



**Országos Tudományos Diákköri
Konferencia 2013**



Vízoldható mangán- és kobalt-porfirin komplexek fotokémiai és fotofizikai vizsgálata

Készítette: Fodor Melinda Anna vegyész MSc. II.

Témavezető: Dr. Horváth Ottó egyetemi tanár

Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Általános és Szervetlen Kémia

Intézeti Tanszék

2012

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék	2
Kivonat	3
Abstract	4
1. Célkitűzés	5
2. Irodalmi összefoglaló	6
2.1. A porfirin-vegyületek jellemzése	6
2.1.1. A porfirin-gyűrű szerkezeti torzulásai	7
2.2. A mangán-vegyületek jellemzése	8
2.3. A kobalt-vegyületek jellemzése	9
2.4. A mangán-porfirinek elektronszerkezete	10
2.5. A mangán-porfirinek fotoindukált reakciói	11
2.6. A kobalt-porfirinek tulajdonságai	13
3. Kísérleti rész	15
3.1. Kísérletek során felhasznált anyagok, kísérleti körülmények	15
3.2. Kísérletek során alkalmazott eszközök, műszerek	16
3.3. A fém-porfirin komplexek előállítása	17
3.4. A Mn(II/III)TMPyP ^{4+/5+} és a Co(II/III)TMPyP ^{4+/5+} elnyelési színeképei	19
3.5. A Mn(II/III)THXPyP ^{4+/5+} és a Co(II/III)THXPyP ^{4+/5+} elnyelési színeképei	22
3.6. A H ₂ TMPyP ⁴⁺ , a Mn(III)TMPyP ⁵⁺ és a Co(III)TMPyP ⁵⁺ emissziós színeképei	24
3.7. A H ₂ THXPyP ⁴⁺ , a Mn(III)THXPyP ⁵⁺ és a Co(II)THXPyP ⁴⁺ emissziós színeképei	26
3.8. Az emittáló gerjesztett állapotok élettartamának vizsgálata	30
3.9. Mn(III)TMPyP ⁵⁺ komplexen alapuló fotokatalitikus rendszer vizsgálata	32
3.10. Co(III)TMPyP ⁵⁺ komplexen alapuló fotokatalitikus rendszer vizsgálata	34
3.11. Mn(III)THXPyP ⁵⁺ komplexen alapuló fotokatalitikus rendszer vizsgálata	36
3.12. Co(II)THXPyP ⁴⁺ komplexen alapuló fotokatalitikus rendszer vizsgálata	38
4. Összefoglalás	40
5. Hivatkozás lista	41
6. Köszönetnyilvánítás	42

Kivonat

A porfirin-vegyületek és származékaik fontos szerepet játszanak a növények és állatok anyagcsere folyamataiban (hemoglobin, klorofill, citokrómok). A porfirin-vázat 4 pirrol-gyűrű alkotja, melyek metilidin-hidakon keresztül kapcsolódnak egymáshoz. E konjugált kötésrendszert tartalmazó váznak köszönhetően a porfirin-származékokat – többek között – fényérzékenyítőként illetve foto- és termikus katalizátorként alkalmazzák.

Munkám során előállítottam mangán(III)- ill. kobalt(III)-5,10,15,20-tetrakis(1-metilpiridínium-4-il) porfirin-komplexeit, valamint ugyanezen központi fémionoknak az analóg – már felületaktív – hexilpiridínium-4-il szubsztituensekkel rendelkező porfirin-komplexeit. Meghatároztam e vízdoldható metalloporfirinek spektrális és fotofizikai tulajdonságait (pl. lumineszcenciás élettartam) szobahőmérsékleten.

Valamennyi vizsgált komplex esetében megvalósítottam a központi fémion hatékony fotokémiai redukcióját (+2 oxidációfokúra) megfelelő redukzív kioltó (trietanol-amin) alkalmazásával a látható tartományba eső, monokromatikus besugárzás mellett. A fém-porfirin – ligandumról a központi fémre irányuló elektronátmenet következtében bekövetkező – degradálódását oxidatív kioltó metil-viologénnel sikerült mérsékelnem, mely egyúttal fotokatalitikus rendszer (ciklus) kialakulását is eredményezte. Összehasonlító kísérleteket végeztem arra vonatkozóan, hogy a központi fémion (Mn(III) vs. Co(III)) hogyan befolyásolja e komplexek fotoaktivitását, s a kialakított fotokatalitikus rendszer hatékonyságát.

Kationos felületaktív anyag (cetil-trimetil-ammónium-bromid) alkalmazásával vizsgáltam, hogy a micelláris mikrokörnyezet milyen hatással van e koordinációs vegyületek fotofizikai és fotokémiai tulajdonságaira, a pozitív felületi töltés és a hidrofób kölcsönhatások hogyan befolyásolják a gerjesztett állapotokból kiinduló elsődleges folyamatokat, valamint a rákövetkező termikus reakciókat.

Abstract

Porphyrins and their derivatives play important roles in the processes of metabolism of both plants and animals (chlorophyll, hemoglobin, cytochromes).

The porphyrin skeleton consists of 4 pyrrole rings connected through $-\text{CH}=\text{}$ bridges. Due to this structure containing a conjugated bond-system the porphyrin derivatives are applied, among others, as photosensitizers as well as photo- and thermal catalysts.

In my work cationic manganese(III)- and cobalt(III)-5,10,15,20-tetrakis(1-methylpyridinium-4-yl)-porphyrin complexes as well as their surface active derivatives with hexylpyridinium-4-yl substituents were synthesized. Spectral and photophysical properties (e.g. luminescence lifetime) of these water-soluble metalloporphyrins were determined at room temperature.

In the case of all complexes studied in this work, I have realized the efficient photochemical reduction of the metal center (to +2 oxidation state) by application of an appropriate reductive quencher (triethanolamine) upon irradiation with monochromatic light visible light in the visible range.

The photoinduced degradation of these manganese(II) and cobalt(II) porphyrins, due to electron transfer from the ligand to the metal center, could be moderated by application of the oxidative quencher methylviologen. This combination, at the same time, resulted in the formation of photocatalytic systems (cycles). Comparing experiments were also carried out to reveal how the type of the metal center (Mn(III) vs. Co(III)) affects the photoactivity of these complexes, and thus, the efficiency of the photocatalytic systems based on them.

Applying a cationic surfactant (cetyltrimethylammonium bromide), it was studied how the micellar microenvironment influences the photophysical and photochemical properties of these coordination compounds, how the positive surface charge and the hydrophobic interactions affect the primary processes starting from the excited states as well as the subsequent thermal reactions.

1. Célkitűzés

A dolgozat témájának alapja egy korábbi munkám eredménye, melynek során sikerült fotoreduktív rendszert kialakítanom Mn(III)TMPyP^{5+} , trietanol-amin valamint metil-viologén segítségével. Céлом annak vizsgálata volt, hogyan viselkedik az így kialakított rendszer hozzáadott detergens jelenlétében, illetve hogyan változik, ha a kationos porfirin ligandumot kationos felületaktív porfirinre cserélem, továbbá ha mangán(III) helyett kobalt(III) a központi fémion.

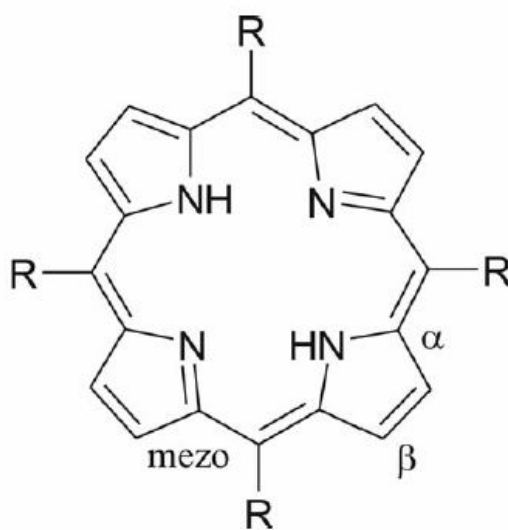
Céлом volt ezenkívül az így kialakított komplexek elnyelési és kisugárzási színekének felvétele, valamint a komplexek fotoindukált reakcióira vonatkozó kvantumhasznosítási tényezők és fotoemissziós élettartamaik meghatározása.

2. Irodalmi összefoglaló

2.1. A porfirin-vegyületek jellemzése

A porfirin-vegyületek fontos szerepet játszanak a növények és állatok anyagcsere- folyamataiban. A porfirin vázat 4 pirrol-gyűrű alkotja, melyek metilidinhidakon keresztül kapcsolódnak egymáshoz, így kiterjedt delokalizált rendszer jön létre (1. ábra). E kiterjedt delokalizált rendszernek köszönhetően a porfirin vegyületek általában színesek.

Maga a porfirin-váz lipofil jellegű, azonban különböző (ionos jellegű) szubsztituensek segítségével vízzoldhatóvá tehető. Az ily módon szubsztituált porfirinek lehetnek anionosak illetve kationosak.



1. ábra. A mezoszubsztituált porfirin-gyűrű szerkezete.

A vízoldható porfirinek nagy előnye, hogy felhasználásuk során nem igényelnek szerves oldószert. Ez környezetbaráttá és gazdaságossá teszi azokat. A metallo-porfirinek a fémion elhelyezkedése alapján két csoportba sorolhatjuk:

- Normál porfirinek: A fémion a porfirin-gyűrű síkjában (szimmetrikusan) helyezkedik el.
- Síkon kívüli (SAT (Sitting-ATop)) porfirinek: A fémion a porfirin-gyűrű síkján kívül helyezkedik el.

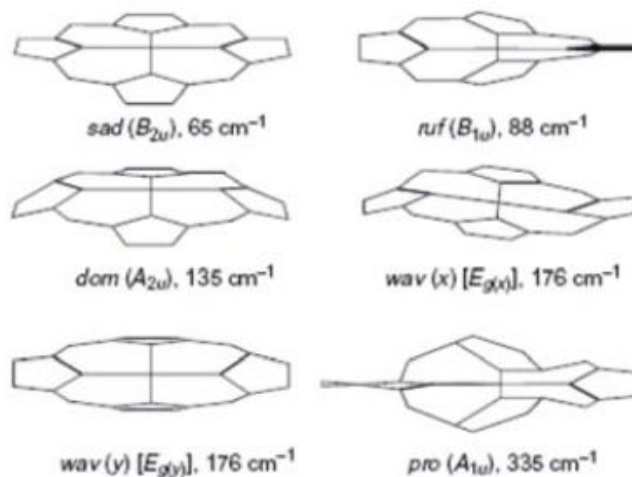
2.1.1. A porfirin-gyűrű szerkezeti torzulásai

A porfirin-vegyületek elnyelési színeképének értelmezésére többféle elmélet is született, ezek közül a Gouterman-féle 4 MO-modell terjedt el a leginkább [1]. Gouterman elmélete a porfirinek abszorpciós színeképét a négy szélső elektronpályának, vagyis a két legnagyobb energiájú betöltött a_{1u} és a_{2u} , valamint a legkisebb energiájú, kétszeresen elfajult betöltetlen e_g orbitál kombinációjával írja le. Habár az elnyelési színeképek Q-sávjának leírására jól alkalmazhatónak bizonyult elmélete, sok esetben egyes fém-porfirinek Soret- sávját nem sikerült a Gouterman-féle modellel értelmezni. Gouterman azokat a fém-porfirinek és porfirin származékokat, amelyeket elméletével le tudott írni *regular* porfirineknek nevezte, amelyeket viszont nem sikerült ilyen módon értelmezni *irregular* porfirineknek hívta. Utóbbi csoporton belül megkülönböztette a szabad bázisú porfirin Soret-sávjához képest vörös-eltolódást mutató *hiper-porfirinek*et, illetve a kék-eltolódást szenvedő *hipszo* porfirinek.

A hiper-porfirinek színeképében látható vörös-eltolódás a fém-porfirin szerkezetének torzulásából következik. A porfirin-gyűrű torzulását okozó egyik tényező lehet a fémion mérete. Egyik esetben a fémion mérete túl kicsi a porfirin koordinációs üregéhez képest, ami a gyűrű összehúzódásához vezet. Ez fodor- vagy nyereg-torzulást okozhat. A SAT jellegű higany(II)-porfirin esetében viszont az ion mérete túl nagy az üreg átmérőjéhez képest, így az ion a porfirin-váz kupolás torzulását okozza.

A porfirin szerkezeti torzulásáért nem kizárólag a fémion tehető felelőssé. Shelnutt [2] vizsgálatai során normál típusú, sík szerkezetű nikkel- és réz-porfirineken fenil-csoportokkal végzett helyettesítéseket. A porfirin-gyűrűn lévő szubsztituensek

számaival nőtt a porfirinváz deformáltsága. A **2. ábra** a porfirin szerkezetének Shelnutt által javasolt lehetséges torzulásait mutatja be.



2. ábra. A porfirin váz lehetséges torzulásai Shelnutt szerint - molekula-szimmetriával valamint alacsony frekvenciájú normál módok rezgési energiájával feltüntetve. Rövidítések: sad (saddling) nyereg, ruf (ruffling) fodor, dom (doming) kupolás, wav (waving) hullámos és pro vagyis propellerszerű elhelyezkedésben [2].

2.2. A mangán-vegyületek jellemzése

A mangán-vegyületek igen széles tartományban képesek változtatni oxidációs állapotukat. Egyes komplexei oxidációs illetve redukciós folyamatokban egyaránt alkalmazhatók. Kutatómunkám során mangán(II)- illetve mangán(III)-komplexekkel foglalkoztam, így e vegyületekre vonatkozó általános ismereteket foglalom össze.

A mangán(II) vegyületeiben szimmetrikus, félig feltöltött d^5 elektronkonfigurációjának köszönhetően nagyfokú ellenállást mutat mind oxidációval, mind redukcióval szemben. A Mn^{2+} oxidációval szemben mutatott stabilitása kiemelkedő az első átmenetifém-periódusban, hiszen ez az ion jóval stabilabb, mint a tőle balra lévő króm illetve a jobbra található vas +2-es oxidációs állapota.

A Mn^{3+} ion elektronkonfigurációja $4s^0 3d^4$. A mangán(III)-komplexek általában oktaédres szerkezetűek, nagyspinszámúak. A d^4 konfiguráció esetén számolni kell azonban a Jahn-Teller torzulással is. Vizes oldatban a Mn^{3+} mérsékelten erős

oxidálószer, hajlamos mangán(II)- illetve mangán(IV)-vegyületek képződése közben diszproporcionálódni. A mangán +3-as oxidációs állapota azonban oxigén donoratomot tartalmazó ligandumokkal stabilizálható. A mangán(III)-vegyületek előállítása főként KMnO_4 redukciójával illetve Mn^{2+} oxidációjával történhet. Utóbbi módszer elektrokémiaailag is kivitelezhető, de a leggyakrabban vörösbarna acetáton keresztül történik [3].

