az oligomerizációs hajlam kloridos közegben a legerősebb, aztán a perklorátosban, s a leggyengébb az acetátosban.

Az ionerősség-szabályzó ionok hatását vizsgálva az acetátion mennyiségének növelésével együtt nőtt a reakciósebesség, mivel a triacetáto-szamárium(III) részaránya is emelkedett, és ez a forma épül be a leggyorsabban a porfirinbe. Kloridos közegben a Cl^- koncentrációjának növelésével a reakció sebessége és az ionerősség mellett a monokloro-szamárium(III)-forma mennyisége is nőtt. Ezekben a komplexekben az acetáto- vagy a kloro-ligandum – transz hatása révén – a fémion ellentétes oldalán gyorsítja a vízligandumok cseréjét, növelve ezzel a porfirinbe épülés sebességét.

Perklorátion jelenlétében is nőtt a sebességi állandó az ionerősség növelésével, de ezt az anion koordinációja helyett a biszporfirin kialakulásának meghatározóvá válása okozta, melynek során két azonos töltésű részecske lép reakcióba, és ezt gyorsítja a nagyobb ionerősség. Emellett a monoporfirin képződése lassul, perklorátos közegben nincs olyan ionerősség-tartomány, melyben e komplex kialakulása lenne a domináns; ezt a Brönsted-Bjerrum-féle módszerrel is igazoltam.

A hőmérsékletet változtatva mindhárom közegben magasabb hőmérsékleteken az aktiválási entalpiaváltozás nagy értékeiből megállapítható, hogy az alkotók szerkezeti változása jelentős, tehát a porfirinváz torzulása is szerepel a sebesség-meghatározó lépések kombinációjában. Az aktiválási entrópiaváltozás negatív értéke pedig megerősítette, hogy a komplexálódás asszociatív módon megy végbe.

Alacsonyabb hőmérsékleten azt tapasztaltam, hogy a szamárium(III)ion a porfirin szulfonáto-csoportjához kötődött (perklorátos közegben kizárólag ez játszódtott le), és nem a koordinációs üregéhez, aminek a következtében a szabad porfirin oligomerjei farok-farok kapcsolattal alakultak ki fémion-hidakon keresztül. Ez a folyamat szintén asszociatív, de az eddigiekkel ellentétben exoterm. Mindebből arra következtettem, hogy a hőmérséklettel befolyásolható, melyik koordinációs helyre épüljön a fémion. A kemény lantanoida(III)ionnak a porfirin lágy koordinációs üregéhez történő kötődéséhez, vagyis a tényleges fém-porfirin komplex képződéséhez vizes oldatban termodinamikai kontroll szükséges, amit a stabilitási állandónak a hőmérséklet emelésével együtt történő növekedése is megerősített. Eddigi vizsgálataim alapján összességében elmondható, hogy a

6. Összefoglalás

porfirinváz torzulása, a fémion stabil akvakomplexeinek, oligomerjeinek elődisszociációja, valamint a fémion és a ligandum asszociációja együtt alkotja a sebességmeghatározó lépést.

