

———— Tudományos Diákköri Dolgozat ————

Lengyel Attila

vegyész Msc, II. évf.

Vas-dioxim komplex vegyületek Mössbauer-vizsgálata

Témavezető:

Prof. Dr. Kuzmann Ernő

egyetemi magántanár



———— Eötvös Loránd Tudományegyetem ————

———— Természettudományi Kar ————

———— Analitikai Kémiai Tanszék ————

———— Budapest, 2012 ————

Tartalomjegyzék

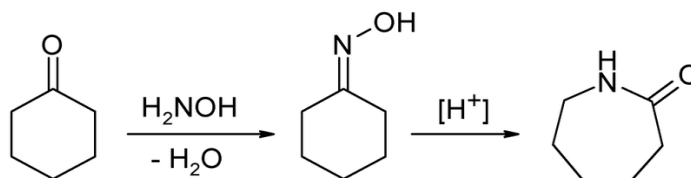
Rövidítésjegyzék.....	3
Bevezetés.....	4
1. Irodalmi áttekintés, előzmények.....	5
1.1. A vas-dioxim komplexek első előállítása.....	5
1.2. Monofunkcionált Ru, Co és Fe trisz-dioximok előállítása és vizsgálata.....	6
1.3. A jelen kutatás előzményei	6
1.3.1. Fe bisz-glioximok előállítása és vizsgálata.....	6
1.3.2. Vas-glioxim komplexeken végzett DFT számítások	7
1.3.3. A vas spin állapotának Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálata vas-glioxim komplexekben.....	7
Célkitűzés.....	8
2. Kísérleti eljárás.....	9
2.1. Minta előállítás.....	9
2.1.1. A komplex vegyületek előállítása.....	9
2.2. Az alkalmazott analitikai módszer: a Mössbauer-spektroszkópia.....	11
2.2.1 Mössbauer-spektroszkópia alapjai.....	11
2.2.2 Hiperfinom kölcsönhatások.....	13
2.2.2.1. Elektromos monopólus kölcsönhatás.....	14
2.2.2.2 Elektromos kvadrupólus kölcsönhatás.....	15
2.2.3 Vonalintenzitás aszimmetriája a Mössbauer-spektrumban.....	16
2.3. A Mössbauer-mérési körülmények.....	18
3. Eredmények és értelmezésük.....	19
3.1. A vas oxidációs- és spinállapota a BOH komplexben.....	19
3.2. Vas-bisz-glioxim komplexek Mössbauer-spektrumai.....	20
3.3 Szemikarbazon és tioszemikarbazon származékok Mössbauer-spektrumai.....	23
3.4. A vas oxidációs- és spinállapotának meghatározása a vas- bisz-glioximok Mössbauer-spektrumai alapján.....	24
3.5. A textúra hatás vizsgálata.....	27
3.6. Az elágazó oldalláncok hatása a vas spinállapotára a vas-bisz-glioximokban.....	29
3.7. π -viszontkoordináció hatása az izoméreltolódásra a vas-bisz-glioximokban.....	30
3.8. A kutatásban használt más vizsgálati módszerek.....	31
Összefoglalás és kitekintés.....	32
Köszönetnyilvánítás.....	33
Hivatkozások.....	34

Használt rövidítések és paraméterek

DMG	dimetil-glioxim
PQS	parciális kvadrupólus felhasadás
eV	elektronvolt ($1 \text{ eV} = 1,602\,176\,487 \cdot 10^{-19} \text{ J}$)
EFG	elektromos térgradiens
BOH komplex	$[\text{Fe}(\text{gliox})_3(\text{BOH})_2]$
δ	izoméreltolódás
Δ	kvadrupólus felhasadás
DFT	sűrűségfunkcionál elmélet
XRD	por-röntgendiffraktometria
MS	tömegspektrometria
LS	kisspinű
HS	nagyspinű
FWHW	félértékszélesség

Bevezetés

Napjainkban a Neylon–6 ipari előállítása során használnak fel oximokat a legnagyobb mennyiségben. Ebben az eljárásban az egyik prekursor, a kaprolaktám előállításához (a reakció mechanizmusát az *1. ábra* mutatja) használnak oximokat¹; - évenként több milliárd tonna mennyiségben.



1. ábra: a kaprolaktám szintézise¹

Az oximok másik – egyre fejlődő – alkalmazási területét az a sajnálatos tény teszi időszerűvé, hogy az orvostudomány több ezer éves fejlődése ellenére még napjainkban is léteznek magas halálozási arányú, széles körben elterjedt betegségek. Magyarországon a KSH felmérések szerint² a szív és érrendszeri megbetegedések után a rákos elváltozások a leggyakoribb halálozási okok. Emelet egyes fejlődő országokban különböző fertőzések szintén előkelő helyeket foglalnak el a halálozási listán. A közös ezekben a betegségekben, hogy gyógyításukhoz elengedhetetlen a hatóanyagok szelektivitása. Számos kutatócsoport foglalkozott és foglalkozik olyan gyógyszeralapanyagok kifejlesztésével, amelyek célirányosan hatnak a kezelendő sejtekre. Ezekben a kutatásokban juthatnak szerephez a különböző oxim komplexek. Például a RBBP9 hidroláz szérum működése nagy hatékonysággal és szelektíven lehet blokkolni oxim-észterekkel³. A petefészek rák növekedése lassítható 2-Methoxyoestradiol–6-oxime segítségével⁴. A HIV 1 felületi kötőfehérjéi oxim származékokkal blokkolhatóak⁵.

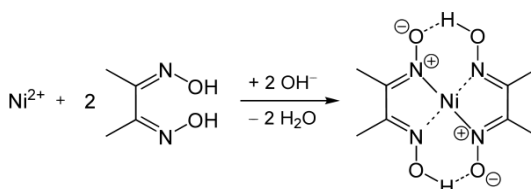
Az oximok szelektivitása más területeken is jól alkalmazható, például gáz detektorokban is használhatóak egyes gázok jelzésére⁶. Jól látható, hogy az oximok modern alkalmazásakor a szelektivitásnak jut a legnagyobb szerep, ehhez azonban elengedhetetlen az oxim származékok széles körű előállítása és ezeknek a vegyületeknek a pontos jellemzése. A maximális biológiai szelektivitás gyakran csak bonyolult molekula geometriával érhető el, ebben a kutatásban az ilyen oxim-származékok előállítása és jellemzése volt a célunk. Jelen munkában a vas-bisz-glioxim származékok ⁵⁷Fe Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatán van a hangsúly; a fázistisztaság és az oxidációs- és spinállapot meghatározása érdekében.