2.3. A kobalt-vegyületek jellemzése

A kobalt-vegyületek oxidációs állapotainak változatossága nem olyan nagy, mint a mangán-vegyületek esetében. Munkám során ez esetben is +2-es valamint +3-as oxidációs állapotú kobalt-komplexeket vizsgáltam.

A kobalt(II)-komplexek sokkal labilisabbak és változatosabbak, mint a kobalt(III)-komplexek, mivel a kobalt(II)-vegyületeknek egyetlen állapotában sincs olyan mértékű stabilizáló hatás, mint a kobalt(III) alapállapotában. Savas vagy semleges közegben illetve nem túl nagy kristálytérorösségű ligandummal komplexet képezve azonban viszonylag stabilis vegyületeket kapunk. A +2-es oxidációs állapotú kobalt-komplexek leggyakrabban nagy spinszámú oktaéderes szerkezetet képeznek. A tetraéderes komplexek szintén gyakoriak és kobalt(II)-re sokkal inkább jellemzőek, mint bármely más valódi átmeneti fémre. Ezzel együtt a kobalt(II) az egyetlen közismert d^7 elektronkonfigurációjú ion [3].

A kobalt koordinációs vegyületei közül a +3-as oxidációfokúak a legstabilabbak, kinetikailag inert vegyületeket alkotnak. Ezek a kobalt +2-es oxidációs állapotú koordinációs vegyületeivel szemben szinte kivétel nélkül kis spinszámú komplexek. Ezeknél a vegyületeknél a stabilitás elsődleges oka a nagy ligandumtér-stabilizációs energia (CFSE), ami jelentősen meghaladja a spinpárosítási energiát, így elősegíti a stabilabb, kis spinszámú állapot kialakulását.

A $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ rendszer redoxipotenciálja rendkívüli mértékben függ a különböző ligandumok jelenlététől, melyek általában labilissá teszik a +2-es oxidációs állapotot a levegőn történő oxidációval szemben.

A kobalt(III)-komplexek kinetikailag inertek, ezért többnyire indirekt módszereket alkalmaznak előállításuk során. Leggyakrabban a megfelelő kobalt(II)-só vizes oldatát adagolják a ligandum oldatához, az így előállított kobalt(II)-komplexet pedig valamilyen gyakran alkalmazott oxidálószerrel oxidálják. Ha nitrogén-donor ligandum is jelen van, akkor katalizátor alkalmazása is szükséges. Gyakran használt oxidálószer a molekuláris oxigén, melynek beviteléhez levegőt áramoltatnak a reakcióelegyen keresztül néhány órán át, de számos esetben hasonló eredmény elérhető hidrogén-peroxid vizes oldatának alkalmazásával [3].

2.4. A mangán-porfirinek elektronszerkezete

A mangán-porfirinek elektronszerkezetét döntő mértékben a ligandum molekulapálya rendszere határozza meg, melyet zárt gyűrűt alkotó konjugált kettős kötések jellemeznek. Ennek következtében a π kötő és lazító pályák energetikai viszonya szabja meg a porfirin fényelnyelő képességét, továbbá meghatározó a beépülő fémion atomi pályáival való kölcsönhatásban is. Ez utóbbiban az átmenetifémek esetén a d pályák is fontos szerepet játszanak. Liao és munkatársai elméleti számításaik alapján kimutatták, hogy a porfirin-gyűrű szubsztituensei kis mértékben befolyásolják a molekula belső orbitáljait (a fém 3d, valamint a nitrogén és a központi fémionhoz legközelebbi szén atomok atompályáit) [4]. Más kutatók a mangán-porfirin belső határorbitáljait (HOMO és LUMO) vizsgálva azt az eredményt kapták, hogy a betöltött határorbitálok elektronjai nagyrészt a központi fémionról származnak, betöltetlen határorbitálok esetén az aromás gyűrű π^* orbitálja a meghatározó [5].

További elméleti számítások során, melyet a 3d sorozatbeli fém-porfirinekre (oktaetil-porfirin, OEP esetén) végeztek, kiderült, hogy a mangán(II)-porfirin esetében kismértékű Jahn-Teller torzulás tapasztalható, ami abban nyilvánult meg, hogy a mangán-komplex szimmetriája C_{4v} -ről C_{2v} -re redukálódott. Ez a szimmetriacsökkenés valószínűleg annak tulajdonítható, hogy a mangán(II) fémion a porfirin gyűrűn belül kicsivel közelebb kerül az egyik két szemközti nitrogén atomhoz [5].

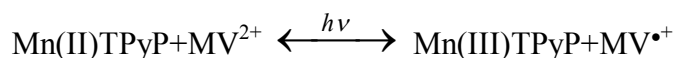
2.5. A mangán-porfirinek fotoindukált reakciói

A zöld növényekben lezajló fotoszintézis egyik kulcsfontosságú lépése a víz oxidációja molekuláris oxigénné. Megállapították, hogy e folyamatot egy 4 mangánatomot tartalmazó klaszter katalizálja [6,7]. Ezen felfedezés képezte alapját annak az elgondolásnak, hogy mangán-komplexeiket alkalmazzanak katalizátorként a víz fotooxidációjánál. Ezt a felvetést megerősítették más kutatások, melyek során mangán(III)-ftalocianin fotokémiai reakcióit vizsgálták szerves oldószeres közegben. Azt tapasztalták, hogy a mangán(III)-ftalocianin, mely porfirin-származéknak tekinthető, mind monomer mind μ -oxo-dimer formájában könnyedén redukálódik mangán(II)-ftalocianinná napfény hatására [8,9].

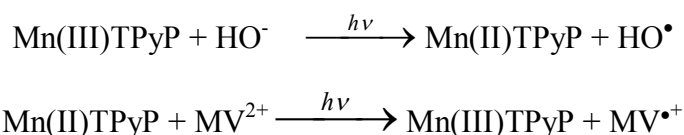
Egyes vizsgálatok során kétfotonos redukzív katalitikus rendszer létrehozásához mangán(III)-tetra(4-piridil)porfirin (TPyP) alkalmazását kísérelték meg [10]. A kísérletek során azt figyelték meg, hogy látható fénnel való hosszú besugárzás hatására oxigénmentes vizes, lúgos közegben (pH=11) a mangán(III)-porfirin a megfelelő mangán(II)-porfirinné redukálódik. Ez a tapasztalat összhangban áll a korábbi vizsgálatokkal, melyek során leírták, hogy a hidroxidion a Mn(III)TPyP-t Mn(II)TPyP-né redukálja, miközben hidroxil gyökké oxidálódik, mely rendkívül erős oxidálószer. Az így keletkezett mangán(II)-porfirin levegő oxigénjének hatására veszteség nélkül visszaalakult a kiindulási mangán(III)-porfirinné. A Mn(III)TPyP fotoredukciójára rendkívül alacsony kvantumhasznosítási tényezőt állapítottak meg, továbbá megfigyelték, hogy ez függ a vizes oldat pH-jától.

Kisebb pH-n (pH=6) hosszabb beugárzásra sem tapasztaltak változást a mangán(III)-porfirin elnyelési színekében akár adtak az oldathoz oxidatív kioltót (metil-viologént), akár nem. A Mn(III)TPyP fotoredukciója tehát bizonyítottan pH-függő. Lúgos közegben (pH=11) metil-viologén jelenlétében besugárzás hatására a Mn(III) Mn(II)-vé redukálódott és vélhetően e lépés után alakult át a MV^{2+} $MV^{\bullet+}$ -ná. Hosszabb besugárzás esetén ugyanezen körülmények között azt tapasztalták, hogy az összes Mn-porfirin a rendszerben Mn(II)-vé alakult. További kísérletek során megállapították, hogy pH=11 alatt nincs termikus redukció a MV^{2+} és a Mn(II)TPyP között. Ezzel szemben villanófény technika alkalmazásával kiderült, hogy metil-

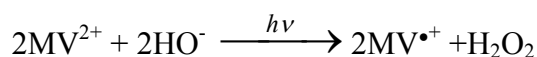
viologént tartalmazó oldatban a gerjesztett állapotú Mn(II)TPyP viszonylag széles pH-tartományon belül képes volt redukálni a metil-viologént az alábbi egyenlet szerint:



Ezen egyensúlyi reakció bimolekuláris sebességi együtthatójára $10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ körüli értéket határoztak meg szintén villanófény-fotolízis alkalmazásával. E vizsgálatok alapján állították fel az alábbi reakciósémát:



Amennyiben feltételezzük, hogy a $\text{HO}^\bullet$ gyökök rekombinálódásával H_2O_2 jön létre, a folyamat bruttó reakcióegyenlete:



A mangán-porfirin fotoérzékenyíti a víznek a MV^{2+} -re történő elektronátadását, az így keletkezett $\text{MV}^{\bullet+}$ gyökkation pedig képes a víz protonját molekuláris hidrogénné redukálni – megfelelő koloid fémkatalizátor jelenlétében. Azonban a Mn(III)TPyP redukciójához erős lúgos közegre van szükség. Ilyen körülmények között viszont a $\text{MV}^{\bullet+}$ gyökkation redukciós potenciálja túl alacsony a hidrogénion redukciójához. Így az erősen lúgos közeget kívánó MnTPyP- MV^{2+} rendszer nem alkalmas a víz oxigénre és hidrogénre történő fotokatalitikus bontására [10].

Mangán(III)-tetra(4-piridil)porfirin (Mn(III)TPyP) fotokémiai vizsgálatai során a nagy-spinszámú d^4 -es mangán(III)-porfirin esetében rendhagyó elnyelési színeképet tapasztaltak, összehasonlítva más normál fém-porfirinek spektrumával. Ezt a jelenséget a porfirin-gyűrű π pályájának illetve a fémion d orbitáljának szokatlanul erős kölcsönhatásával értelmezték [11].

Érdekes továbbá, hogy a mangán(II)- illetve mangán(III)-porfirinek Soret-sávja általában vörös eltolódást mutat a szabad bázisú formájuk elnyelési színeképe Soret-sávjához képest. Ezzel szemben az úgynevezett normál fém-porfirinek Soret-sávja kék

eltolódást mutat a szabadbázisú formához képest. Ezek alapján a mangán(II)- illetve a mangán(III)-porfirinek nem tekinthetők normál fém-porfirineknek.

A Mn(III)TPyP és Mn(II)TPyP emissziós színekének felvételekor tapasztalták, hogy a mangán(II)- illetve mangán(III)-porfirin emissziós színe meg lehetően különbözik egymástól. A Mn(II)TPyP 860 nm körül emittál, míg a Mn(III)TPyP sokkal nagyobb energiánál, 698nm körül sugároz ki. Emellett a mangán(III)-porfirin esetében jóval keskenyebb és élesebb emissziós spektrumot kaptak, mint a megfelelő mangán(II)-komplex esetében. Ezenkívül a mangán(III)-vegyületnél kisebb hatásfokú emissziót és ezzel együtt rövidebb élettartamot határoztak meg. Mindez azzal magyarázható, hogy a Mn^{3+} központi fémion erőteljesebb hatást fejt ki a porfirin-gyűrűre, elősegítve ezzel a gerjesztési energia leadását más, sugárzással nem járó folyamatokban.

2.6. A kobalt-porfirinek tulajdonságai

Bár a kobalt(II/III)-porfirinek esetében nem végeztek olyan kiterjedt vizsgálatokat, mint a mangán(II/III)-porfirinek körében, néhány, a kutatási témánkhoz kapcsolódó eredmény közlésre került.

Delmarre és kutatócsoportja különböző gázfázisú szennyező anyagok detektálásának fejlesztésére használt fel kobalt-porfirineket [12]. Trietoxi-szilil csoporttal különböző mértékben szubsztituált kobalt-tetrafenil porfirinek valamint a kationos kobalt(III)-5,10,15,20-tetrakis(1-metilpiridínium-4-il)-porfirin elnyelési színekének változását vizsgálták különböző redukáló szerek, pl. nátrium-tioszulfát és hidrazin jelenlétében. A kísérletek egyik részében a kobalt-porfirineket vizes illetve etanolos oldatban vizsgálták, másik részében ugyanezen porfirineket tetrametoxi-szilán típusú szol-gél mátrixba ágyazták. Megállapították, hogy a kobalt(III)-tetrafenil-porfirin tioszulfát jelenlétében mind oldat fázisban, mind szol-gél mátrixba ágyazva redukciót szenved. Gázfázisú hidrazinnal ugyanezen kísérletet elvégezve azt tapasztalták, hogy míg oldat fázisban a hidrazin először bekoordinálódott a kobalt-komplex központi fémionjához, majd redukálta azt, addig a szol-gél mátrixban lévő kobalt-porfirinnel csupán a hidrazinos komplex képződés ment végbe, de redukció nem. Ugyanezen

kísérleteket a kationos kobalt-porfirinnel elvégezve azt tapasztalták, hogy az oldatfázisban végbemegy a redukció, míg szol-gél mátrixban nincs változás sem tioszulfát, sem hidrazin jelenlétében. Ezt a megváltozott redoxipotenciálokkal illetve a kationos porfirin-gyűrű és a szol-gél mátrix anionos részeinek erősebb kölcsönhatásával magyarázták.

A fotokémiai tulajdonságokra vonatkozóan kationos kobalt(III)-, mangán(III)- és vas(III)porfirin hatékonyságát hasonlították össze szennyvíz szulfid-tartalmának fotokatalitikus oxidációjában [13]. E szulfidok a levegőben lévő oxigén hatására szulfáttá alakulnak – a folyamat közttermékei $S_4O_6^{2-}$ és $S_2O_3^{2-}$. Ezen vegyületek szulfáttá való oxidációját vizsgálták szobahőmérsékleten, 419 nm-es monokromatikus besugárzás mellett oxigénnel telített vizes oldatban. Katalizátorként mangán(III)-5,10,15,20-tetrakis(1-metilpiridínium-4-il)-porfirint valamint kobalt(III)- és vas(III)-5,10,15,20-tetrakis(1-metilpiridínium-1-il)-porfirint alkalmaztak. A tioszulfát és a tetratiónt mennyiségét spektrofotometriásan illetve ionkromatográfia segítségével követték. A vizsgálatok során azt tapasztalták, hogy mindkét oxoanion fotokatalitikus oxidációjánál a kobalt(III)-porfirin bizonyult a leghatékonyabbnak, de a kapott eredményeket nem értelmezték.