7. Irodalomjegyzék

1. W.-K. Wong, X. Zhua, W.-Y. Wong, Synthesis, structure, reactivity and photoluminescence of lanthanide(III) monoporphyrinate complexes, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 2386-2399.
2. R.H. Garrett, C.M. Grisham: Biochemistry; Saunders College Publishing, Fort Worth, 1999
3. Kiss T., Gajda T., Gyurcsik B., Bevezetés a bioszervetlen kémiába, Nemzeti Tankönyvkiadó, 2007
4. Körös E. Válogatott fejezetek a bioszervetlen kémia köréből; Budapesti Műszaki Egyetem Továbbképző Intézete, **1975**
5. W.A. Kaplan, K.S. Suslick, R.A. Scott, Core size and flexibility of metallohydroporphyrin macrocycles. Implications for F430 coordination chemistry *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9824-9827.
6. M. Pedziwiatr, R. Wiglusz, A. Graczyk, J. Legendziewicz, Photophysics of the porphyrins and hybrid materials obtained on their basis: A prospective chiral biosensor, *J of Alloy. Comd.* **2008**, 451, 46-51.
7. S. Shipovskov, T. Karlberg, M. Fodje, M.D. Hansson, G.C. Ferreira, M. Hansson, C.T. Reimann, S. Al-Karadaghi, Metallation of the Transition-state Inhibitor N-methyl Mesoporphyrin by Ferrochelatase: Implications for the Catalytic Reaction Mechanism, *J. Mol. Biol.* **2005**, 352, 1081-1090.
8. Z. Shi, R. Franco, R. Haddad, J.A. Shelnutt, G.C. Ferreira, The Conserved Active-Site Loop Residues of Ferrochelatase Induce Porphyrin Conformational Changes Necessary for Catalysis, *Biochem.* **2006**, 45, 2904-2912.
9. J.A. Shelnutt, X.-Z. Song, J.-G. Ma, S.-L. Jia, W. Jentzen, C.J. Medforth, Nonplanar porphyrins and their significance in proteins, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 31-41.
10. R. Harada, Y. Matsuda, H. Okawa, R. Miyamoto, S. Yamauchi, T. Kojima, Synthesis and characterization of chromium(III) octaphenylporphyrin complexes with various axial ligands: An insight into porphyrin distortion, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 2489-2500.
11. R.E. Haddad, S. Gazeau, J. Pécaut, J.-C. Marchon, C.J. Medforth, J.A. Shelnutt, Origin of the Red Shifts in the Optical Absorption Bands of Nonplanar Tetraalkylporphyrins, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1253-1268.
12. O. Horváth, R. Huszánk, Zs. Valicsek, Gy. Lendvay, Photophysics and photochemistry of kinetically labile, water-soluble porphyrin complexes, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1792-1803.
13. S.Y. Ma., Theoretical studies on the structural change in the N-protonated meso-tetrakis(p-sulfonatophenyl)porphyrin, *Chem Phys Lett.* **2000**, 332, 603-610.
14. E.B. Fleischer, J.H. Wang, The detection of a type of reaction intermediate in the combination of metal ions with porphyrins, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3498-3502.
15. HyperChemTM, Release 7.51 for Windows Molecular Modeling System; Hypercube, Inc., 2002

7. Irodalomjegyzék

16. P. Hambright, The coordination chemistry of metalloporphyrins, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, 6, 247-280.
17. D.L. Akins, H.R. Zhu, C. Guo, Absorption and raman scattering by aggregated meso-tetrakis(p-sulfonatophenyl)porphine, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 3612-3618.
18. J. Barnes, G. Dorough, Exchange and replacement reactions of $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetraphenyl-metalloporphins, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4045-4050.
19. Gaussian 98, Revision A.11.4, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, N. Rega, P. Salvador, J.J. Dannenberg, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2002.
20. W. Huang, H. Xiang, Q. Gong, Y. Huang, C. Huang, J. Jiang, Large and ultrafast third-order optical nonlinearity of heteroleptic triple-decker (phthalocyaninato)- (porphyrinato)Sm(III) complexes, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 374, 639-644.
21. Valicsek Zs. Másodfajú fémionok vízoldható SAT porfirin-komplexeinek egyensúlyi, fotofizikai és kvantumkémi vizsgálata, PhD disszertáció, Veszprém, **2007**
22. K. Kalyanasundaram, Photochemistry of Polypyridine and porphyrin complexes, Academic Press, New York, 1992
23. M. Eigen, R.G. Wilkins, The Kinetics and Mechanism of Formation of Metal Complexes, *Adv. Chem. Ser.* **1965**, 49, 55-67.
24. J. Turay, P. Hambright, Activation parameters and a mechanism for metal-porphyrin formation reactions, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 562-564.
25. S. Funahashi, Y. Inada, M. Inamo, Dynamic study of metal-ion incorporation into porphyrins based on the dynamic characterization of metal ions and on sitting-atop complex formation, *Anal. Sci.* **2001**, 17, 917-927.
26. R. Pasternack, G. Vogel, C. Skowronek, R. Harris, J. Miller, Copper(II) Incorporation into Tetraphenylporphine in Dimethyl Sulfoxide, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3763-3765.
27. Jászberényi Z., DTPA-amid származék ligandumok lantanida(III)-, réz(II)-, és cink(II)-ionokkal képzett komplexeinek egyensúlyi, szerkezeti és kinetikai sajátosságai, PhD disszertáció, Debrecen, **2005**
28. R.D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Cryst.* **1976**, A32, 751-767.
29. G. Ricciardi, A. Rosa, E.J. Baerends, S.A.J. van Gisbergen, Electronic Structure, Chemical Bond, and Optical Spectra of Metal Bis(porphyrin) Complexes: A DFT/TDDFT Study of the Bis(porphyrin)M(IV) (M) Zr, Ce, Th) Series, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12319-12334.
30. S. Lipstman, S. Muniappan, S. George, I. Goldberg, Framework coordination polymers of tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin and lanthanide ions in crystalline solids, *Dalton Trans.*, **2007**, 3273-3281.