1. Irodalmi áttekintés, előzmények

A vas-dioxim komplexek kutatása több mint száz éves múltra tekint vissza. A rendkívül nagy mennyiségű irodalomból most az alapvető kutatásokra és a Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatokra koncentrálok.

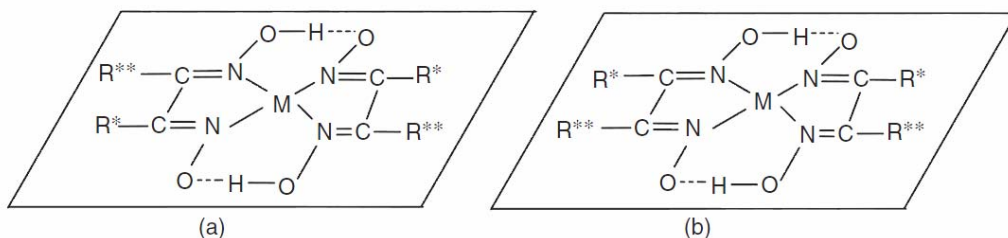
1.1. A vas-dioxim komplexek első előállítása

Fém-dioxim komplexeket először Chugaev⁷ állította elő a huszadik század elején. A nikkelt mérésére gravimetriás módszert dolgozott ki DMG kelát képző segítségével, az eljárás sémája a 2. ábrán látható⁸. Ez az eljárás napjainkig használt az érc nikkeltartalmának mérésére.



2. ábra: Nikkel kelát képzése DMG-vel

Ezután a gravimetriához használt komplexhez hasonló, de nikkelt helyett más fémeket (például vasat) tartalmazó bisz-dioxim komplexeket állított elő. Szerkezetük alapján megkülönböztethetünk cisz és transz helyzetű fém-bisz-dioxim komplexeket⁷ (ezek vázolata a 3. ábrán látható).



3. ábra: Transz (balra) és cisz helyzetű (jobbra) fém-bisz-glioxim komplexek szerkezete

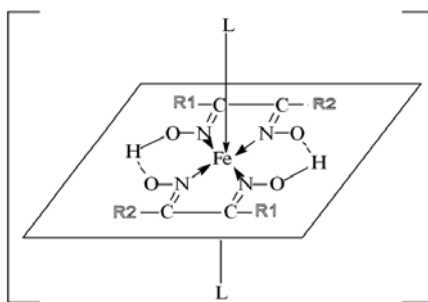
1.2. Monofunkcionált Ru, Co és Fe trisz-dioximok előállítása és vizsgálata

Voloshin és mtsai⁹ Fe(II) trisz-glioximokon végeztek kutatásokat. Ezekben a trisz-dioximokban csak az egyik dioximhoz kapcsolódnak funkciós csoportok (például benzil), az érdeklődést azért váltották ki az ilyen típusú komplexek, mert fény derült erős pszichokémiai hatásukra¹⁰. Vas, kobalt és ruténium komplexeket is megvizsgáltak és úgy találták, hogy a Fe(II) komplexek a legalkalmasabbak kiindulási anyagnak a további szintézisekhez (ezekben a vas kisspinű). Ugyancsak Voloshin és mtsai^{9,10,11} Mössbauer-spektroszkópai vizsgálatokat is végeztek, az előzőekben említett Fe(II) vegyületek tanulmányozására. Ennek a kutatás sorozatnak a keretében parciális kvadrupólus felhasadás számításokat¹¹ is végeztek a molekula geometria pontosabb meghatározása érdekében.

1.3. A jelen kutatás előzményei

1.3.1 Fe-bisz-glioximok előállítása és vizsgálata

A jelen dolgozathoz közvetlenül kapcsolható kutatások közül az elsőnek az a munka tekinthető, melyben Várhelyi és mtsa¹² axiális helyzetű ligandumokkal rendelkező vas-bisz-glioxim komplexek előállításába (4. ábra) kezdtek Kolozsváron. Céljuk új kiindulási anyagok előállítása volt a gyógyszeripar részére. Kutatásuk során mind a planáris rész oldalláncait, mind az axiális helyzetű ligandumokat módosították abban a reményben, hogy kedvezőbb biológiai hatásokat érjenek el. IR, MS, termikus analízis, Mössbauer-spektroszkópia vizsgálatok alapján megállapították, hogy ezekben a vegyületekben a vas kisspinű Fe(II) állapotban található.



4. ábra: axiális helyzetű ligandummal rendelkező vas-bisz-glioxim komplexek általános szerkezete

1.3.2. Vas-glioxim komplexeken végzett DFT számítások

Németh és mtsai¹³ axiális helyzetű ligandumokkal rendelkező vas-DMG komplexeken és vas-trisz-glioximokon végeztek Mössbauer-méréseket és DFT számításokat. Megállapították, hogy a vizsgált vas-bisz-glioxim komplexek két csoportra különíthetők el: az axiális helyzetben erős, illetve gyenge elektrondonor ligandummal rendelkező komplexek, ennek oka a vas és a koordináló nitrogén atomok közötti π -visszontkoordináció¹⁴. A gyenge elektrondonor ligandumokkal rendelkező csoportban kisebb izoméreltolódást, és kisebb kvadrupólus felhasadást mértek.

1.3.3. A vas spin állapotának Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálata vas-glioxim komplexekben

Kuzmann és mtsai¹⁵ megállapították, hogy az axiális helyzetű ligandumok hiányában a vas kettes vegyértékű és nagyspinű állapotban van a vas-bisz-glioximokban. Minden más általuk vizsgált esetben kisspinű állapotot találtak az axiális helyzetű ligandumokkal rendelkező vas-metil-etil-glioximokban.

Célkitűzés

Kérdéses, hogy a korábbi kutatásban^{9,10,11,12,13,15} tett megállapítások elágazó oldalláncú glioxim komplexekre is igazak-e, vagy a felhasznált glioximtól függően változhat a vas spinállapota? Kérdéses lehet továbbá az axiális helyzetű más típusú ligandumok hatása is a vas spinállapotára.

Annak a megállapítása is céljaink közt szerepelt, hogy sikerült-e a kívánt terméket előállítanunk? Ehhez szorosan kapcsolódik az a kérdés, hogy sikerült-e elkerülnünk a minta szennyeződését?