Termikus és fotoredoxi reakcióik mellett a kobalt(III)-komplexek koordinációs sajátságát is tanulmányozták – nitrogén-oxidok kobalt(III)-tetrafenil porfirinhoz és kobalt(III)-ftalocianinhoz való kötődésének vizsgálatával [14]. A kobalt(III)-ftalocianin nitrogén-monoxiddal levegőn viszonylag stabil adduktot képez elősegítve, hogy a NO nitrogénné vagy ammóniává redukálódjon. A kobalt(III)-tetrafenil-porfirineknek hasonló jó tulajdonságai vannak, bár oxidációval szemben labilisabbak, mint a hozzájuk hasonló fém-ftalocianinok.

3. Kísérleti rész

3.1. A kísérletek során felhasznált anyagok, kísérleti körülmények

Kísérleteim elvégzése során az alábbi nagytisztaságú anyagokat használtam fel:

- Szabadbázisú 5,10,15,20-tetrakis(1-hexilpiridínium-4-il)-porfirin bromid sója (Ivan Habuš professzor szintetizálta a Ruđer Bošković Intézetben az irodalomban közölt leírás [15] alapján.)
- Szabadbázisú 5,10,15,20-tetrakis(1-metilpiridínium-4-il)-porfirin tozilát sója (Sigma-Aldrich)
- Kobalt(II)-szulfát (Sigma-Aldrich) $5,25 \cdot 10^{-3}$ M-os vizes oldata
- Mangán(II) szulfát (Sigma-Aldrich) $5,25 \cdot 10^{-3}$ M-os vizes oldata
- Hígany(II)-klorid $2,5 \cdot 10^{-4}$ M-os vizes oldata
- Trietanol-amin (TEOA) 0,03 M-os oldata, metil-viologén 0,03 M-os oldat, cetil-trimetil-ammónium-bromid 0,07 M-os oxigénmentesített vizes oldata
- Nátrium-borát/sósav puffer pH=8,3

Oldószerként kétszer desztillált Millipore Milli-Q rendszerrel tisztított vizet alkalmaztam.

Mivel fotoredukciós kísérleteim során oxigén jelenléte jelentős zavaró hibát okozhatott volna, minden egyes vizsgált reakcióelegyet 99,999%-os tisztaságú Ar gázzal oxigénmentesítettem. A reakcióelegyekben a pH és az ionerősség állandó értéken tartásához pH=8,3 borát-puffert használtam.

3.2. A kísérletek során alkalmazott eszközök, műszerek

Munkám során az elnyelési színeképek felvételéhez Specord S600-as egyfényutas, diódasoros spektrofotométert alkalmaztam szobahőmérsékleten. A kisugárzási színeképeket Horiba Jobin Yvon Fluoromax-4 spektrofluoriméterrel mértem. A színeképek adatrögzítését és feldolgozását a fluoriméterhez kapcsolt személyi számítógépen, a fluoriméter gyártója által az Origin programba beépített modul (FluoroEssence v3) segítségével végeztem. Az emissziós kvantumhasznosítások meghatározásához ruténium(II)-trisz(bipiridil)-kloridot $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ használtam vonatkoztatási anyagként [16,17]. Ugyancsak ezt a műszert alkalmaztam a fluoreszcenciás élettartamok meghatározására egyfoton számlálással működő kiegészítő adatgyűjtő egység (TCS-PC rendszerű Fluorohub Single Photon Counting Controller) és megfelelő hullámhosszú (450 nm) nano-LED fényforrás felhasználásával. A mérési adatok on-line gyűjtése DataStation v2.6, míg feldolgozása DAS6 v6.4 (Fluorescence decay analysis) programokkal történt.

Az előkísérletek során a besugárzást nagy fényintenzitású (70 W) sávszűrővel ellátott ($\lambda_{\text{gerj}} > 390 \text{ nm}$) Phillips gyártmányú fém-halogéngőzlámpával végeztem. A kísérleti körülmények enyhítése, pontosítása végett később áttértem Xe-Hg lámpával és monokromátorral rendelkező fotolízis-berendezésre (150 W, AMKO). A besugárzás hullámhossza 433-437 nm között volt – az aktuális fényintenzitás maximumának megfelelően.

3.3. A fém-porfirin komplexek előállítása

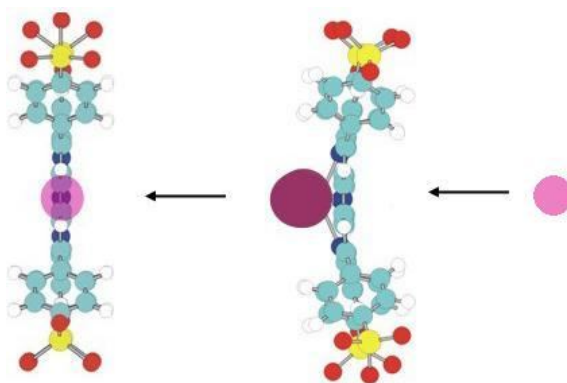
Tudományos munkám során az alábbi fém-porfirin komplexeket állítottam elő:

Fém-porfirinek neve	Rövidítés
mangán(II/III)-5,10,15,20-tetrakis(1-metilpiridínium-4-il)-porf.	Mn(II/III)TMPyP ^{4+/5+}
mangán(II/III)-5,10,15,20-tetrakis(1-hexilpiridínium-4-il)-porf.	Mn(II/III)THXPyP ^{4+/5+}
kobalt(II/III)-5,10,15,20-tetrakis(1-metilpiridínium-4-il)-porf.	Co(II/III)TMPyP ^{4+/5+}
kobalt(II/III)-5,10,15,20-tetrakis(1-hexilpiridínium-4-il)-porf.	Co(II/III)THXPyP ^{4+/5+}

A továbbiakban a vegyületek említésekor ezen rövidítéseket fogom használni.

A vizsgált vegyületek előállítása során a szabadbázisú porfirin oldatokhoz ötszörös feleslegben kobalt(II)- illetve mangán(II)-szulfát oldatot, majd katalizátorként HgCl₂ oldatot adtam (10⁻⁵ M-os koncentrációban), az így kapott oldatot két napig kevertettem.

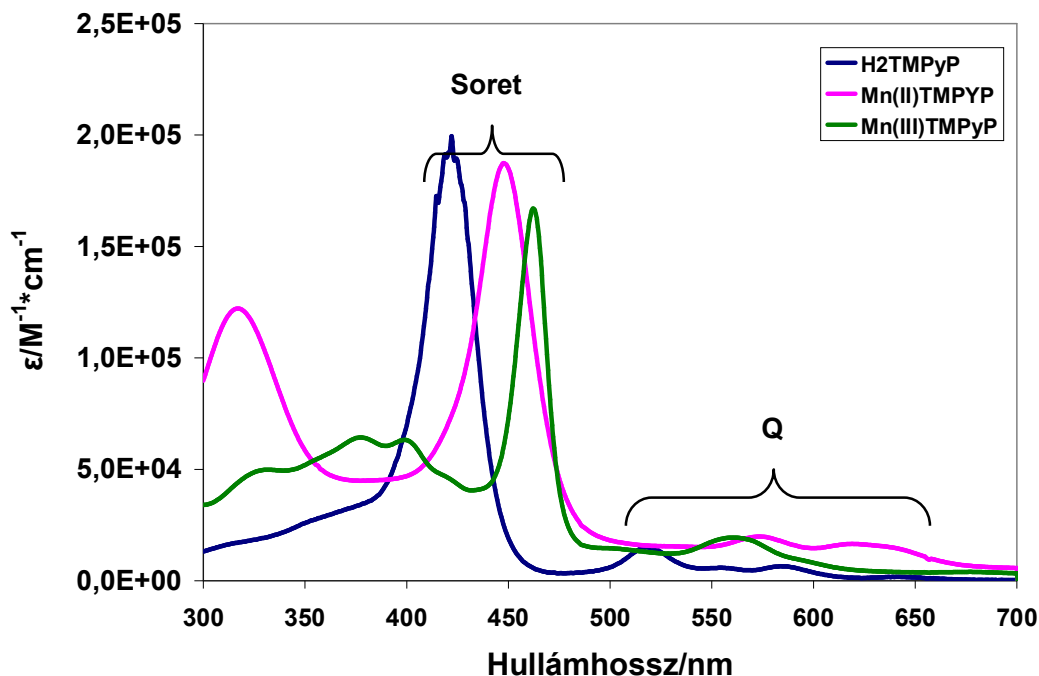
A Hg²⁺ kinetikailag labilis SAT típusú komplexet képez a szabadbázisú porfirinekkal, amely a porfirin-váz kupolás (dómos) torzulását eredményezi [18]. A torzulás következtében a porfirin gyűrűben lévő két szemközti pirrol-gyűrű nitrogén atomjai a Hg²⁺ ionhoz koordinálódva ahhoz közelebb kerülnek, míg a másik két szemközti nitrogén atom könnyebben hozzáférhetővé válik a Mn²⁺ és Co²⁺ számára a porfirin ligandum másik oldaláról. Az így keletkezett mangán(II)- és kobalt(II)-porfirin a levegőben lévő oxigén hatására mangán(III)- és kobalt(III)-porfirinné oxidálódik (**3. ábra**).



3. ábra. A Mn²⁺ ion beépülése a porfirin-gyűrűbe Hg²⁺ SAT komplex kialakulása révén katalizált folyamatban (a Hg²⁺ sötét lila, a Mn²⁺ lila színnel jelölt).

A Mn(III)TMPyP^{5+} , a $\text{Mn(III)THXPyP}^{5+}$ valamint a Co(III)TMPyP^{5+} előállítása során kétnapi kevertetés után a kiindulási +2-es oxidációfokú fémionból +3-as oxidációfokú fémionnal rendelkező komplexet kaptam. Ezekről eltérően a Co(II)THXPyP^{4+} esetében ugyan a Co^{2+} ion porfirin-gyűrűbe épülése megtörtént, de a központi fémion oxidációjának kinetikai gátja jóval nagyobb volt, mint a másik három fém-komplexnél, így a Co(II)THXPyP^{4+} csak napok elteltével alakult át $\text{Co(III)THXPyP}^{5+}$ -né. A Co(II)THXPyP^{4+} központi fémionjának lassú oxidációján kívül a porfirin-gyűrű lassú degradációját is észleltem – ezt a jelenséget a másik három porfirin-komplex esetében nem tapasztaltam. Megfigyeléseim alapján valószínűsíthető, hogy a Co(II)THXPyP^{4+} termikus oxidációja valamilyen más mechanizmus szerint megy végbe, mint a Mn(III)TMPyP^{5+} , $\text{Mn(III)THXPyP}^{5+}$ és a Co(III)TMPyP^{5+} esetében. A jelenség magyarázatához és a feltételezés igazolásához további vizsgálatok szükségesek.

3.4. A Mn(II/III)TMPyP^{4+/5+} és a Co(II/III)TMPyP^{4+/5+} elnyelési színeképei



4. ábra. A Mn(III)TMPyP⁵⁺, a Mn(II)TMPyP⁴⁺ és a H₂TMPyP⁴⁺ elnyelési színeképei a Soret- és a Q-sávok tartományában.

A Mn(III)TMPyP⁵⁺ és a Mn(II)TMPyP⁴⁺ mind a Soret- mind a Q-sávok tartományában vöröseltolódást mutatnak a szabadbázisú porfirinhez képest (4. ábra). A Mn(III)TMPyP⁵⁺ abszorpciós színeképén a 350 és 450 nm közötti tartomány jóval összetettebb, mint a Mn(II)TMPyP⁴⁺ és a szabadbázisú porfirin ugyanezen tartománya. A Mn(II)TMPyP⁴⁺ elnyelési színeképének felvételéhez a Mn(II)-porfirint Mn(III)-porfirin nátrium-ditionittal végzett termikus redukciójával állítottam elő, így a Mn(II)-porfirin színeképén látható 319 nm-es sáv a ditionit jelenlétét mutatja. Hasonló módon jártam el a többi +2-es oxidációs állapotú fém-porfirin elnyelési színeképének felvételekor.

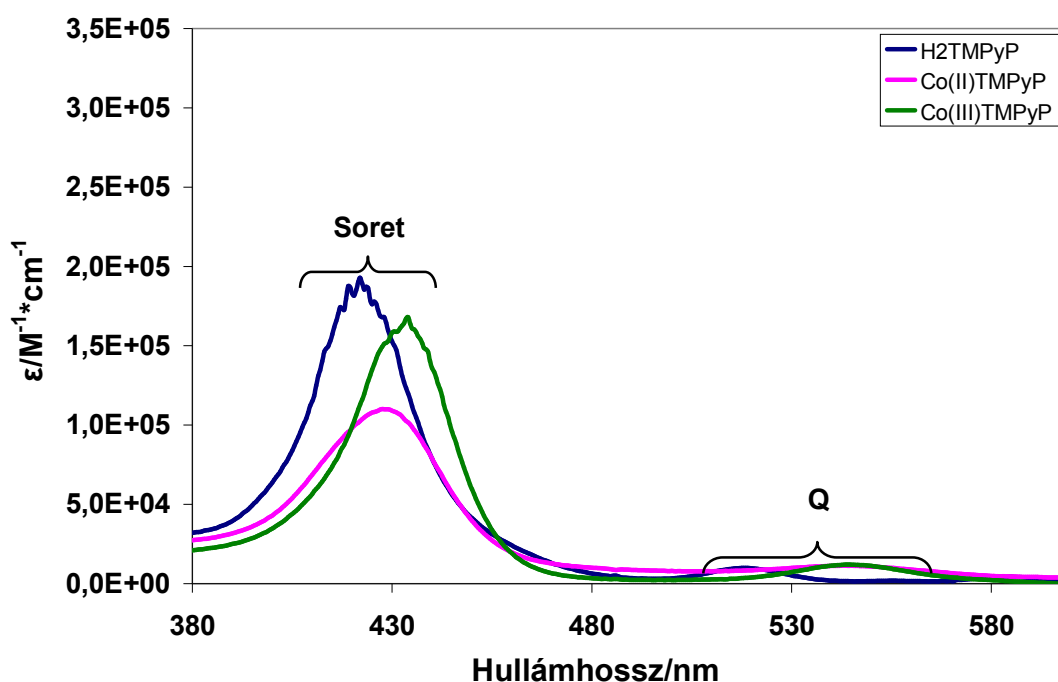
Az elnyelési színekép alapján feltételezhető, hogy az oldatban – a Mn(III)TMPyP⁵ spinizomerjei mellett – csekély mennyiségű Mn(II)TMPyP⁴⁺ is jelen van – a mangán +3-as és +2-es állapota közötti fennálló redoxi egyensúly következtében. A Mn(II)TMPyP⁴⁺ jelenlétének igazolására Szabó Péter PhD hallgató,

kutatócsoportunk tagja, a Gráci Műszaki Egyetemen ESR spektroszkópiai méréseket végzett. A vizsgálatok során szilárd Mn(III)TMPyP^{5+} vizes oldatából indult ki, tehát az oldat nem tartalmazta Mn^{2+} ionok feleslegét. Először Mn(III)TMPyP^{5+} -ből nátrium-ditionit segítségével termikus úton előállított Mn(II)TMPyP^{4+} oldatát vizsgálta, s mivel a Mn^{2+} d^5 elektronkonfigurációjú paramágneses ion, az ESR spektrumban a Mn^{2+} jól látható nagy jelet adott. Ezt követően megvizsgálta Mn(III)TMPyP^{5+} vizes oldatát, és annak ellenére, hogy a porfirin-gyűrűben lévő Mn^{3+} diamágneses tulajdonságú, az ESR spektrumban ugyanazon a helyen, ahol a Mn^{2+} adott jelet, az előbbihez képest jelentősen kisebb, de jól látható jelet kapott, így igazolta, hogy a Mn(III)TMPyP^{5+} vizes oldata egyensúlyban kis mennyiségű Mn(II)TMPyP^{4+} -t is tartalmaz.