7. Irodalomjegyzék

31. D. L. Akins, H. R. Zhu, C. Guo, Absorption and raman scattering by aggregated meso-tetrakis(p-sulfonatophenyl)porphine, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3612-3618
32. R. Faure, R. Granet, P. Krausz, A kinetic study on the activating power of lithium ions on the porphyrin metallation by lanthanides and on a microwave specific effect *C. R. Chimie* **2009**, *12*, 506-510.
33. Zs. Valicsek, G. Eller, O. Horváth, Equilibrium, photophysical and photochemical examination of anionic lanthanum(III) mono- and bisporphyrins: the effects of the out-of-plane structure, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 13120–13131.
34. Kiss M., Vízoldható szamárium(III)-porfirinek képződésének vizsgálata, **2012**
35. Szentgyörgyi Cs., Neodímiumion síkon kívüli porfirin-komplexeinek képződési egyensúlya, fotofizikai és fotokémiai vizsgálata vizes közegben; OTDK dolgozat, **2011**
36. H.R. Jimenez, M. Julve, J. Faus, A solution study of the protonation and deprotonation equilibria of 5,10,15,20-tetra(para-sulphonatophenyl)porphyrin – Stability-constants of its magnesium(II), copper(II) and zinc(II) complexes, *J.C.S. Dalton Trans.* **1991**, *8*, 1945-1949
37. M. Tabata, M. Tanaka, A new method for the determination of the stability constant of metalloporphyrins, use of the catalytic effect of Mercury(II) on metalloporphyrin formation, *J.C.S. Chem. Commun.*, **1985**, 42–43
38. G. Oczko, L. Macalik, J. Legendziewicz, J. Hanuza, Comparison of the spectroscopic behaviour of single crystals of lanthanide halides (X = Cl, Br), *J. Alloy. Comp.* **2004**, *380*, 327-336.
39. M. Tabata, K. Ozutsumi, Equilibrium and EXAFS studies of mercury(II) porphyrin in aqueous solution, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 1438-1444.
40. G. Peintler, I. Nagypál, A. Jancsó, I.R. Epstein, K. Kustin, Extracting Experimental Information from Large Matrices. Part I: A New Algorithm for the Application of Matrix Rank Analysis., *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 8013-8020.
41. G. Peintler, Reference Manual ZITA Version 4.1, A Comprehensive Program Package for Fitting Parameters of Chemical Reaction Mechanisms; Attila József University, Szeged, 1997.
42. K. Schwetlick: Reakciómechanizmusok kinetikai vizsgálata, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1978
43. I. Grente, H. Wanner: Guidelines for the extrapolation to zero ionic strength, Le Seine-St. Germain, France, 2000
44. K. A. Connors: Chemical kinetics: the study of reaction rates in solution; VCH Publishers, Inc. 1990.
45. IUPAC Stability constants of metal-ion complexes, Part A: Inorganic Ligands, compiled by Erik Högfeltdt, IUPAC Chemical Data Series No. 21., Pergamon Press, 1982