Ezekre a kérdésekre a mintákban található vas mikrokörnyezeteinek meghatározásával adhatunk választ a Mössbauer-spektroszkópia segítségével. A vas-bisz-dioximokat kristályszerkezetét gyakran nehéz meghatározni^{16,17}. Egykristályt növesztetni belőlük pedig, eddig még nem sikerült. A Mössbauer-spektroszkópia azért is jó módszer esetünkben, mivel nem kívánja meg a minták jól kristályosodott állapotát, és szelektíven tudja vizsgálni a különböző vas szpecieszeket. még jelentős koncentrációjú szennyezés mellett is.

További célunk a termékek jellemzése, pontosabban fogalmazva a vas vegyértékének meghatározása, valamint a vas spinállapotának megállapítása. Ez utóbbi – azon kívül, hogy a ligandumok szerkezetre gyakorolt hatásának megállapításában fontos – nagy jelentőséggel bírhat a komplexek későbbi felhasználásában is.

2. Kísérleti eljárás

2.1. Minta előállítás

2.1.1. A komplex vegyületek előállítása

A mérés alapjául szolgáló mintasorozatot az ifj. Várhelyi Csaba által vezetett csoport állította elő Kolozsváron a Babes-Bolyai Tudományegyetemen¹². Az előzetes kutatások alapján^{12,13,14} azt várjuk, hogy a sikeresen előállított komplexekben a vas kettes vegyértékű. Mivel új vegyületekről van szó, azért szükséges a gyakorlatban is megbizonyosodnunk erről. A sorozat Mössbauer-mérései előtt el kellett döntenünk, hogy milyen komponens tartozik a sikeres preparációkhoz, ezáltal meg tudjuk különböztetni a kívánt termékeket a szennyező fázisoktól. Ez a vas-dioxim származékok esetében egykristály nélkül nehéz feladat, ezért referencia mintát készítettünk – a tisztasági követelmények és laboratóriumi fegyelem szigorú betartásával az Eötvös Loránd Tudományegyetemen. Ez a minta a $[\text{Fe}(\text{gliox})_3(\text{BOH})_2]$ komplex.

A preparációt Szalay Roland vezette, ifj. Várhelyi Csaba tervei alapján. A fázistisztaság megőrzése érdekében a kolozsvári preparációkkal ellentétben Schlenk technikával, nitrogén atmoszférában dolgoztunk. 3 mmol $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ -ot, 9 mmol glioximot és 9 mmol H_3BO_3 -at 100 ml desztillált vízben oldottunk fel. A keveréket 60 °C hőmérsékletre melegítettük, majd 15 percig ezen a hőmérsékleten tartottuk, ezután 5 mmol bóraxot adtunk hozzá, végül újabb három órán át tartottuk 60 °C hőmérsékleten. Keletkezett csapadékot leszűrtük, majd hideg vízzel mostuk, végül levegőn szárítottuk.

Az 1. táblázatban jól látható, hogy a kutatás gerincét a vas-metil-i-propil-glioxim komplexek adták, azonban megvizsgáltunk még más vas-dioxim komplexeket is, illetve hasonló módszerrel előállított szemikarbazon és tioszemikarbazon származékokat is.

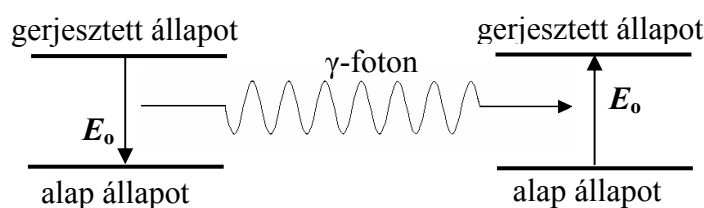
1. táblázat: Az előállított komplexek listája

1200	[Fe(gliox) ₃ (BOH) ₂]	1217	[Fe(Me-i-propil-glioxH) ₂ (2-metil-piridin) ₂]
1201	[Fe(Metil-i-butyl-szemikarbazon) ₂ Py ₂]	1218	[Fe(Me-i-propil-glioxH) ₂ (3-metil-piridin) ₂]
1201	[Fe(Metil-i-butyl-szemikarbazon) ₂ Py ₂]	1219	[Fe(Me-i-propil-glioxH) ₂ (4-diMe-amino-piridin) ₂]
1202	[Fe(Metil-i-butyl-szemikarbazon) ₂ (3-Me-Py) ₂]	1220	[Fe(Me-i-propil-glioxH) ₂ (2-Br-piridin) ₂]
1203	[Fe(Metil-i-butyl-szemikarbazon) ₂ (3,5-diMe-Py) ₂]	1221	[Fe(Me-i-propil-glioxH) ₂ (4-HO-difenil-amin) ₂]
1204	[Fe(Metil-i-butyl-szemikarbazon) ₂ (lepidin) ₂]	1222	[Fe(Me-i-propil-glioxH) ₂ (2-amino-pirimidin) ₂]
1205	[Fe(Metil-i-butyl-tioszemikarbazon) ₂ Py ₂]	1223	[Fe(Me-i-propil-glioxH) ₂ (imidazol) ₂]
1206	[Fe(Metil-i-butyl-tioszemikarbazon) ₂ (lepidin) ₂]	1224	[Fe(Me-i-propil-glioxH) ₂ (4-Cl-anilin) ₂]
1207	[Fe(Me-i-propil-glioxH) ₂ Py ₂]	1225	[Fe(Me-i-propil-glioxH) ₂ (diizopropil-amin) ₂]
1208	[Fe(Me-i-propil-glioxH) ₂ (lepidin) ₂]	1226	[Fe(Me-i-propil-glioxH) ₂ (3-Cl-anilin) ₂]
1209	[Fe(Me-i-propil-glioxH) ₂ (lutidin) ₂]	1227	[Fe(Me-i-propil-glioxH) ₂ (3,5-dimetil-piridin) ₂]
1210	[Fe(Me-i-propil-glioxH) ₂ (3-HO-anilin) ₂]	1228	[Fe(Me-i-propil-glioxH) ₂ (o-toluidin) ₂]
1211	[Fe(Me-i-propil-glioxH) ₂ (difenil-amin) ₂]	1229	[Fe(Me-i-propil-glioxH) ₂ (m-toluidin) ₂]
1212	[Fe(Me-i-propil-glioxH) ₂ (2-naftil-amin) ₂]	1230	[Fe(Me-i-propil-glioxH) ₂ (2-amino-5-pikolin) ₂]
1213	[Fe(Me-i-propil-glioxH) ₂ (4-(4-nitrobenzil)-Py) ₂]	1231	[Fe(Me-i-propil-glioxH) ₂ (benzimidazol) ₂]
1214	[Fe(Me-i-propil-glioxH) ₂ (2-amino-piridin) ₂]	1232	[Fe(Me-i-propil-glioxH) ₂ (tetrametil-pirazin) ₂]
1215	[Fe(Me-i-propil-glioxH) ₂ (2-imidazolidon) ₂]	1233	[Fe(Me-i-propil-glioxH) ₂ (o-tolidin) ₂]
1216	[Fe(Me-i-propil-glioxH) ₂ (3,4-dimetil-piridin) ₂]		