1. Táblázat. A $\text{Mn(III/II)TMPyP}^{5+/4+}$ és a $\text{H}_2\text{TMPyP}^{5+}$ elnyelési színeképeinek adatai

	$\text{H}_2\text{TMPyP}^{5+}$	Mn(III)TMPyP^{5+}	Mn(II)TMPyP^{4+}
Soret/nm	421	463	445
Q/nm	521, 585	565	575, 625
$\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Soret-sáv)	$1,85 \cdot 10^5$	$1,59 \cdot 10^5$ ♣	$1,92 \cdot 10^5$ ♣

♣ ref 19.



5. ábra. A Co(III)TMPyP^{5+} , a Co(II)TMPyP^{4+} és a $\text{H}_2\text{TMPyP}^{4+}$ elnyelési színeképei.

Ahogy a mangán-komplexek esetén tapasztaltam, úgy mindkét kobalt-komplex jellemző Soret- illetve Q-sávja is vörös eltolódást szenved a szabad bázisú porfirin megfelelő Soret- és Q-sávjaihoz képest. Mindkét jellemző sáv esetében a mangán-porfirineknél tapasztalható a nagyobb mértékű eltolódás, ez valószínűleg abból adódik, hogy a Co^{3+} kevésbé torzítja a porfirin-gyűrű szerkezetét. Ez esetleg a kobalt(III) kisebb méretével magyarázható (ionsugara 61 pm szemben a Mn(III) 64,5 pm-ével – nagy spinszám esetén [20]).

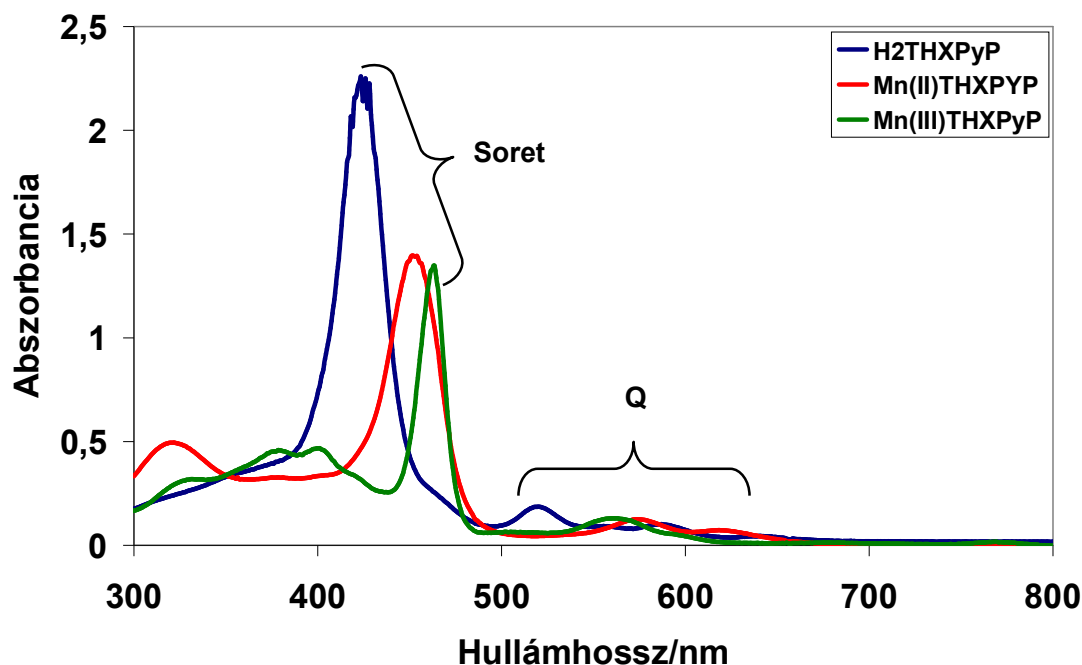
Egyik kobalt-porfirinnél sem figyelhető meg olyan összetett színekép, mint amilyent a Mn(III)TMPyP⁵⁺ komplexnél tapasztaltam. A kobalt(II)- illetve a kobalt(III)-porfirinek esetén az adott komplexnek valószínűleg nincs jelen más spinizomerje. A kobalt(II)- és kobalt(III)-porfirinek Soret-sávjainak szélessége, valamint a Soret-sávok maximumai közötti nagyon kicsi eltérés (mindössze 5 nm) alapján nem állítható teljes bizonyossággal, hogy vizes Co(III)TMPyP⁵⁺ oldatban nincs csekély mértékű Co(II)TMPyP⁴⁺. A továbbiakban tervezem a mangán- és kobalt-porfirinek elnyelési színeképének Gauss-görbékre való felbontását, illetve kvantumkémiai számítások segítségével a színeképen látható sávokhoz tartozó elektronátmenetek pontos azonosítását.

2. Táblázat. A H₂TMPyP⁵⁺ és a Co(II/III)TMPyP^{4+/5+} elnyelési színeképeinek adatai

	H ₂ TMPyP ⁵⁺	Co(III)TMPyP ⁵⁺	Co(II)TMPyP ⁴⁺
Soret/nm	421	434	429
Q/nm	521, 585	550	-
ϵ /M ⁻¹ cm ⁻¹ (Soret sáv)	1,85*10 ⁵	1,68*10 ^{5♦}	1,1*10 ^{5♦}

♦ ref. 21

3.5. A Mn(II/III)THXPyP^{4+/5+} és a Co(II/III)THXPyP^{4+/5+} elnyelési színeképei



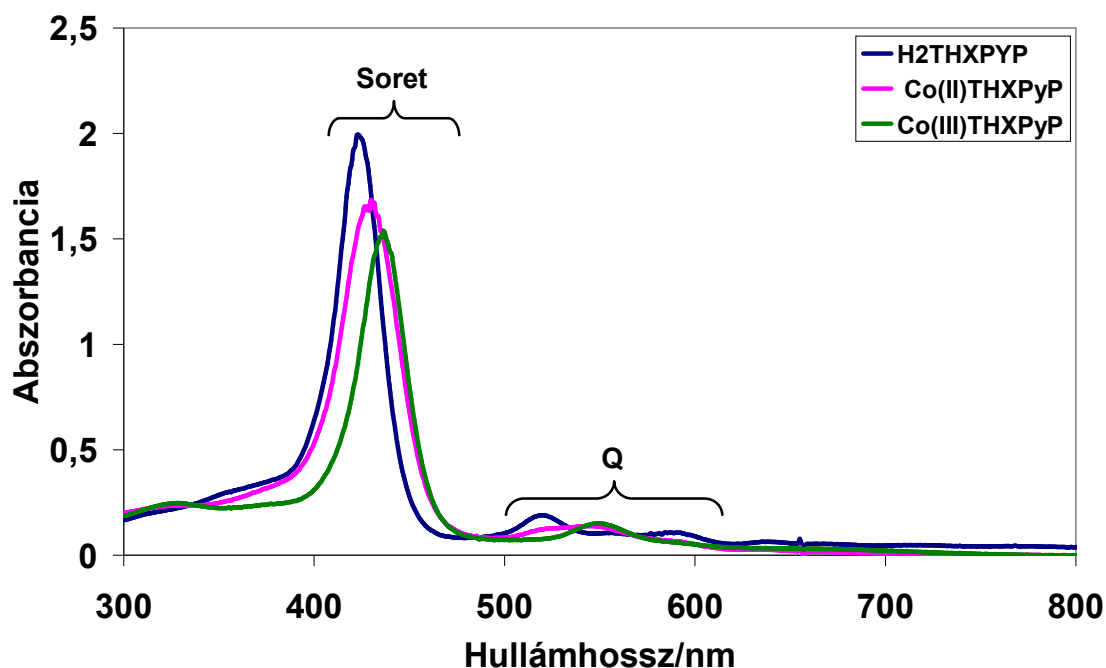
6. ábra. A Mn (III)THXPyP⁵⁺, a Mn(II)THXPyP⁴⁺ és a H₂THXPyP⁴⁺ elnyelési színeképei.

A kationos felületaktív Mn(III)THXPyP⁵⁺ és Mn(II)THXPyP⁴⁺ elnyelési színeképe nem sok eltérést mutat a kationos H₂TMPyP⁴⁺ ligandummal rendelkező mangán(III)- és mangán(II)-porfirinekhez képest (6. ábra). Az elnyelési színeképen látható sávok elhelyezkedése tehát inkább a központi fémionoktól függ.

3. Táblázat. A H₂THXPyP⁴⁺ és a Mn(II/III)THXPyP^{4+/5+} elnyelési színeképeinek adatai

	H ₂ THXPyP ⁴⁺	Mn(III)THXPyP ⁵⁺	Mn(II)THXPyP ⁴⁺
Soret/nm	424	464	455
Q/nm	521, 558, 585	564	573, 623
ε /M ⁻¹ cm ⁻¹ (Soret sáv)	2,63*10 ⁵ ♣	1,32*10 ⁵	-

♣ref. 22



7. ábra. A Co(III)THXPyP⁵⁺, a Co(II)THXPyP⁴⁺ és a H₂THXPyP⁴⁺ elnyelési színeképei.

Ugyanez tapasztalható a megfelelő kobalt-porfirinek esetében (7. ábra). Fontos megjegyezni, hogy Co(II)THXPyP⁴⁺ oxigén általi termikus oxidációjának kinetikai gátja feltételezhetően jóval magasabb, mint a másik három vizsgált fém-porfirin komplex esetében, így a Co(II)THXPyP⁴⁺ akár napokig is észlelhető.

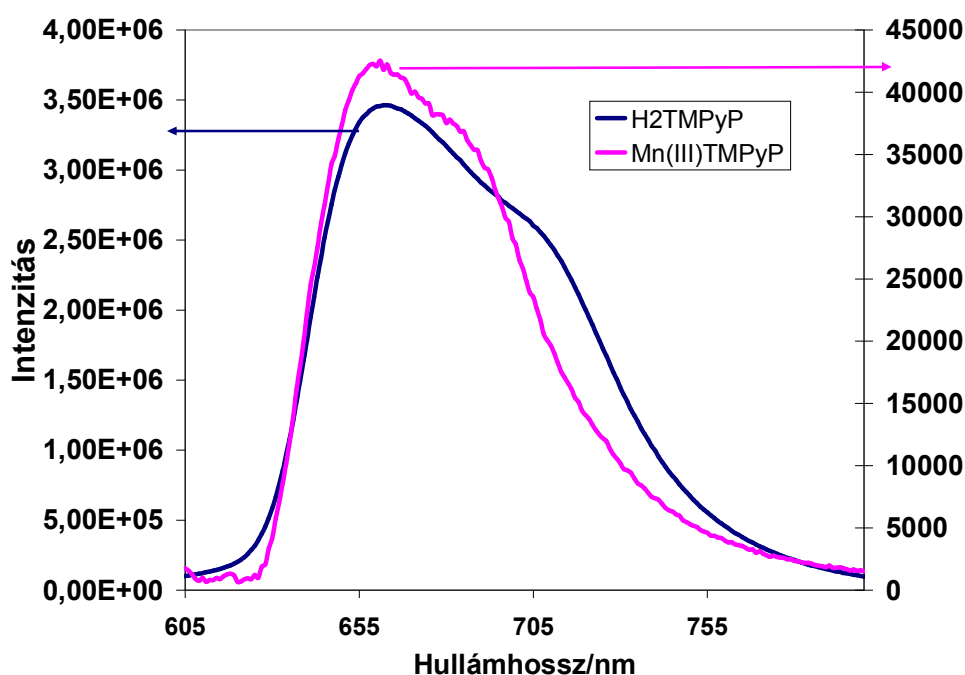
4. Táblázat. A H₂THXPyP⁴⁺ és a Mn(II/III)THXPyP^{4+/5+} elnyelési színeképeinek adatai

	H ₂ THXPyP ⁴⁺	Co(III)THXPyP ⁵⁺	Co(II)THXPyP ⁴⁺
Soret/nm	424	437	430
Q/nm	521, 558, 585	552	521, 550
ϵ /M ⁻¹ cm ⁻¹ (Soret-sáv)	2,63*10 ^{5♣}	-	-

♣ref.22

3.6. A $\text{H}_2\text{TMPyP}^{4+}$, a Mn(III)TMPyP^{5+} és a Co(III)TMPyP^{5+} emissziós színeképei

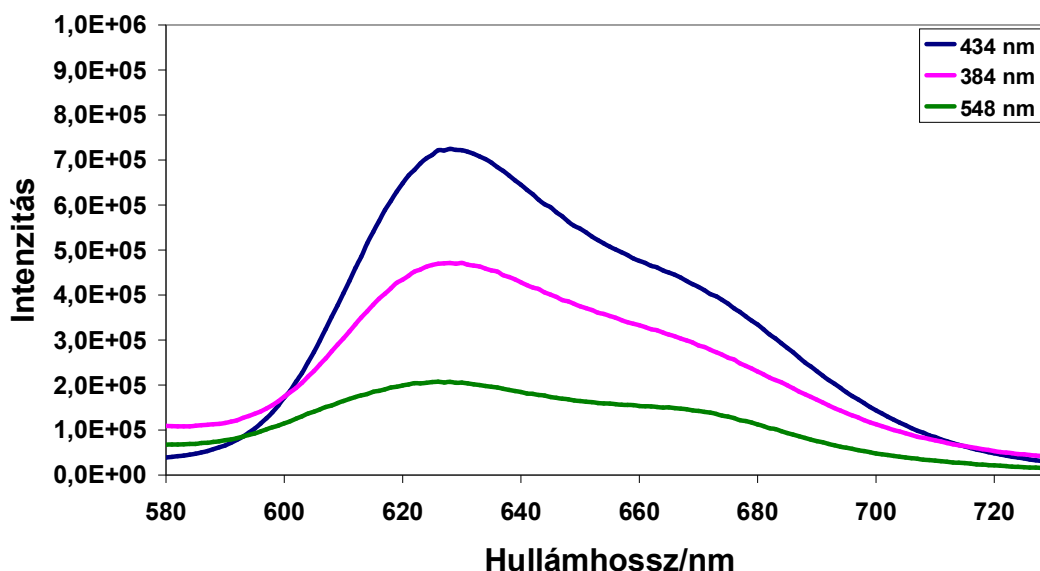
Korábbi munkám során felvettem és összehasonlítottam a $\text{H}_2\text{TMPyP}^{4+}$ és a Mn(III)TMPyP^{5+} kisugárzási színeképeit (8. ábra). Jól látható, hogy a szabadbázisú porfirin emissziója körülbelül két nagyságrenddel nagyobb a mangán(III)-porfirinhez képest, valamint a szabadbázisú porfirinnal szemben a mangán-komplex színeképén az egyik sáv jóval dominánsabb.