8. Függelék

	NaClO ₄				NaAc			NaCl		
c (25°C) /M	0,1	0,5	1,0	1,5	0,1	0,5	1,0	0,1	0,5	1,0
c _R /mol kg ⁻¹	0,1004	0,5118	1,0482	1,6434	0,0987	0,5032	1,0488	0,1005	0,5060	1,0219
ρ(25°C) /g cm ⁻³	1,0083	1,0381	1,0765	1,0965	1,0218	1,0345	1,0355	1,0012	1,0173	1,0371
ρ(45°C) /g cm ⁻³	1,0041	1,0339	1,0697	1,0957	1,0207	1,0239	1,0291	0,9942	1,0098	1,0290
ρ(65°C) /g cm ⁻³	0,9902	1,0206	1,0560	1,0889	1,0189	1,0226	1,0260	0,9846	1,0000	1,0189
ρ(85°C) /g cm ⁻³	0,9666	0,9985	1,0351	1,0810	1,0160	1,0220	1,0234	0,9724	0,9879	1,0068

1. kiegészítő táblázat: Az ionerősség-szabályzó sóoldatok sűrűsége különböző hőmérsékleteken

t /°C	A /(kg mol ⁻¹) ^{1/2}	B /10 ¹⁰ kg ^{1/2} mol ^{-1/2} m ⁻¹
25	0,509	0,328
45	0,529	0,332
65	0,551	0,335
85	0,578	0,339

2. kiegészítő táblázat: A Brönsted-Guggenheim-Scatchard-egyenlet Debye-Hückel hőmérsékletfüggő állandói [43]

8. Függelék

	Sm^{3+}	$[\text{SmCl}]^{2+}$	$[\text{SmAc}]^{2+}$	$[\text{SmAc}_2]^+$	$[\text{SmAc}_3]$	Na^+
Ac^-		-				0,08
ClO_4^-	0,49	0,26	0,28	0,22	0,18	0,01
Cl^-	0,23	0,13	0,15	0,13	0,12	0,03

3. kiegészítő táblázat: Az irodalmi [43] és a számolt kölcsönhatási együtthatók (10. egyenlet)

A porfirin komplexekre irodalmi értékek nem találhatók.