2.2. Az alkalmazott analitikai módszer: a Mössbauer-spektroszkópia

2.2.1. Mössbauer-spektroszkópia alapjai

A Mössbauer-spektroszkópia a visszalökődésmentes magrezonancia fluoreszcencia jelenségén alapuló vizsgálati módszer^{18,19}. A sugárforrásban a méréshez használt γ -sugárzás akkor keletkezik, amikor az atommag egy véges élettartamú gerjesztett állapotból alapállapotba kerül²⁰ (5. ábra bal oldala). A foton energiája megegyezik a gerjesztett és alapállapot energiája közti energiakülönbséggel, így képes az abszorbensben egy ugyanolyan atommagot alapállapotból gerjesztett állapotba juttatni, amennyiben teljesül a visszalökődés mentesség²⁰ (5. ábra jobb oldala).



5. ábra: A rezonanciaszerű abszorpció

A gerjesztett állapot véges élettartamú, ezért fotonok energiája nem egységes. A kibocsátott fotonok energia eloszlása Breight-Wigner-eloszlást mutat²¹, az elemzés során ezeket az eloszlásokat Lorentz-görbékkel jellemezzük. A Heisenberg-féle bizonytalansági reláció (1) alapján ezeknek a görbéknek a természetes vonalszélessége²²

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \quad (1)$$

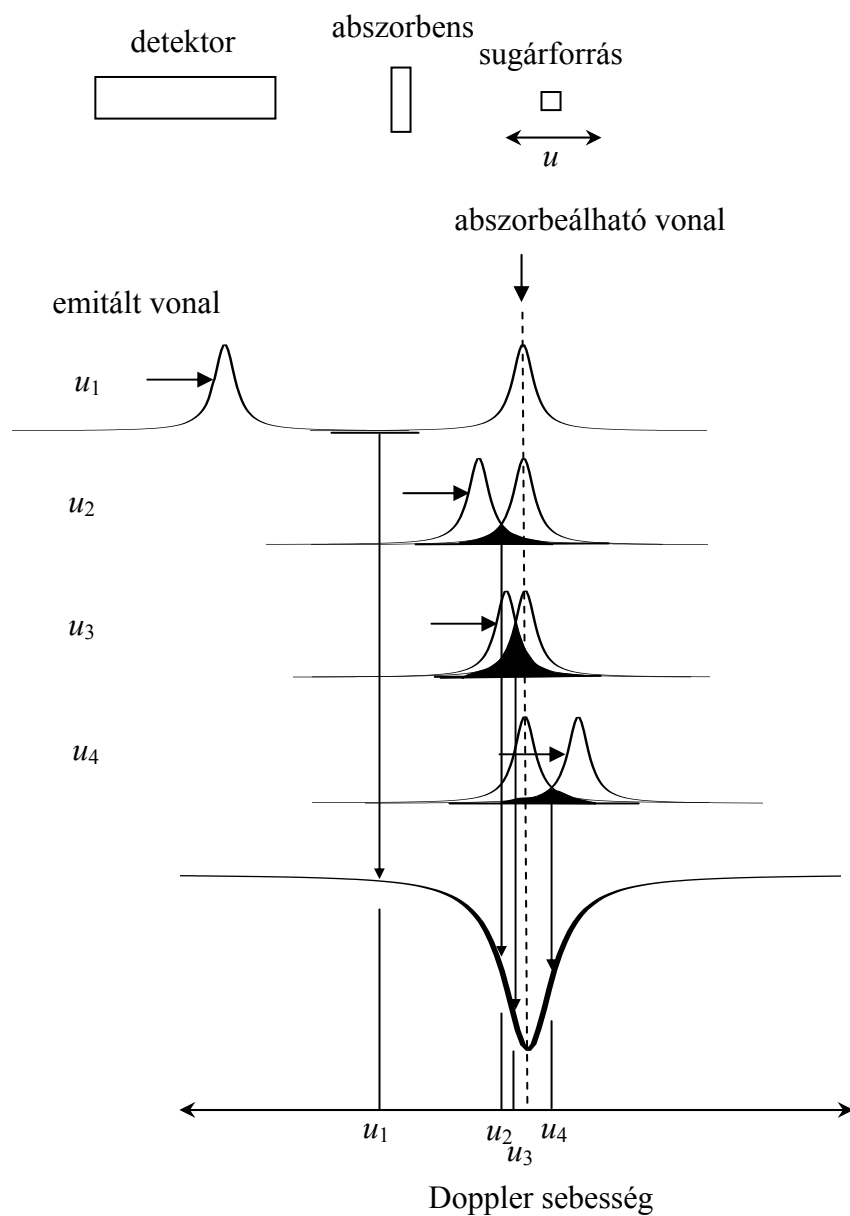
– ahol Γ a természetes vonalszélesség, τ gerjesztett állapotra jellemző élettartam és $\hbar$ a redukált Planck-állandó. Esetünkben (a ^{57}Fe mag 14,4 keV energiájú gerjesztett állapotának alapállapotra történő átmenete közben kibocsátott foton energiájára vonatkozóan) a félértékszélesség 10^{-9} eV, így az energiafelbontás (Γ/E) tizenhárom nagyságrendű! A Rudolf Mössbauer által leírt effektus felfedezéséig azonban gondot

okozott, hogy a foton kibocsátásakor a mag visszalökődik²³, ennek energiáját (E_R) a (2) egyenlet alapján számíthatjuk