8. ábra. A Mn(III)TMPyP^{5+} és a $\text{H}_2\text{TMPyP}^{4+}$ emissziós színeképe. (A gerjesztési hullámhossz Mn(III)TMPyP^{5+} esetében 463 nm, a $\text{H}_2\text{TMPyP}^{4+}$ esetében 421 nm volt.)

A Co(III)TMPyP^{5+} esetében a gerjesztést több hullámhosszon is elvégeztem. A Co(III)TMPyP^{5+} Soret-sávon (434 nm) történt, illetve a Soret-sávnál rövidebb hullámhosszú (384 nm) gerjesztésénél nagyobb intenzitású emissziós sávokat kaptam, mint a Q-sávon (548 nm) történt gerjesztésénél (9. ábra). Mindkét emissziós sáv (627 és 667 nm-nél) kék eltolódást mutat mind a szabad bázisú porfirin ($\text{H}_2\text{TMPyP}^{4+}$), mind a mangán(III)-porfirin (Mn(III)TMPyP^{5+}) megfelelő sávjaihoz képest. A fém-porfirinek esetében ez összhangot mutat az elnyelési színeképek viszonyával, míg a szabad bázisú porfirin emissziójával összevetve a központi fémion torzító hatását

tükrözi. Az emissziós sávok intenzitásának aránya független a gerjesztő fény hullámhosszától.

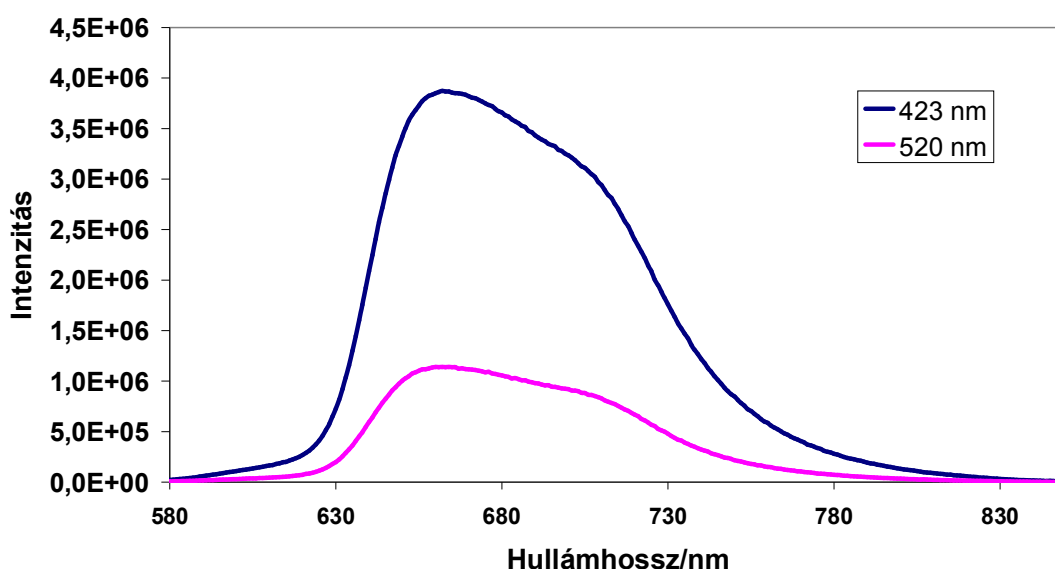


9. ábra. A Co(III)TMPyP⁵⁺ emissziós színeképei különböző gerjesztési hullámhosszak esetén.

A kobal(III)-porfirin esetében az emissziós sávok jóval rövidebb hullámhosszaknál jelennek meg, mint a megfelelő Mn(III)-komplex spektrumában utalva arra, hogy – bár az átmenet a ligandumhoz kötődik – a fémion minősége jelentősen befolyásolja. Ez a normál (in-plane) porfirinek esetében tapasztalható jelenség eltér a SAT (out-of-plane) komplexeknél megfigyeltektől, ahol a sávok a fémionok minőségétől függetlenül ugyanott jelentkeznek. Az eltérés abból adódhat, hogy az in-plane komplexek esetében az elektronikus kölcsönhatás a ligandum és a síkjában lévő központi fém között jóval erősebb, mint az e síkon kívül elhelyezkedő fémionoknál.

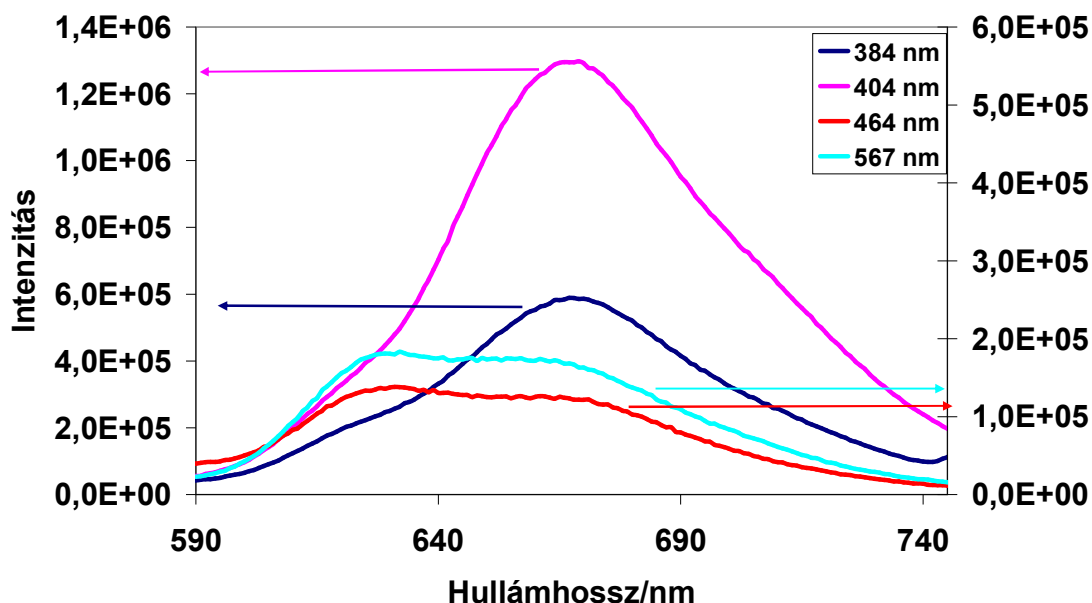
3.7. A $\text{H}_2\text{THXPyP}^{4+}$, a $\text{Mn(III)THXPyP}^{5+}$ és a Co(II)THXPyP^{4+} emissziós színeképei

A szabadbázisú $\text{H}_2\text{THXPyP}^{4+}$, a $\text{Mn(III)THXPyP}^{5+}$ valamint a Co(II)THXPyP^{4+} vegyületek kisugárzási színeképeinek felvételét több gerjesztési hullámhosszon is elvégeztem azonos kísérleti körülmények között. A $\text{H}_2\text{THXPyP}^{4+}$ emissziós színeképe nem mutatott lényeges eltérést a $\text{H}_2\text{TMPyP}^{4+}$ kisugárzási színeképéhez képest (**10. ábra**). A Soret-sávon történő gerjesztés majdnem egy nagyságrenddel nagyobb intenzitású emissziót eredményezett, mint a Q-sávon történt gerjesztés, viszont a spektrumok alakját nem befolyásolta a gerjesztés hullámhossza.



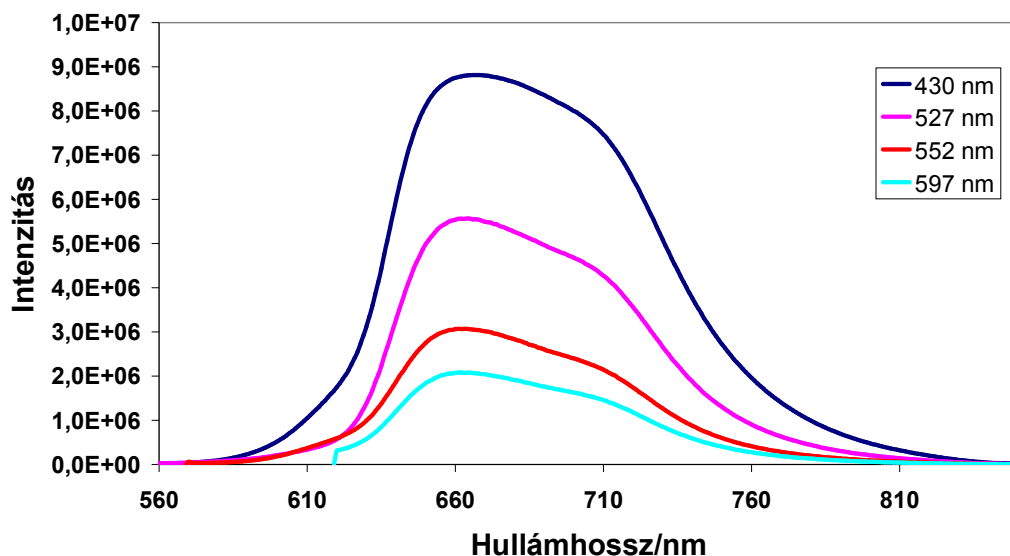
10. ábra. A $\text{H}_2\text{THXPyP}^{4+}$ emissziós színeképei 423 nm-es és 520 nm-es gerjesztésnél.

A $\text{Mn(III)THXPyP}^{5+}$ rövidebb hullámhosszú (384 nm, 404 nm) gerjesztéseinél a jellemző emissziós sávok intenzitás-arányai jelentősen megváltoznak a nagyobb hullámhosszú (464 nm, 567 nm) gerjesztésekhez képest (**11. ábra**). Ennek lehetséges magyarázatát későbbiekben a lumineszcencia élettartamok tárgyalásánál fejteném ki bővebben (3.8 fejezet). A nagyobb energiájú gerjesztések ebben az esetben is nagyobb intenzitású sávokat eredményeznek.



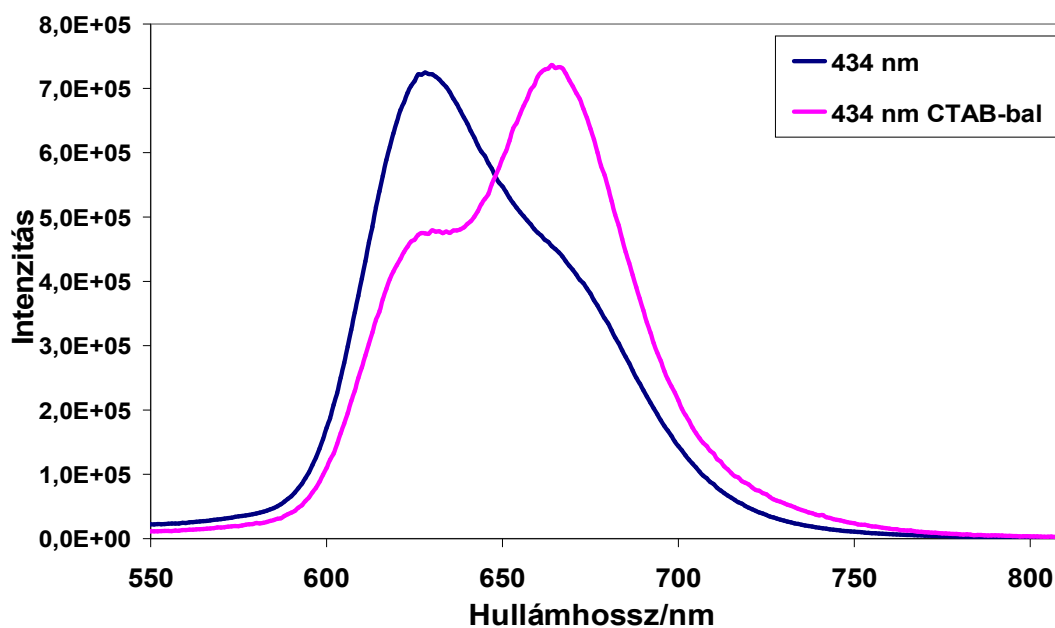
11. ábra. A Mn(III)THXPyP⁵⁺ emissziós színeképei különböző gerjesztési hullámhosszak esetén.

A kinetikailag inert Co(II)THXPyP⁴⁺ esetében sikerült egyedül +2-es oxidációfokú fém-porfirin emissziós színeképét meghatároznom (12. ábra). Az összes többi komplexnél a mérést nagyon megnehezítette a fémion +2-es oxidációs állapotának túl rövid élettartama az emissziós színekép felvételéhez szükséges időhöz képest. Minél kisebb volt a gerjesztés energiája, annál kisebb intenzitású emissziót kaptam. A 430 nm-es gerjesztést a többi emissziós színeképhez képest fele akkora rés mellett vettem fel, mert nagyobb rés esetén a görbe alakja kissé torzult; feltehetően a Co(II)THXPyP⁴⁺ túl nagy lumineszcenciája a detektort telítette.