8. Függelék

sorszám	t /°C	c(Sm ³⁺) /M	c(szabályzó ion) /M	I /M	t /h	v ₀ /Ms ⁻¹	k ₊ /M ⁻¹ s ⁻¹	k /s ⁻¹	K' /M ⁻¹
1.	65	2,90×10 ⁻³	0,1 Ac ⁻	0,12	15	7,26×10 ⁻¹¹	1,93×10 ⁻²	8,85×10 ⁻⁵	2,18×10 ²
2.	65	5,81×10 ⁻³	0,1 Ac ⁻	0,14	15	9,23×10 ⁻¹¹	2,28×10 ⁻²	6,91×10 ⁻⁵	3,30×10 ²
3.	65	1,16×10 ⁻²	0,1 Ac ⁻	0,17	15	1,56×10 ⁻¹⁰	1,60×10 ⁻²	1,31×10 ⁻⁵	1,23×10 ³
4.	65	1,47×10 ⁻³	1,0 Ac ⁻	1,01	15	2,67×10 ⁻¹⁰	2,59×10 ⁻¹	1,89×10 ⁻⁴	1,37×10 ³
5.	65	2,90×10 ⁻³	1,0 Ac ⁻	1,02	15	3,09×10 ⁻¹⁰	1,16×10 ⁻¹	1,01×10 ⁻⁴	1,15×10 ³
6.	65	5,80×10 ⁻³	1,0 Ac ⁻	1,04	15	3,60×10 ⁻¹⁰	6,08×10 ⁻²	2,48×10 ⁻⁴	2,45×10 ²
7.	65	8,67×10 ⁻³	1,0 Ac ⁻	1,05	15	3,14×10 ⁻¹⁰	4,73×10 ⁻²	3,78×10 ⁻⁵	1,25×10 ³
8.	65	1,16×10 ⁻²	1,0 Ac ⁻	1,07	15	6,58×10 ⁻¹⁰	1,80×10 ⁻¹	2,14×10 ⁻⁵	8,39×10 ³
9.	65	1,45×10 ⁻²	1,0 Ac ⁻	1,09	15	1,80×10 ⁻¹⁰	2,13×10 ⁻²	5,84×10 ⁻⁵	3,65×10 ²
10.	65	1,16×10 ⁻²	0,01 Ac ⁻ /ClO ₄ ⁻	1,00	15	1,46×10 ⁻¹¹	1,41×10 ⁻³	2,24×10 ⁻⁵	6,28×10
11.	65	1,16×10 ⁻²	0,05 Ac ⁻ /ClO ₄ ⁻	1,00	15	4,36×10 ⁻¹¹	5,29×10 ⁻³	9,92×10 ⁻⁵	5,33×10
12.	65	1,16×10 ⁻²	0,1 Ac ⁻ /ClO ₄ ⁻	1,00	15	6,80×10 ⁻¹¹	3,55×10 ⁻³	9,38×10 ⁻⁵	3,78×10
13.	65	1,16×10 ⁻²	0,4 Ac ⁻ /ClO ₄ ⁻	1,00	15	2,36×10 ⁻¹⁰	3,52×10 ⁻²	1,99×10 ⁻⁴	1,77×10 ²
14.	65	1,16×10 ⁻²	0,7 Ac ⁻ /ClO ₄ ⁻	1,00	15	3,16×10 ⁻¹⁰	8,00×10 ⁻²	1,67×10 ⁻⁴	4,79×10 ²
15.	25	1,16×10 ⁻²	1,0 Ac ⁻	1,07	63	8,68×10 ⁻¹¹	7,97×10 ⁻³	2,14×10 ⁻⁵	3,72×10 ²
16.	45	1,16×10 ⁻²	1,0 Ac ⁻	1,07	15	1,85×10 ⁻¹¹	2,17×10 ⁻²	2,48×10 ⁻⁵	8,75×10 ²

4. kiegészítő táblázat: Szamárium(III)-porfirin képződésének vizsgálata acetátos közegben – a kezdeti meredekség módszerével kapott reakciósebességgel és a ZITA által számolt sebességi és látszólagos stabilitási állandókkal a 23. egyenlet jelölései alapján