$$E_R = \frac{E_0^2}{2 M c^2} \quad (2)$$

– ahol E_0 a kibocsátott foton energiája, M a mag tömege és c a fénysebesség. A visszalökődési energia emissziónál csökkenti a γ -sugárzás energiáját, de ugyanakkor abszorpciónál ugyanennyivel nagyobb energiájú foton lenne szükséges a rezonanciaszerű abszorpcióhoz (a foton elnyelése is elmozdítja az abszorbeáló atommagot). A visszalökődési energia a vas 14,4 keV energiájú átmenete esetében 10^{-5} eV nagyságú, ami lényegesen nagyobb, mint a γ -sugárzás természetes vonalszélessége. Visszalökődés esetén nem jöhet létre a rezonanciaszerű abszorpció, mivel a kibocsátott és elnyelhető fotonok energia eloszlásai között nincs átlapolás²⁰ (5. ábra u_1 sebesség). Rudolf Mössbauer felfedezése az volt, hogy szilárd fázisban lehetséges a γ -sugárzás visszalökődés mentes rezonanciaszerű abszorpciója¹⁸ – ezt a felfedezést Nobel-díjjal jutalmazták. Az effektus magyarázata az, hogy a Mössbauer-aktív magok esetében a kristályrács gerjesztéséhez szükséges energia nagyobb, mint a visszalökődési energia²⁴, így a γ -fotonok kibocsátása egy bizonyos valószínűséggel (ez a valószínűség a Mössbauer-Lamb faktor) visszalökődés mentes lehet.

A Mössbauer-effektus mérésénél problémát jelentett azonban a γ -sugárzás energiaoszlásának a pontos mérése, ugyanis az ehhez szükséges energiafelbontásra még a modern detektorok sem képesek²⁰. Erre a problémára is Rudolf Mössbauer talált megoldást¹⁸, aki magukat az atommagokat használta detektornak: ha a kibocsátott γ -sugárzás energiájának eloszlását – a forrásnak az abszorbenshez képesti kis sebességgel történő mozgatásával – a Doppler-effektus révén megváltoztatjuk – letapogatható az energiaspektrum. A Mössbauer-spektrum a Doppler-sebesség függvényében felvett (a forrásból kibocsátott és az abszorbensen áteresztett) γ -sugárzás intenzitás eloszlása, amelynek létrejöttét a 6. ábra szemlélteti²⁰.



6. ábra: A Mössbauer-spektrum kialakulása

Ennek gyakorlati megvalósításához elég a γ -sugárzás energiáját olyan kismértékben megváltoztatni, ami megoldható a sugárforrás kis sebességű (mm s^{-1} tartományba eső) mechanikai mozgásával.

2.2.2. Hiperfinom kölcsönhatások

Az elektronok és a mag közötti kölcsönhatások megváltoztathatják mind az alapállapot, mind a gerjesztett állapot az energianívóit²⁵. Első közelítésben három ilyen kölcsönhatással számolhatunk²⁵: az elektromos monopólus kölcsönhatás, az elektromos kvadrupólus kölcsönhatás és a mágneses dipólus kölcsönhatás. Az atommagok és elektronok között fellépő, ilyen eredetű kölcsönhatásokat hívjuk hiperfinom kölcsönhatásoknak. Az általunk mért mintákban úgy véljük nincsen mágneses komponens, ezért a mágneses monopólus kölcsönhatással most nem foglalkozunk.

2.2.2.1. Elektromos monopólus kölcsönhatás

Ennek a kölcsönhatásnak alapja az, hogy az elektronok töltése elektrosztatikusan kölcsönhat a mag töltésével (Coulomb-kölcsönhatás)²⁰. Ennek következtében mind az alap-, mind a gerjesztett állapot energia szintje megváltozik²⁶. Az emittált és az abszorbeálható γ -sugárzás energiakülönbsége az izoméreltolódásnak megfelelő energia, és az ehhez tartozó Doppler-sebességet nevezzük *izoméreltolódásnak*²⁶. Ezért a magban lévő elektronok (s elektronok) sűrűségére kapunk információt ennek a kölcsönhatásnak a méréséből (3). Az izoméreltolódás energiáját a következőképpen írhatjuk fel²⁶:

$$\Delta E_{IS} = \frac{2\pi Ze^2}{5} \Delta \rho_e(0) \frac{\Delta R}{R} \quad (3)$$

– ahol ΔE_{IS} a kémiai izoméreltolódás energiája, $\Delta R/R$ az atommag sugarának megváltozása gerjesztett- és alapállapot között, $\Delta \rho_e(0)$ az elektronsűrűség változása (abszorbens és sugárforrás között) és Ze az elektronok töltése.

Ha a Mössbauer-aktív mag más kémiai környezetben van a sugárforrásban, mint az abszorbensben akkor a gerjesztett és alapállapot energiája és az energiájuk különbsége is eltérő a két atommagban. Ezért az emittált és az abszorbeálható γ -sugárzás energiája nem egyezik meg²⁶. A sugárforrás abszorbenshez képest történő mozgásokkor fellépő Doppler-effektus miatt az energiaeloszlások átlapolása mégis megvalósul, de maximuma, nem a nulla sebességnél lesz. Azt a sebesség értéket

nevezzük izoméreltolódásnak, ahol a sugárforrásból kilépő fotonok legnagyobb hányada nyelődik el az abszorbensben. Ezt a sebességet energiára a Doppler-egyenlet (4) segítségével válthatjuk át²⁰

$$\delta_c = \frac{c}{E_0} \Delta E_{IS} \quad (4)$$

– ahol δ_c az izoméreltolódás, E_0 a γ -sugárzás módosítatlan energiája, ΔE_{IS} a gerjesztett- és alapállapot energiaszintjeinek különbségének a különbsége az abszorbens és a sugárforrás között és c a fénysebesség.

Az izoméreltolódás az s elektron sűrűségétől függ. Mérésével a vegyértékre is következtethetünk.

A vas esetében a 3d pályák elektronjai árnyékoló hatásuk révén okoznak eltérést az s elektronok magra gyakorolt hatásában. Ez a hatás a 3d elektronok pályáinak függvénye, tehát a vas spinállapotára is következtethetünk belőle²⁷. Ezért ismert vegyértékű vas atom esetében az izoméreltolódás diagnosztikusan meghatározza a spinállapotot²⁷ a 7. ábrán szemléltetett módon.