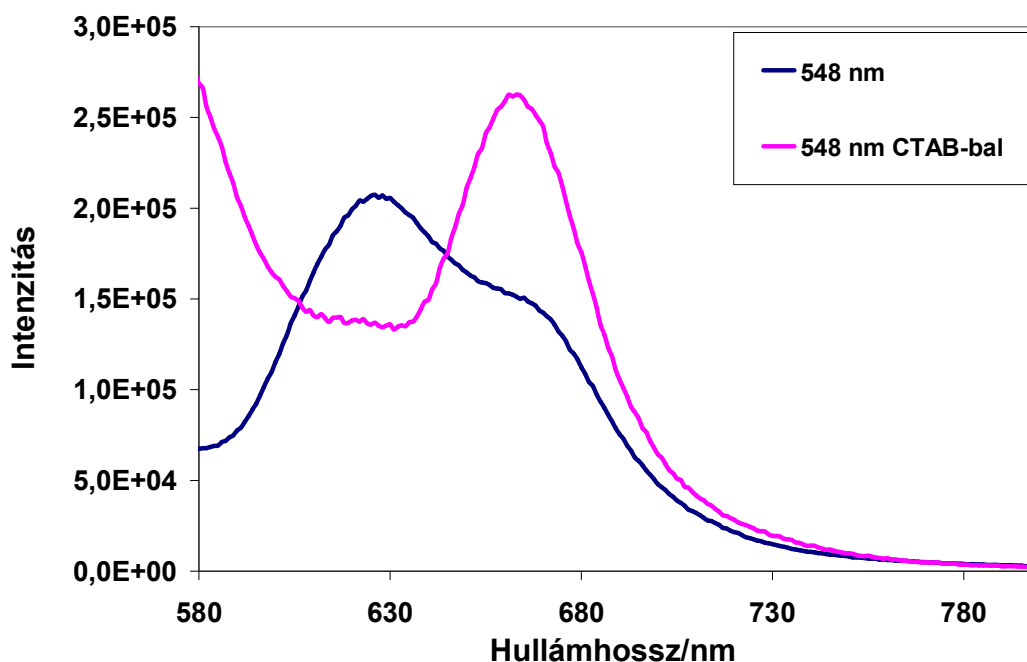


12. ábra. A Co(II)THXPyP⁴⁺ emissziós színepei különböző gerjesztési hullámhosszak esetén.

Cetil-trimetil-ammónium-bromid hozzáadására a Co(III)TMPyP⁵⁺ kivételével az emissziós színepeknél különösebb változást nem tapasztaltam. A Co(III)TMPyP⁵⁺ Soret- és Q-sávon történt gerjesztésénél ugyan sáveltolódást nem tapasztaltam, de a sávintenzitás-arányok megváltoztak (13. és 14. ábra).



13. ábra. A Co(III)TMPyP⁵⁺ emissziós színepe 4,38*10⁻³M CTAB jelenlétében és felületaktív anyag nélkül. Gerjesztési hullámhossz: 434 nm.



14. ábra. A Co(III)TMPyP⁵⁺ emissziós színe 4,38*10⁻³ M CTAB jelenlétében és felületaktív anyag nélkül. Gerjesztési hullámhossz: 548 nm.

A fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezőjének meghatározásánál referenciaként [Ru(bpy)₃]Cl₂-ot ($\Phi=0,042$ 293 K-en oxigénmentesített vízben [18, 19]) használtam. A minta kvantumhasznosítási tényezőjét az alábbi összefüggéssel határoztam meg:

$$\Phi_m = \Phi_{ref} \left(\frac{T_m}{T_{ref}} \right) \left(\frac{F_{ref}}{F_m} \right) \left(\frac{n_m}{n_{ref}} \right)^2$$

ahol Φ_m és Φ_{ref} a minta és a referencia kvantumhasznosítási tényezői, F_m és F_{ref} a minta és a referencia által elnyelt fényhányad, T_m és T_{ref} a minta és a referencia szobahőmérsékleten, vízben felvett kisugárzási színek alatti terület, n_m és n_{ref} pedig a minta és a referencia törésmutatói. Mivel nagyon híg (kb. 10⁻⁶-10⁻⁷ M) oldatokkal dolgoztam a törésmutatók értékét a tiszta oldószer (víz) törésmutatójával azonosnak vettem. Kísérleti eredményeim kiértékelésével a Mn(III)TMPyP⁵⁺, a Mn(III)THXPyP⁵⁺ valamint a Co(III)TMPyP⁵⁺ kvantumhasznosítási tényezőjére a következő értéket kaptam:

$$\Phi_{\text{Mn(III)TMPyP}^{5+}} = 1,06 \cdot 10^{-4}$$

$$\Phi_{\text{Mn(III)THXPyP}^{5+}} = 1,37 \cdot 10^{-3}$$

$$\Phi_{\text{Co(III)TMPyP}^{5+}} = 9,88 \cdot 10^{-4}$$

A kapott eredmények közül a Co(III)TMPyP^{5+} kvantumhasznosítási tényezője egy nagyságrenddel, a Mn(III)TMPyP^{5+} -é két nagyságrenddel tér el a szabadbázisú $\text{H}_2\text{TMPyP}^{4+}$ -étől (0,011 [23]). E jelentős csökkenés a porfirin-gyűrű közepébe jól illeszkedő fémion s a ligandum elektronpályáinak erőteljes kölcsönhatásából adódik. A $\text{Mn(III)THXPyP}^{5+}$ esetében csak egy nagyságrend az eltérés a szabad bázisú $\text{H}_2\text{THXPyP}^{4+}$ kvantumhasznosítási tényezőjétől (0,038 metanolban [22]).

A Co(II)THXPyP^{4+} és a $\text{Co(III)THXPyP}^{5+}$ kvantumhasznosítási tényezőjét technikai nehézségek miatt nem sikerült megmérni.

3.8. Az emittáló gerjesztett állapotok élettartamának vizsgálata

A vizsgált komplexek lumineszcencia élettartamának meghatározásához felvett lecsengési görbék leírása minden esetben két exponenciális függvényt igényelt (egy exponenciális függvény nem illeszkedett megfelelően a kapott mérési eredményekre). Bár a levegővel telített oldatokkal kapott emissziós élettartamok néhány ns hosszúságúak, ami gyakorlatilag kizárja a lumineszcencia kioltását az oldott oxigén által, a jövőben tervezem a mérések megismétlését oxigénmentesített közegben is, kiküszöbölve ezzel az oxigén esetleges zavaró hatását.

A kisugárzási színek felvétele során a $\text{Mn(III)THXPyP}^{5+}$ emissziós színeképének jellege (a sávok intenzitásának aránya) jelentős mértékben megváltozott (lásd a **11. ábrán** a 620 nm és 670 nm körüli sávokat) a gerjesztő fény hullámhosszától függően. A Kasha-szabály [24, 25] értelmében a lumineszcencia a legalacsonyabb energiájú gerjesztett állapotból történik, míg a Vavilov-szabály értelmében a legalacsonyabb energiájú gerjesztett állapoton belül is a legalacsonyabb vibrációs szintről történik a látható fény emissziója [24]. A két szabály alapján a színekép jellege független kell, hogy legyen a gerjesztő fény hullámhosszától. Néhány esetben azonban a

Kasha-szabály alól van kivétel, mint például a ferrocén vagy az azulén esetében, ahol a második gerjesztett állapotból is történik lumineszcencia [25]. A jelenséget kettős lumineszcenciának nevezik.

A fentiek alapján feltételezem, hogy a $\text{Mn(III)THXPyP}^{5+}$ lumineszcenciája két különböző energiaszintű (de nem feltétlenül ugyanolyan típusú) szingulett világító állapotból megy végbe, s hogy a szingulett gerjesztett élettartam mérésekor kapott két élettartam érték két különböző gerjesztett állapotból végbemenő lumineszcenciához tartozik. Ennek alátámasztására további vizsgálatokat tervezek. A kettős lumineszcencia nem gyakori jelenség, azonban például cink-porfirinek esetében is tapasztalták az emisszióknak ilyen kivételes módját [26, 27].

A vizsgált komplexek közül a Co(III)TMPyP^{5+} , a $\text{Mn(III)THXPyP}^{5+}$ és a Co(II)THXPyP^{4+} vizsgálatánál az oldatokhoz $4,38 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ -os koncentrációban CTAB-ot adtam. A felületaktív anyag hozzáadására a lumineszcencia élettartamok általában mérsékelt csökkenést mutattak. Ez arra utal, hogy a micellák pozitív, taszító felületi töltése ellenére kölcsönhatás jön létre a felületaktív anyag és a kationos porfirin-komplexek közt - részint a micella felületén kialakuló kettősréteggel a pozitív töltésű szubsztituensek révén, részint az apoláris szénhidrogén-lánccal a porfirin-gyűrű által.

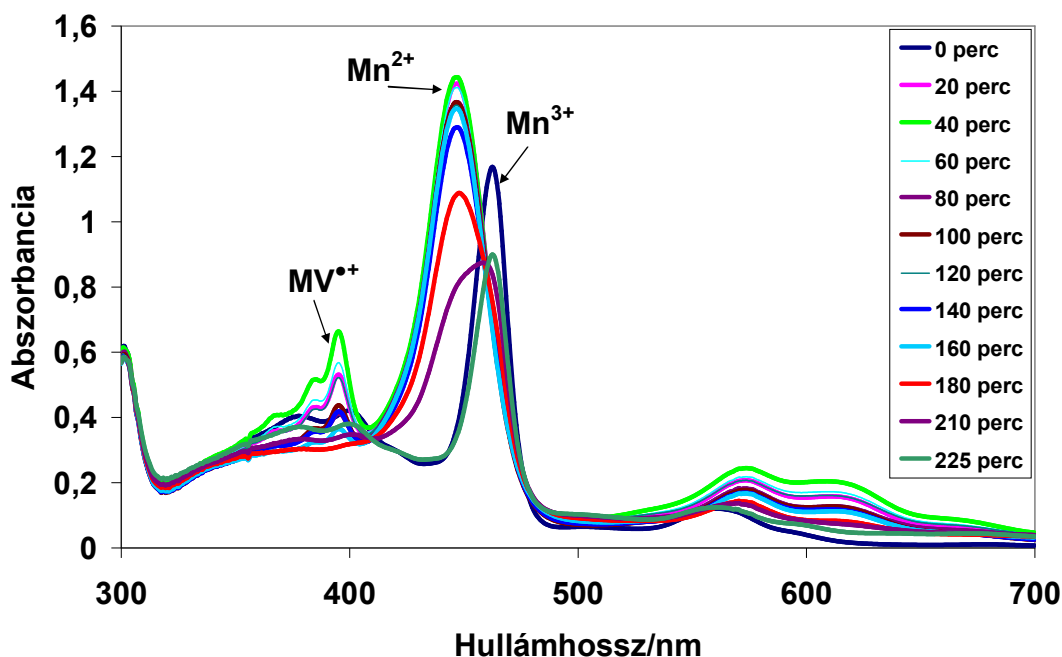
5. Táblázat. A vizsgált komplexek lumineszcencia-élettartam értékei

	Élettartamok/ns	
	Vizes oldat	Vizes CTAB oldat
Mn(III)TMPyP⁵⁺	0,66	0,43
	3,90	3,40
Co(III)TMPyP⁵⁺	0,75	1,65
	1,83	0,41
Mn(III)THXPyP⁵⁺	1,20	1,22
	4,58	3,03
Co(II)THXPyP⁴⁺	1,24	0,80
	5,12	4,51

A kapott biexponenciális lecsengések jó összhangot mutatnak a korábban a szabad bázisú porfirinekre ($\text{H}_2\text{TMPyP}^{4+}$ és $\text{H}_2\text{THPyP}^{4+}$) kapott eredményekkel [22]. Azok esetében az élettartamok (4,17 és 10,05 ns, ill. 1,51 és 9,26 ns), különösen a lassabb lecsengés esetében jelentősen hosszabbak, ami a fémionok "belső" kioltó hatására utal.

3.9. Mn(III)TMPyP⁵⁺ komplexen alapuló fotokatalitikus rendszer vizsgálata

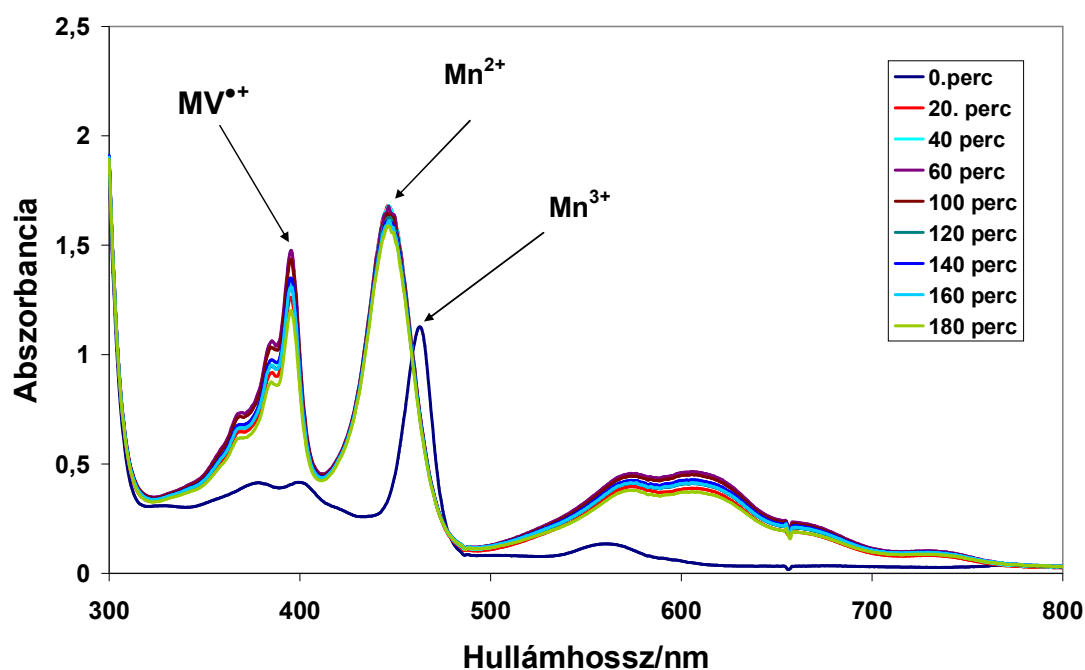
Amint a célkitűzésben említésre került, a dolgozat témája egy korábbi munkám eredményein alapul, melynek során fotoredukciós kísérleteket végeztem a Mn(III)TMPyP⁵⁺-nel [28]. A kísérletek célja fotokatalitikus redoxireakciókon alapuló rendszer létrehozása volt. Ennek érdekében Mn(III)TMPyP⁵⁺ vizes oldatához redukatív kioltó trietanol-amint (TEOA) illetve oxidatív kioltó metil-viologént (MV²⁺) adtam és oxigénmentesítettem a reakcióelegyet. Monokromatikus (433 nm) besugárzás hatására a trietanol-amin Mn(II)TMPyP⁴⁺-né redukálta a Mn(III)TMPyP⁵⁺-t, majd a Mn(II)TMPyP⁴⁺ leadta elektronját az oxidatív kioltó szerepét betöltő metil-viologénnek. Ez a folyamat körülbelül addig tartott, amíg a reakcióban a trietanol-amin el nem fogyott. Ezt követően – mintegy 210 perces besugárzás után – a Mn(II)TMPyP⁴⁺ visszaalakult Mn(III)TMPyP⁵⁺-né (15. ábra).