$$\{c(\text{porfirin}) = 1,16 \times 10^{-6} \text{ M} = \text{állandó}\}$$

8. Függelék

sorszám	t /°C	c(Sm ³⁺) /M	c(szabályzó ion) /M	I /M	t /h	v ₀ /Ms ⁻¹	v ₀ (monoporf.) /Ms ⁻¹	v ₀ (biszporf.) /Ms ⁻¹
1.	65	9,68×10 ⁻⁴	0,01 Cl ⁻	0,016	15	7,14×10 ⁻¹¹		
2.	65	5,81×10 ⁻³	0,01 Cl ⁻	0,045	15	3,98×10 ⁻¹¹	2,06×10 ⁻¹¹	9,25×10 ⁻¹¹
3.	65	1,16×10 ⁻²	0,01 Cl ⁻	0,079	15	4,67×10 ⁻¹¹	2,84×10 ⁻¹¹	2,55×10 ⁻¹¹
4.	65	2,32×10 ⁻²	0,01 Cl ⁻	0,15	15	3,58×10 ⁻¹¹	{SmP ³⁻ } elhanyagolható	1,11×10 ⁻¹¹
5.	65	1,16×10 ⁻²	0,1 Cl ⁻	0,17	15	4,94×10 ⁻¹¹	2,01×10 ⁻¹¹	6,35×10 ⁻¹¹
6.	65	1,47×10 ⁻³	1,0 Cl	1,01	15	2,71×10 ⁻¹⁰	1,64×10 ⁻¹¹	5,60×10 ⁻¹³
7.	65	2,90×10 ⁻³	1,0 Cl ⁻	1,02	63	1,33×10 ⁻¹¹	kismértékű átalakulás	
8.	65	5,80×10 ⁻³	1,0 Cl ⁻	1,04	15	2,75×10 ⁻¹¹	kismértékű átalakulás	
9.	65	8,67×10 ⁻³	1,0 Cl ⁻	1,05	15	8,27×10 ⁻¹¹		
10.	65	1,16×10 ⁻²	1,0 Cl ⁻	1,07	15	2,10×10 ⁻¹⁰		
11.	65	1,45×10 ⁻²	1,0 Cl ⁻	1,09	15	1,06×10 ⁻¹⁰		
12.	65	1,16×10 ⁻²	0,01Cl ⁻ /ClO ₄ ⁻	1,00	63	3,31×10 ⁻¹¹		
13.	65	1,16×10 ⁻²	0,1Cl ⁻ /ClO ₄ ⁻	1,00	15	2,93×10 ⁻¹¹	kismértékű átalakulás	
14.	65	1,16×10 ⁻²	0,4Cl ⁻ /ClO ₄ ⁻	1,00	15	1,57×10 ⁻¹⁰	2,01×10 ⁻¹⁰	3,33×10 ⁻¹¹
15.	65	1,16×10 ⁻²	0,7Cl ⁻ /ClO ₄ ⁻	1,00	15	1,55×10 ⁻¹⁰	1,42×10 ⁻¹⁰	1,06×10 ⁻¹¹
16.	25	1,16×10 ⁻²	1,0 Cl ⁻	1,07	63	1,10×10 ⁻¹²	kismértékű átalakulás	
17.	45	1,16×10 ⁻²	1,0 Cl ⁻	1,07	63	5,97×10 ⁻¹²	kismértékű átalakulás	
18.	85	1,16×10 ⁻²	1,0 Cl ⁻	1,07	15	1,17×10 ⁻¹⁰		

5. kiegészítő táblázat: Szamárium(III)-porfirinek képződésének vizsgálata kloridos közegben - a kezdeti meredekség módszerével kapott reakciósebességgel
{ c (porfirin) = 1,16×10⁻⁶ M = állandó }