7.ábra: Az izoméreltolódás és a spinállapot kapcsolata

2.2.2.2. Elektromos kvadrupólus kölcsönhatás

Az $\frac{1}{2}$ spinnél nagyobb spinállapottal rendelkező magnívóknak van kvadrupólus nyomatéka¹⁹. Ezért a ^{57}Fe általunk vizsgált átmenetében ($I=3/2 \rightarrow I=1/2$) csak a gerjesztett állapotban lévő magnak van kvadrupólus nyomatéka. Ez a nyomaték kölcsönhat az elektronok által gerjesztett inhomogén elektromos térrel, így a gerjesztett $I=3/2$ állapot két nívóra hasad fel ($I=3/2$ és $I=1/2$). Ennek megfelelően két átmenet lehetséges az $I=3/2$ és az $I=1/2$ gerjesztett állapotokból az alapállapotba, ami egy két

vonalú a Mössbauer-spektrumot – úgynevezett kvadrupólus vonalpárt eredményez²⁰. A két vonal csúcsa közt lévő távolságot nevezzük *kvadrupólus felhasadásnak*. A kvadrupólus felhasadás energiára átszámolva megadja az gerjesztett állapot két nívója közti energiakülönbséget.

Ha felírjuk az elektromos kvadrupólus kölcsönhatás Hamilton operátorát²⁸ a mag környezetében a következő egyenletet kapjuk

$$\hat{H}_Q = \frac{e}{6} \sum_i V_{ii} \hat{Q}_{ii} = \frac{eQ}{2I(2I-1)} [V_{xx} \hat{I}_x^2 + V_{yy} \hat{I}_y^2 + V_{zz} \hat{I}_z^2] = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3\hat{I}_z^2 - I(I+1) + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2)] \quad (5)$$

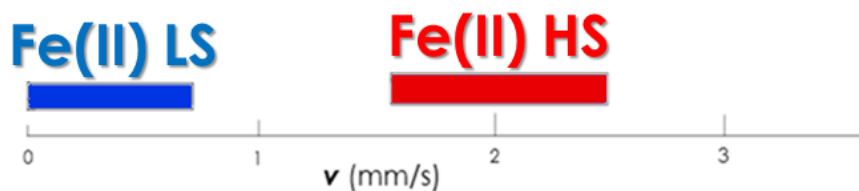
– ahol $\hat{I}$ a magspin operátora, e az elemi töltés, Q a mag kvadrupólus nyomatéka, V_{ii} a ∇E az elektromos térgradiens (EFG) megfelelő komponense, η az aszimmetria paraméter.

A mi esetünkben a gerjesztett állapothoz tartozó nívók közti energia különbséget

$$E_Q = \frac{e^2 Q V_{zz}}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1)] (1 + \eta^2 / 3)^{1/2} \quad (6)$$

alakban számíthatjuk.

A kutatásunkban a kvadrupólus felhasadás mérése két okból is fontos, egyrészt V_{zz} és η a ligandumok hatására bekövetkező elektroneloszlást jellemzik a vas 3d pályáiban. Másrészt – az izoméreltolódáshoz hasonlóan, ismert vegyérték mellett – a spinállapot is egyértelműen meghatározza a Fe(II) esetében²⁷.



8. ábra: A kvadrupólus felhasadás és a spinállapot kapcsolata

2.2.3. Vonalintenzitás aszimmetriája a Mössbauer-spektrumban

Általában a kvadrupólus vonalpár mindkét vonalának egyforma az intenzitása²⁰, ez azonban néhány esetben nem így van. A kvadrupólus vonalpár vonalintenzitásainak

aszimmetriája problémát jelenthet a Mössbauer-spektrumok kiértékelése közben. Az aszimmetriának három különböző oka lehet:

- több alspektrum szuperpozíciója
- a minta textúrájából eredő hatás²⁰
- a Goldanszkij-Karjagin effektus²⁹.

Ha több alspektrum szuperpozíciója a vonalintenzitás aszimmetriájának az oka, akkor elkövethetjük azt a hibát, hogy nem mutatunk ki egyes komponenseket – így hiányos információkat kaphatunk a mintánkról.

A vonalintenzitások aránya a következőképpen írható fel²⁰

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{\int_0^\pi 3(1 + \cos^2\theta)h(\theta)f(\theta)\sin\theta d\theta}{\int_0^\pi (5 - 3\cos^2\theta)h(\theta)f(\theta)\sin\theta d\theta} \quad (7)$$

– ahol I a vonalintenzitás, $h(\theta)$ a θ szögben álló atomok előfordulása (ez jól elkevert pormintában egy, hiszen nincs kitüntetett irány) és $f(\theta)$ a Mössbauer-Lamb faktor szögfüggése. Mivel textúra hatás nélkül a csúcsok aránya 1:1 ezért célunk, hogy θ szöget úgy állítsuk be, hogy visszakapjuk ezt az állapotot. A (11) egyenlet alapján, ha $\theta = 54,7^\circ$ a kvadrupólus vonalpár vonalintenzitásának aszimmetriája megszűnik, ezért nevezzük ezt a mérési elrendezést „mágikus” szögben történő mérésnek. Ez abból következik, hogy a vonalintenzitás aránya az átmenetek valószínűségével arányos²⁰ (8), utóbbit a Wigner-Eckart elmélettel³⁰ számíthatjuk. Az I', m_I' állapotból az I, m_I állapotba történő MI multipoláris átment valószínűsége

$$p(I', m_I', MI, I, m_I, \theta, \varphi) \propto \left| \langle I', m_I' | MI | I, m_I \rangle \right|^2 F_{lm}^{I'm'}(\theta, \varphi) \quad (8)$$

– ahol p az átmenet valószínűsége, F a szögfüggés és a $\left| \langle I', m_I' | MI | I, m_I \rangle \right|$ Clebsch-Gordan együttható; utóbbi a szakirodalomban megtalálható, vagy számítható. A ^{57}Fe kvadrupólus vonalpárjának esetében ezt a valószínűséget a $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ és az $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$ átmenetekre kell felírunk¹⁸. Ezek

$$A_{\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2}(\theta) = \frac{3}{8}(1 + \cos^2 \theta) \quad (9)$$

$$A_{\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2}(\theta) = \frac{3}{8}\left(\frac{5}{3} - \cos^2 \theta\right) \quad (10)$$

– ahol A az adott átmenethez tartozó vonal intenzitása, θ γ -sugárzás irányának a minta síkjának normálisával bezárt szöge. Az egyenletek megoldva azt kapjuk, hogy az asszimmetria tűnik el, ha a szokásos $\theta = 0,0^\circ$ helyett $\theta = 54,7^\circ$ -ban végezzük a Mössbauer-mérést (9. ábra).