15. ábra. Mn(III)TMPyP⁵⁺-t (10^{-5} M), $5 \cdot 10^{-4}$ M trietanol-amint és $2 \cdot 10^{-3}$ M metil-viologént tartalmazó oldat elnyelési színekének változása hosszan tartó besugárzás hatására [28].

A fenti kísérletet megismételtük úgy, hogy ugyanezen reakcióelegyhez felületaktív cetil-trimetil-ammónium-bromidot (CTAB) adagoltunk. Az így kialakított rendszer

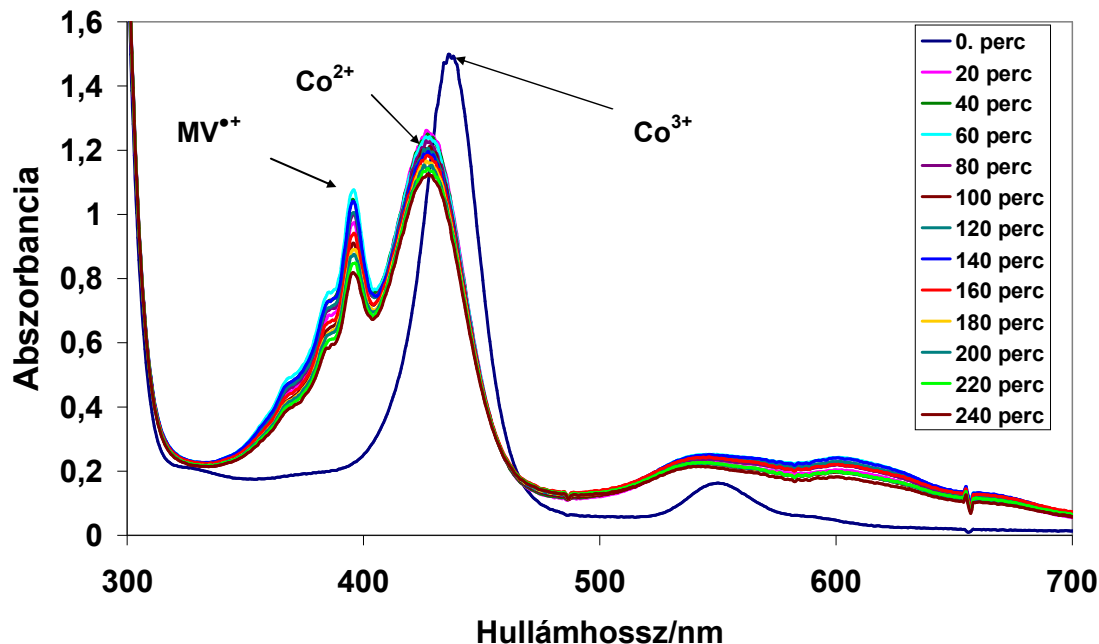
besugárzás hatására eleinte hasonlóan viselkedett, mint a detergens nélküli reakcióelegy (16. ábra). Azonban míg a CTAB nélküli rendszerben az idő előre haladtával a metil-viologén gyök-kation ($MV^{\bullet+}$) valamint a $Mn(II)TMPyP^{4+}$ „steady-state” koncentrációja jelentősen csökkenni kezdett, addig ez esetben a felületaktív anyag jelenléte $MV^{\bullet+}$ nagyobb mértékű képződését és kisebb mértékű visszaoxidálódását eredményezi. Ez a hatás pedig egyúttal megnöveli a mangán(II)-porfirin stabilitását a működő fotokatalitikus rendszerben. A jelenség azzal magyarázható, hogy a felületaktív anyag – elsősorban a micellák felületén kialakuló elektromos kettősréteg révén – segíti a vele kölcsönhatásba lépő reaktánsok fotoindukált reakcióiban a töltés szeparációt, más szóval gátolja a redoxifolyamatok termékeinek viszontreakcióját.



16. ábra. $Mn(III)TMPyP^{5+}$ -t ($10^{-5}M$), $5 \cdot 10^{-4} M$ trietanol-amint, $2 \cdot 10^{-3} M$ metil-viologént és CTAB-ot ($4,38 \cdot 10^{-3}M$) tartalmazó oldat elnyelési színekének változása hosszan tartó besugárzás hatására.

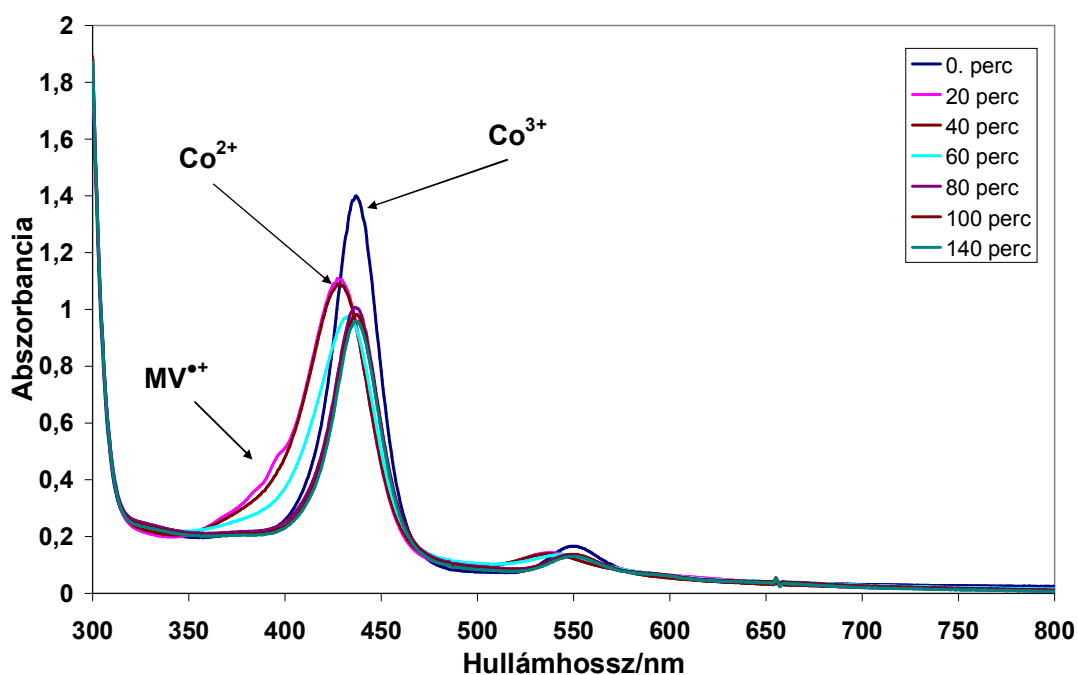
3.10. Co(III)TMPyP⁵⁺ komplexen alapuló fotokatalitikus rendszer vizsgálata

Megvizsgáltam, hogy az előbbieken alkalmazott reakciókörülmények hogyan hatnak, ha a porfirin-gyűrűben Mn³⁺ helyett Co³⁺ helyezkedik el. Ugyanazon feltételek mellett monokromatikus besugárzást alkalmazva a mangán-porfírint tartalmazó reakcióelegyhez képest egyrészt megnőtt a képződő metil-viologén gyök-kation (steady-state) koncentrációja, másrészt közel négy órás bevilágítás után is képes volt a rendszer a fotokémiai redukcióra illetve oxidációra (**17. ábra**). Ezek az eredmények arra utalnak, hogy a Co(II/III) központi fémion a Mn(II/III)-hoz képest növelte fotokatalitikus rendszer stabilitását és hatékonyságát is. Ez részben annak tulajdonítható, hogy a Co(II/III) redoxipotenciálja alapállapotban is (azonos körülmények közt) nagyobb mint a Mn(II/III)-é [29], így a gerjesztést követően hatékonyabb a Co(II)-t eredményező redukív kioltás. Ugyanakkor a gerjesztett kobalt(II)-komplex is hatékonyabb redukálószernek bizonyult, mint a megfelelő mangán(II)-porfírin.



17. ábra. Co(III)TMPyP⁵⁺-t (10^{-5} M), $5 \cdot 10^{-4}$ M trietanol-amint és $2 \cdot 10^{-3}$ M metil-viologént tartalmazó oldat elnyelési színekének változása hosszan tartó besugárzás hatására.

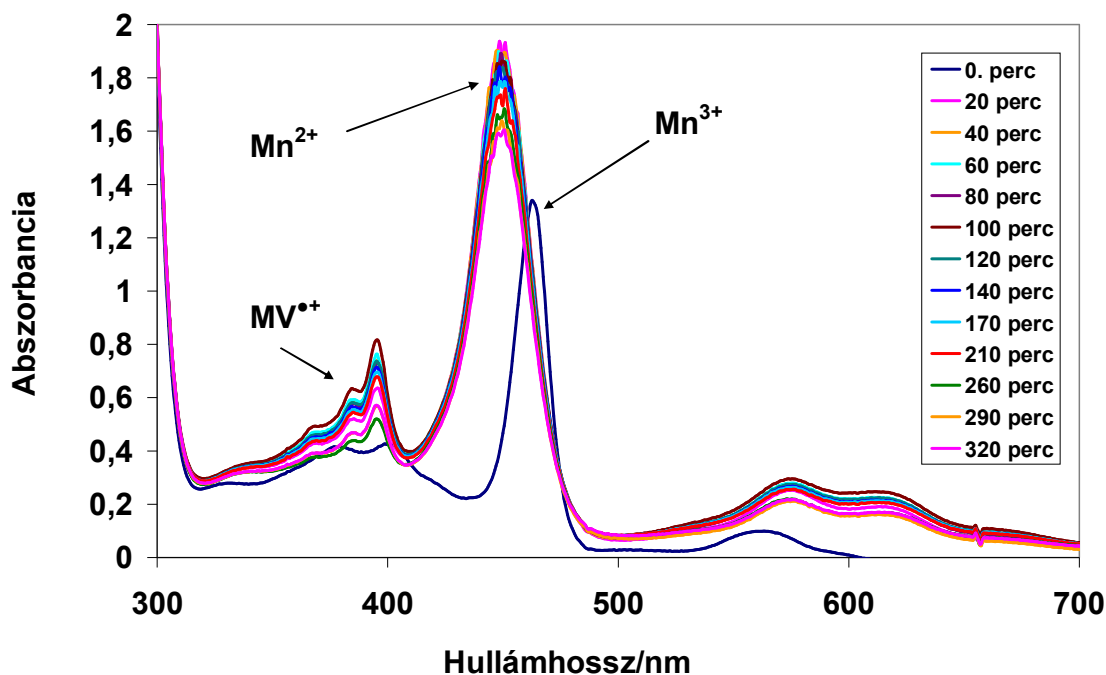
A fenti rendszer vizsgálatát szintén megismételtem felületaktív anyag CTAB hozzáadásával. A Mn(III)TMPyP^{5+} esetében tapasztaltakkal ellentétben itt nem növelte meg a fotoreduktív rendszer stabilitását, hanem egyrészt nagyon lecsökkentette a metil-viologén gyök-kation képződését másrészt a rendszer közel két órás bevilágítás után nem volt képes fotokémiai redukcióra (**18. ábra**). A jelenség esetleg a Co(III) központi fémion erőteljesebb axiális koordinációjával magyarázható, melynek révén a felületaktív kation bromid ellenionjával kölcsönhatásba lépve konkurens fotoindukált (LMCT) redoxireakcióban vesz részt, mely részben elősegíti a komplex bomlását, részint gátolja a metil-viologén gyökkation képződését. E feltevés igazolására további vizsgálatokat tervezek cetil-trimetil-ammónium-klorid (CTAC) alkalmazásával.



18. ábra. Co(III)TMPyP^{5+} -t (10^{-5}M), $5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ trietanol-amint, $2 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ metil-viologént és CTAB-ot ($4,38 \cdot 10^{-3}\text{M}$) tartalmazó oldat elnyelési színekének változása hosszan tartó besugárzás hatására.

3.11. Mn(III)THXPyP⁵⁺ komplexen alapuló fotokatalitikus rendszer vizsgálata

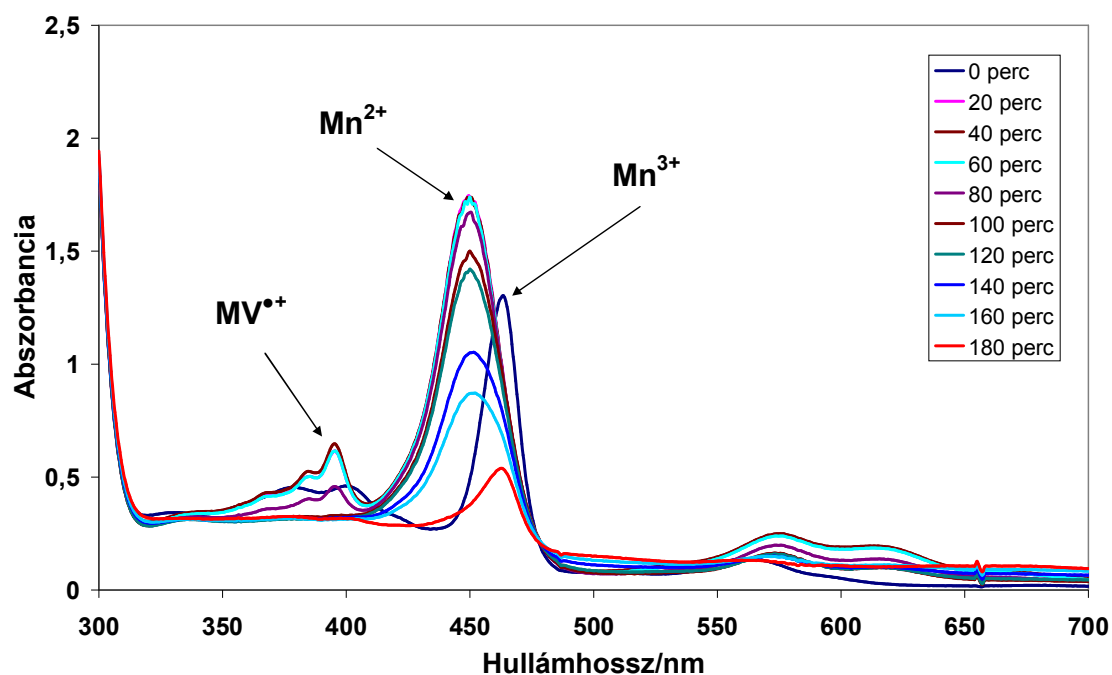
Míg az előző kísérletek során azt vizsgáltam, hogy a központi fémion cseréje illetve detergens hozzáadása hogyan befolyásolja a fotoreduktív reakciók alakulását, ez esetben porfirin ligandumként TMPyP²⁺ helyett a kationos metil-piridínium csoport helyén felületaktív hexil-piridínium csoportot tartalmazó THXPyP-et alkalmaztam. Az előző kísérletekhez hasonló körülményeket alkalmazva megvizsgáltam a Mn(III)THXPyP⁵⁺ fotokémiai viselkedését. A fotoreduktív rendszer eleinte erősen hasonló viselkedést mutatott a detergens nélküli Mn(III)TMPyP⁵⁺ rendszerhez képest, azonban annál jóval stabilabbnak bizonyult (19. ábra). A porfirin-gyűrűn lévő hexil mezo-szubsztituensek valószínűleg megnövelik a gyűrű elektronsűrűségét, ami tovább stabilizálja delokalizált konjugált kettőskötés-rendszert.