8. Függelék

sorszám	$k_{1+} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	k_1 / s^{-1}	$k_{2+} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	k_2 / s^{-1}	$K'_{1:1} / \text{M}^{-1}$	$K'_{1:2} / \text{M}^{-1}$	$B'_{1:2} / \text{M}^{-2}$
1.	$7,52 \times 10^{-2}$	$4,01 \times 10^{-4}$	$9,71 \times 10$	$4,88 \times 10^{-5}$	$1,87 \times 10^2$	$1,99 \times 10^6$	$3,73 \times 10^8$
2.	$1,51 \times 10^{-3}$	$3,48 \times 10^{-5}$	3,5	$4,31 \times 10^{-10}$	$4,35 \times 10$	$8,29 \times 10^9$	$3,61 \times 10^{11}$
3.	$3,99 \times 10^{-3}$	$4,87 \times 10^{-5}$	$7,86 \times 10^5$	$3,25 \times 10$	$8,21 \times 10$	$2,42 \times 10^4$	$1,99 \times 10^6$
4.	$1,44 \times 10^{-2}$	$8,20 \times 10^{-2}$	$3,16 \times 10^3$	$4,10 \times 10^{-5}$	$1,76 \times 10^{-1}$	$7,71 \times 10^7$	$1,36 \times 10^7$
5.	$4,68 \times 10^{-3}$	$2,70 \times 10^{-6}$			$1,73 \times 10^3$		
6.	$7,37 \times 10^{-2}$	$8,31 \times 10^{-4}$			$8,87 \times 10$		
8.	$3,88 \times 10^{-3}$	$8,14 \times 10^{-5}$			$4,77 \times 10$		
9.	$1,37 \times 10^{-3}$	$3,73 \times 10^{-5}$			$3,67 \times 10$		
10.	$1,38 \times 10^{-2}$	$7,52 \times 10^{-6}$			$1,83 \times 10^3$		
11.	$1,56 \times 10^{-3}$	$3,01 \times 10^{-5}$			$5,18 \times 10$		
12.	$4,26 \times 10^{-4}$	$1,35 \times 10^{-4}$	$2,03 \times 10^5$	$2,91 \times 10^{-10}$	3,15	$6,96 \times 10^{14}$	$2,20 \times 10^{15}$
13.	$1,90 \times 10^{-3}$	$3,76 \times 10^{-5}$			$5,06 \times 10$		
14.	$2,45 \times 10^4$	$1,27 \times 10^4$	$5,96 \times 10^2$	$7,80 \times 10^{-5}$	1,92	$7,63 \times 10^6$	$1,47 \times 10^7$
15.	$4,87 \times 10^{-2}$	$4,26 \times 10^{-3}$	$3,10 \times 10^2$	$2,23 \times 10^{-4}$	$1,14 \times 10$	$1,39 \times 10^6$	$1,59 \times 10^7$
18.	$7,33 \times 10^{-3}$	$8,19 \times 10^{-5}$			$8,95 \times 10$		

6. kiegészítő táblázat: Szamárium(III)-porfirinek képződésének vizsgálata kloridos közegben - a ZITA által számolt sebességi és látszólagos stabilitási állandókkal (a kísérletek sorszáma megegyezik a 5. kiegészítő táblázatbelivel) a 23. egyenlet jelölései alapján

8. Függelék

sorszám	t /°C	c(Sm ³⁺) /M	c(szabályzó ion) /M	I /M	t /h	v ₀ /Ms ⁻¹
1.	65	1,47×10 ⁻³	1,0 ClO ₄ ⁻	1,01	15	2,34×10 ⁻¹⁰
2.	65	2,9×10 ⁻³	1,0 ClO ₄ ⁻	1,02	15	3,34×10 ⁻¹¹
3.	65	5,8×10 ⁻³	1,0 ClO ₄ ⁻	1,04	15	1,72×10 ⁻¹⁰
4.	65	8,67×10 ⁻³	1,0 ClO ₄ ⁻	1,05	15	9,14×10 ⁻¹¹
5.	65	1,16×10 ⁻²	1,0 ClO ₄ ⁻	1,07	15	7,77×10 ⁻¹¹
6.	65	1,45×10 ⁻²	1,0 ClO ₄ ⁻	1,09	15	1,49×10 ⁻¹⁰
7.	65	1,16×10 ⁻²	0,1 ClO ₄ ⁻	0,17	15	4,86×10 ⁻¹¹
8.	65	1,16×10 ⁻²	0,5 ClO ₄ ⁻	0,57	15	5,21×10 ⁻¹¹
9.	65	1,16×10 ⁻²	1,5 ClO ₄ ⁻	1,57	15	1,54×10 ⁻¹⁰
10.	25	1,16×10 ⁻²	1,0 ClO ₄ ⁻	1,07	63	2,14×10 ⁻¹¹
11.	45	1,16×10 ⁻²	1,0 ClO ₄ ⁻	1,07	63	1,21×10 ⁻¹¹
12.	85	1,16×10 ⁻²	1,0 ClO ₄ ⁻	1,07	15	1,3×10 ⁻¹⁰