9. ábra: A textúra hatás méréshez használt mérési elrendezés

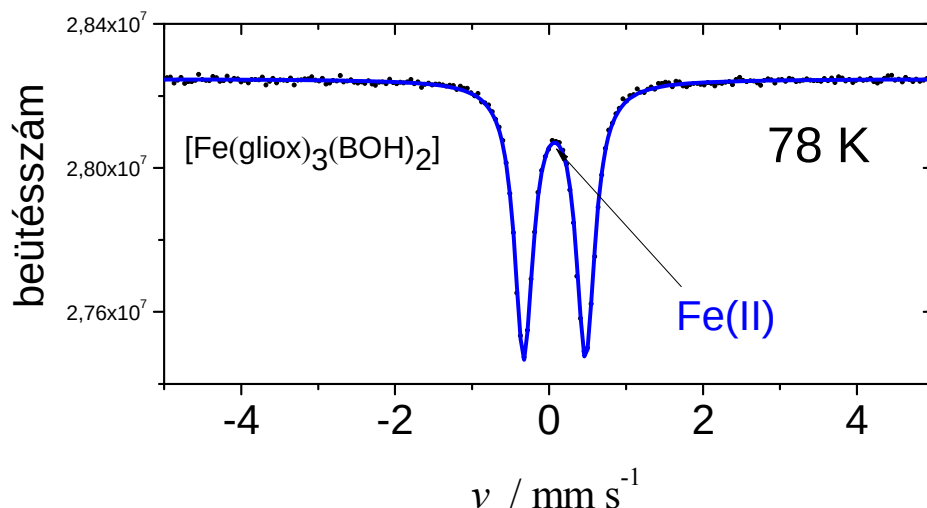
A harmadik lehetséges ok a kvadrupólus vonalpár vonalintenzitásainak aszimmetriájára a Goldanskij-Karjagin effektus²⁹, ami szintén irányfüggést okoz. Ennek oka, hogy ha a rácsrezgések anizotrópok a Mössbauer-Lamb faktor is irányfüggést mutat. A rácsrezgés amplitúdó négyzetének nagysága csökkenthető a hőmérséklet csökkentésével, így ez az effektus is csökken a hőmérséklet esésével²⁹.

2.3. A Mössbauer-mérési körülmények

A komplexek minden esetben porminták voltak, melyeket a mérések előtt gondosan megőröltem, majd előállítottam az 50 mg/cm^2 felületi sűrűségű mintákat. A mérésekhez Wissel és Ranger típusú Mössbauer-spektrométereket használtam. A sugárforrás mozgatása állandó gyorsulású volt (a sebesség-idő függvény háromszög alakú). A mérési geometria minden esetben transzmissziós elrendezés volt. A Mössbauer-spektrumokat szobahőmérsékleten és néhány esetben cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén vettem fel, utóbbit Leybold típusú kriosztáttal biztosítottam. A sugárforrás 3 GBq aktivitású $^{57}\text{Co/Rh}$ volt. A kiértékeléshez a Moss Winn programot³¹ használtam. Az izoméreltolódást az α -vas referenciára vonatkoztatva adtam meg. A mérések időtartama egyenként 1-2 nap volt.

3. Eredmények és értelmezésük

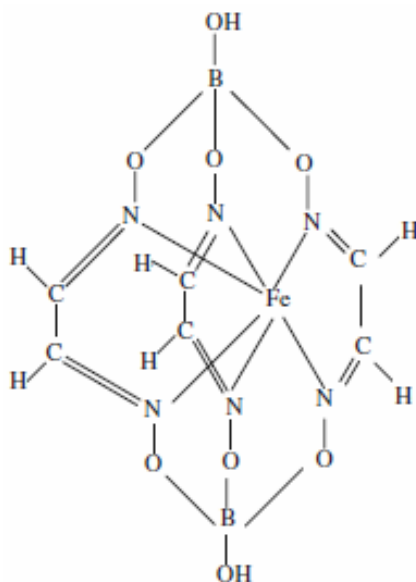
3.1. A vas vegyértéke és spinállapota a $[Fe(gliox)_3(BOH)_2]$ komplexben



10. ábra: A BOH komplex Mössbauer-spektruma

A 10. ábrán a BOH komplex 78 K hőmérsékleten felvett Mössbauer-spektruma látható. A spektrumra egyetlen kis csúcsszelességű dublett illeszthető. További olyan alspektrumok hozzáadása, melyek Mössbauer-paraméterei fizikailag/kémiaileg elfogható komponensekhez kapcsolhatóak és javítják az illesztés jószágát, nem lehetséges. Az egyetlen kvadrupólus vonalpár az jelenti, hogy a mintában a vas csupán egyetlen mikrokörnyezetben fordul elő, tehát mintánkban csak egyetlen fázis tartalmaz vasat. A komplex Mössbauer-paraméterei ($\delta = 0,122 \text{ mm s}^{-1}$ és $\Delta = 0,726 \text{ mm s}^{-1}$) azokba a tartományokba esnek, melyeket a szakirodalom³² jellemzően a *kisspinű Fe(II)* állapothoz rendel. Ez megfelel az előzetes kutatások alapján vártaknak^{12,13,15} Mivel az egyetlen illeszthető spektrum a kívánt termékhez kapcsolható, kijelenthető, hogy a mintánk szennyezésektől mentes. A kísérleti eredmény további alátámasztásául szolgál, hogy Németh és munkatársai DFT számításokat is végeztek hasonló szerkezetű vas-glioxim komplexeken¹³ (a különbség a két komplex közt az, hogy az ő esetükben a glioximokhoz 2-2 metil csoport kapcsolódott). Ennek a becslésnek az eredménye szerint

is kettes vegyértékű a vas a vas-trisz-glioximokban. Ezek alapján azt várjuk, hogy a sikeres preparációkban a vas kettes vegyértékű. Más oxidációs állapotú vasat tartalmazó összetevőket mellékterméknek, megmaradt kiindulási anyagnak vagy szennyező fázisnak tekintünk.