19. ábra. Mn(III)THXPyP⁵⁺-t (10^{-5} M), $5 \cdot 10^{-4}$ M trietanol-amint és $2 \cdot 10^{-3}$ M metil-viologént tartalmazó oldat elnyelési színeképének változása hosszan tartó besugárzás hatására.

A kísérletet megismételtem CTAB detergens hozzáadásával arra számítva, hogy a felületaktív porfirin a CTAB által kialakított micellába beépülve mikrokörnyezetet

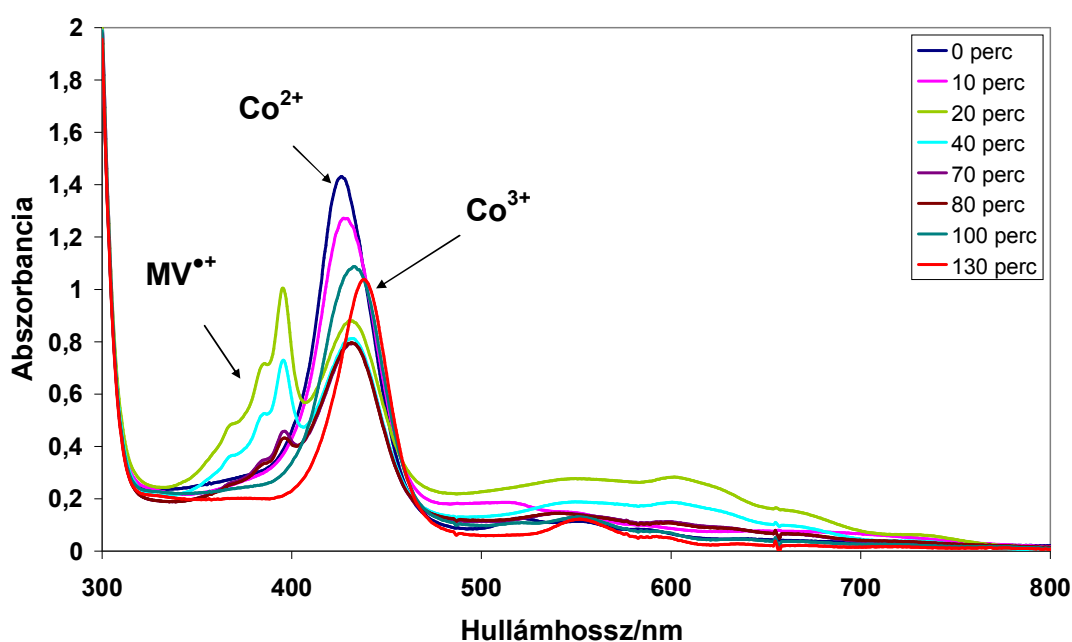
alakít ki, ahol a reagensek a normál vizes oldathoz képest jóval nagyobb koncentrációban vannak jelen, így ezzel a megnövelhető a molekuláris ütközések gyakorisága és ezzel lecsökkenthető a reakcióidő. A várakozással ellentétben a kapott eredmény nagyon hasonló volt a detergens nélküli $\text{Mn(III)THXPyP}^{5+}$ fotokémiai vizsgálatánál tapasztaltakhoz. A metil-viologén gyök-kation hasonló koncentrációban képződött, a mangán-porfirin pedig – miután nem képződött több metil-viologén gyök-kation – visszaalakult (**20. ábra**). Eközben – feltehetően a porfirin-gyűrű redukálódása és felnyílása következtében – a $\text{Mn(III)THXPyP}^{5+}$ koncentrációja erősen lecsökkent.



20. ábra. $\text{Mn(III)THXPyP}^{5+}$ -t (10⁻⁵M), 5*10⁻⁴ M trietanol-amint, 2*10⁻³ M metil-viologént és CTAB-ot (4,38*10⁻³M) tartalmazó oldat elnyelési színekének változása hosszan tartó besugárzás hatására.

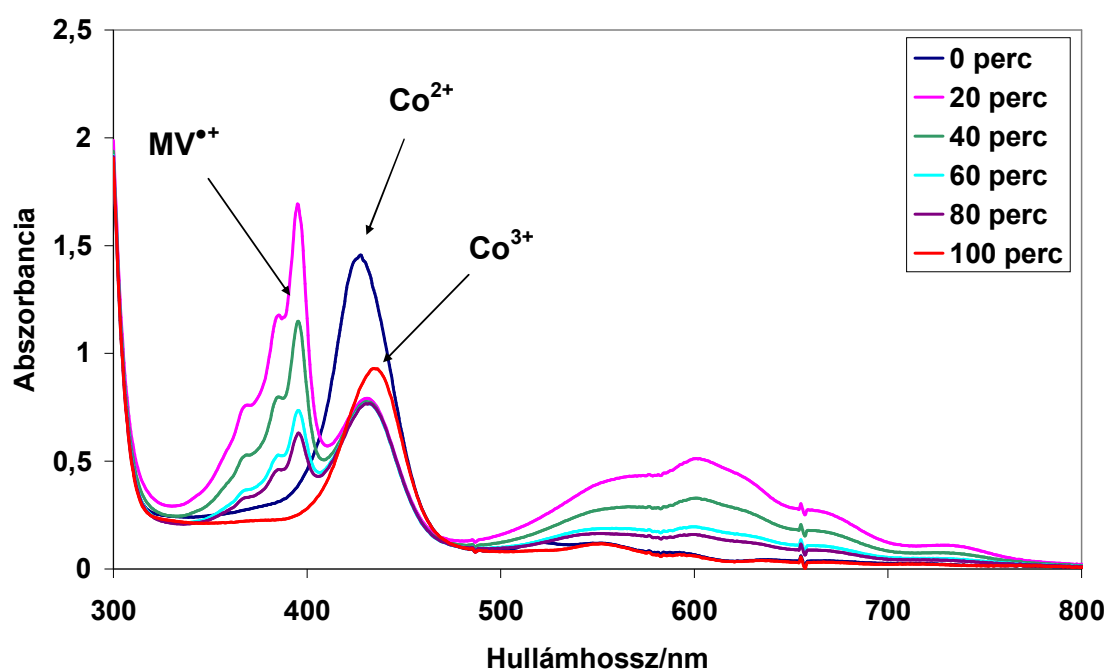
3.12. Co(II)THXPyP⁴⁺ komplexen alapuló fotokatalitikus rendszer vizsgálata

A Co(II)THXPyP⁴⁺ esetében alkalman nyílt +2-es oxidációs állapotú fémionból kiindulva megismerni a fotokatalitikus rendszert. A kiindulási +2-es oxidációfokú központi fémiont tartalmazó kobalt(II)-porfirin Soret-sávja a metil-viologén gyök-kation koncentrációjának csökkenésével fokozatosan vörös eltolódást szenvedett, míg végül a központi kobalt fémion +3-as oxidációs állapotba nem került (**21. ábra**).



21. ábra. Co(II)THXPyP⁵⁺-t (10^{-5} M), $5 \cdot 10^{-4}$ M trietanol-amint és $2 \cdot 10^{-3}$ M metil-viologént tartalmazó oldat elnyelési színeképének változása hosszan tartó besugárzás hatására.

A vizsgálatot felületaktív anyag hozzáadásával megismételve az előbbihez nagyon hasonló eredményt kaptunk leszámítva, hogy a metil-viologén gyök-kation koncentrációja közel másfélszeresére növekedett (**22. ábra**).



22. ábra. Co(II)THXPyP^{5+} -t (10^{-5}M), $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ trietanol-amint, $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ metil-viologént és CTAB-ot ($4,38 \cdot 10^{-3}\text{M}$) tartalmazó oldat elnyelési színekének változása hosszan tartó besugárzás hatására.

4. Összefoglalás

Előállítottam kationos és felületaktív kationos ligandumokkal rendelkező kobalt(III)- és mangán(III)-porfirineket. Megvizsgáltam e komplexek elnyelési és kisugárzási színeképeit, megmértem lumineszcencia élettartamukat valamint a $\text{Mn(III)THXPyP}^{5+}$, Co(III)TMPyP^{5+} Mn(III)TMPyP^{5+} esetében a kvantumhasznosítási tényezőt vizes oldatban, továbbá felületaktív cetil-trimetil-ammónium-bromid jelenlétében.

A felületaktív anyag általában kis mértékben befolyásolta az előállított vegyületek fotofizikai tulajdonságait, leszámítva Co(III)TMPyP^{5+} -t, ahol a detergens hatására a komplex emissziós színeképén sávintenzitás arányának megváltozását figyeltem meg.

A kisugárzási színeképek és lumineszcencia élettartamok vizsgálatánál a $\text{Mn(III)THXPyP}^{5+}$ esetében valószínűleg kettős lumineszcencia jelenségét tapasztaltam, ugyanis az emissziós görbék jellege nem volt független a gerjesztő fény hullámhosszától és a lecsengési görbék 2-exponenciális függvényekkel lehetett leírni.

Az előállított metalloporfirineket felhasználva minden komplex esetében fotokatalitikus redoxi rendszert hoztam létre és összehasonlítottam az így kialakított rendszerek viselkedését. A TMPyP^{2+} porfirin esetében Co(III) központi fémionnal rendelkező komplex jelentősen stabilabbnak és hatékonyabbnak bizonyult, mint a Mn(III) -at tartalmazó megfelelője. Ugyanakkor a felületaktív THXPyP^{2+} alkalmazásakor a Mn(III) -mal sikerült stabilabb fotoreduktív rendszert létrehoznom. Mindkét rendszerrel kapott eredmények a fotokatalitikus rendszer kialakítása szempontjából nagyon biztatók. Felületaktív cetil-trimetil-ammónium-bromid hatásának vizsgálatára irányuló kísérleteim során ellentmondásos eredményeket kaptam, ezek tisztázása további munkát igényel.

5. Hivatkozás lista

1. M. Gouterman, The Porphyrins (vol III.); Academic Press, New York, **1978**.
2. J. A. Shelnutt, X.-Z. Song, J.-G. Ma, S.-L. Jia, W. Jentzen, C. J. Medforth, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 31.
3. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Elemek kémiája III. Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, **1999**.
4. M. S. Liao, S. Scheiner, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 9780.
5. J. M. Garcia-Lastra, P. L. Cook, F. J. Himpsel, A. Rubio, *J. Chem. Phys.* **2010**, 133, 151103.
6. C. K. Mathews, K.E. van Holde, K. G. Ahern, Biochemistry, Addison Wesley Longman, San Francisco, **2000**.
7. R.H. Garrett and C.M. Grisham, Biochemistry, Saunders College Publishing, Fort Worth, **1999**.
8. G. Engelsma, A. Yamamoto, E. Markham, M. Calvin, *J. Phys. Chem.* **1962**, 66, 2517.
9. A. Yamamoto, L. K. Phillips, M. Calvin, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 847.
10. N. Carnieri, A. Harriman, *J. Photochem.* **1981**, 15, 341.
11. A. Harriman, G. Porter, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.* **1979**, 75, 1543.
12. D. Delmarre, C. Bied-Charreton, *Sensor. Actuator. B* **2000**, 62, 136.
13. Shen-Ming Chen, *J. Mol. Catal. A*, **1999**, 138, 1.
14. J. W. Owens, M. Perry, D. W. Seybert, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 277, 1.
15. M. Calvin, W. E. Ford, Y. Okuno, *Synthesis* (Stuttgart) **1980**, 7, 537.
16. J. N. Demas, G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 991.
17. J. van Houten, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 4853.
18. Z. Valicsek, G. Lendvay, O. Horváth, *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 14509.
19. K. Takahashi, T. Komura, H. Imanaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 3203.
20. R.D. Shannon, *Acta Cryst. A* **1976**, 32, 751.
21. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard (Eds.) The porphyrin handbook: Inorganic, organometallic and coordination chemistry, Academic Press, London, **2000**, p.199.
22. X. He, Y. Zhou, L. Wang, T. Li, M. Zhang, T. Shen *Dyes and Pigments*, **1998**, 39, 173.
23. K. Kalyanasundaram, M. Neumann-Spallart, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 5163.
24. K.K. Rohatgi-Mukherjee, Fundamentals of photochemistry, Wiley Eastern Limited **1978** ISBN :0852267843
25. M. Bixon, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 715.
26. Nakul C. Maiti, M. Ravikanth, *J. Photochem. Photobiol. A*, **1996**, 101, 7.
27. A. Lukaszewicz, J. Karolczak, D. Kowalska, A. Maciejewski, M. Ziolek, R. P. Steer, *Chem. Phys.* **2007**, 331, 359.
28. Fodor M. A., Vízoldható mangán-porfirin komplexek fotokémiai és fotofizikai vizsgálata, (BSc szakdolgozat), Pannon Egyetem, **2011**.
29. D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, Inorganic Chemistry, Oxford University Press, Oxford, **1991**, pp. 654-656.

Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani Ivan Habuš professzor úrnak, akinek szíves jóvoltából felületaktív porfirin-ligandumokkal dolgozhattam. Szeretném megköszönni Günter Grampp professzor úrnak és Kenneth Rasmussennek, hogy lehetővé tették a ESR spektroszkópiai méréseket kutatócsoportunk számára. Továbbá szeretném megköszönni Dr. Fodor Lajos egyetemi adjunktusnak az emissziós vizsgálatok és a lumineszcencia élettartam mérések során nyújtott messzemenő segítségét, Dr. Valicsek Zsolt egyetemi adjunktusnak a porfirin-komplexek szerkezeti torzulásainak témájában nyújtott segítségével. Szeretnék köszönetet mondani Dr. Kovács Margit adjunktusnak a műszerek használatánál nyújtott segítségével, valamint az Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszék valamennyi dolgozójának a labormunkám során nyújtott segítségért. Szeretném megköszönni témavezetőmnek, Dr. Horváth Ottónak türelmét és munkám során nyújtott mindennemű segítségét. Végül köszönöm kedvesemnek, Szabó Péternek a lelki támogatást és a jelentős szakmai segítséget, továbbá szeretném megköszönni családomnak végtelen a türelmet és gondoskodást.