7. kiegészítő táblázat: Szamárium(III)-porfirinek képződésének vizsgálata perklorátos közegben - a kezdeti meredekség módszerével kapott

reakciósebességgel

{c (porfirin) = 1,16×10⁻⁶ M = állandó}

8. Függelék

sorszám	$k_{1+} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	k_1 / s^{-1}	$k_{2+} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	k_2 / s^{-1}	$K'_{1:1} / \text{M}^{-1}$	$K'_{1:2} / \text{M}^{-1}$	$B'_{1:2} / \text{M}^{-2}$
1.	$7,86 \times 10^{-1}$	$9,11 \times 10^{-3}$	$2,12 \times 10^2$	$1,39 \times 10^{-4}$	$8,63 \times 10^1$	$1,53 \times 10^6$	$1,32 \times 10^8$
2.	$1,10 \times 10^{-2}$	$9,67 \times 10^{-5}$	$1,43 \times 10^3$	$2,01 \times 10^{-3}$	$1,14 \times 10^2$	$7,10 \times 10^5$	$8,10 \times 10^7$
3.	$4,10 \times 10^{-3}$	$3,98 \times 10^{-5}$	$2,23 \times 10^3$	$9,52 \times 10^{-4}$	$1,03 \times 10^2$	$2,34 \times 10^6$	$2,41 \times 10^8$
4.	$6,60 \times 10^{-3}$	$3,40 \times 10^{-4}$	$6,54 \times 10^2$	$6,80 \times 10^{-5}$	$1,94 \times 10^1$	$9,62 \times 10^6$	$1,87 \times 10^8$
5.	$2,88 \times 10^{-3}$	$7,10 \times 10^{-3}$	$2,60 \times 10^6$	$2,39 \times 10^{-2}$	$4,06 \times 10^{-1}$	$1,09 \times 10^8$	$4,40 \times 10^7$
6.	$3,73 \times 10^{-3}$	$7,09 \times 10^{-5}$	$9,33 \times 10^4$	$2,40 \times 10^{-1}$	$5,26 \times 10^1$	$3,89 \times 10^5$	$2,05 \times 10^7$
7.	$7,88 \times 10^{-3}$	$1,27 \times 10^{-3}$	$1,98 \times 10^8$	$6,40 \times 10^1$	6,21	$3,09 \times 10^6$	$1,92 \times 10^7$
8.	$1,65 \times 10^{-3}$	$2,39 \times 10^{-5}$	$3,13 \times 10^2$	$5,76 \times 10^{-4}$	$6,88 \times 10^1$	$5,43 \times 10^5$	$3,74 \times 10^7$
9.	$6,27 \times 10^{-3}$	$8,54 \times 10^{-5}$	$1,68 \times 10^5$	$1,84 \times 10^{-1}$	$7,34 \times 10^1$	$9,16 \times 10^5$	$6,73 \times 10^7$
10.	$2,64 \times 10^{-4}$	$4,14 \times 10^{-4}$	$1,45 \times 10^3$	$8,78 \times 10^{-10}$	$6,37 \times 10^{-1}$	$1,66 \times 10^{12}$	$1,05 \times 10^{12}$
12.	$7,38 \times 10^{-3}$	$5,55 \times 10^{-5}$	$4,33 \times 10^5$	4,43	$1,33 \times 10^2$	$9,77 \times 10^4$	$1,30 \times 10^7$

8. kiegészítő táblázat: Szamárium(III)-porfirinek képződésének vizsgálata perklorátos közegben - a ZITA által számolt sebességi és látszólagos stabilitási állandókkal (a kísérletek sorszáma megegyezik a 7. kiegészítő táblázatbelivel) a 23. egyenlet jelölései alapján