11. ábra: A referenciának használt BOH komplex szerkezete

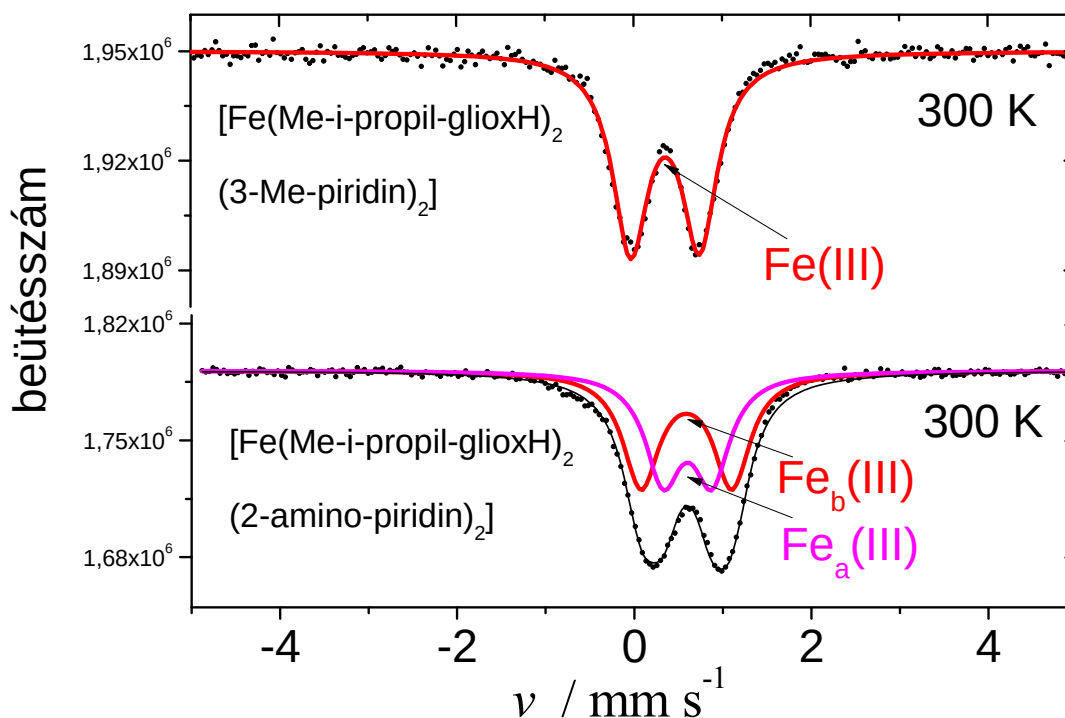
A kezdeti cél tehát az, hogy kettes vegyértékű, kisspinű vas atomokat tartalmazó komponenseket keressünk a kutatásban szereplő preparátumok között.

3.2. A vas-bisz-glioxim komplexek Mössbauer-spektrumai

Az 1. táblázatban látható, hogy kutatásunk során több mint 30 különböző komplexet vizsgáltunk, ezeket Mössbauer-spektrumaik alapján négy csoportba sorolhatjuk:

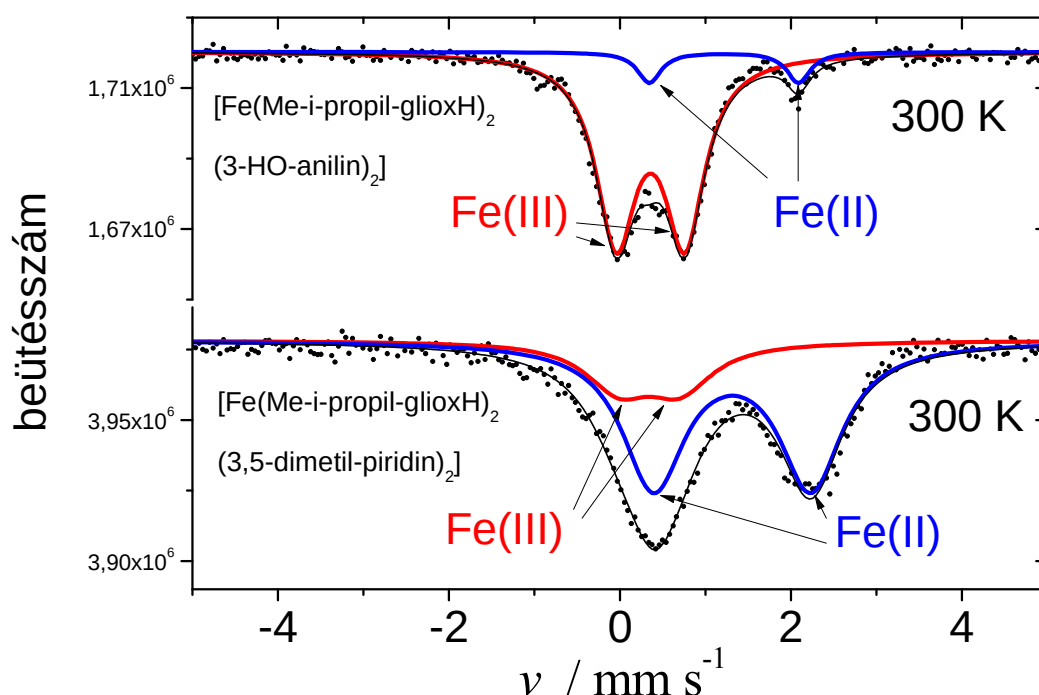
1. Fe(II) komponenst nem tartalmazó minták
2. domináns szennyező Fe(III) fázis mellett az Fe(II) komponenst kismértékben tartalmazó minták
3. az Fe(II) főkomponens mellett kevés szennyező Fe(III) fázist tartalmazó minták
4. csak a Fe(II) komponenst tartalmazó minták

A következő oldalakon ezekre a csoportokra fogok példákat bemutatni.



12. ábra: Piridin származékok Mössbauer-spektrumai

Az első csoportba tartozó mintákhoz a 12. ábrán látható két piridin származék Mössbauer-spektrumához hasonló spektrumokat kaptunk. Ezekben az esetekben a Mössbauer-paraméterek egyértelműen azokba a tartományokba estek, amiket a szakirodalom³³ a vas hármas oxidációs állapotához rendel – ellentétben az előzőekben a sikeres preparációkhoz rendelt kettes vegyértéktől. A $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-glioxH})_2(2\text{-amino-piridin})_2]$ komplex Mössbauer-spektrumán látható két dublett jellemzően a cisz- (ábrán rózsaszín alspektrum) és transz konformációhoz (ábrán piros alspektrum) rendelhető¹⁸. A Mössbauer-paramétereket alaposabban megvizsgálva ezek az alspektrumok Fe(III) hidroxidokhoz tartoznak³³, tehát ezeket a komplexeket nem sikerült előállítanunk.

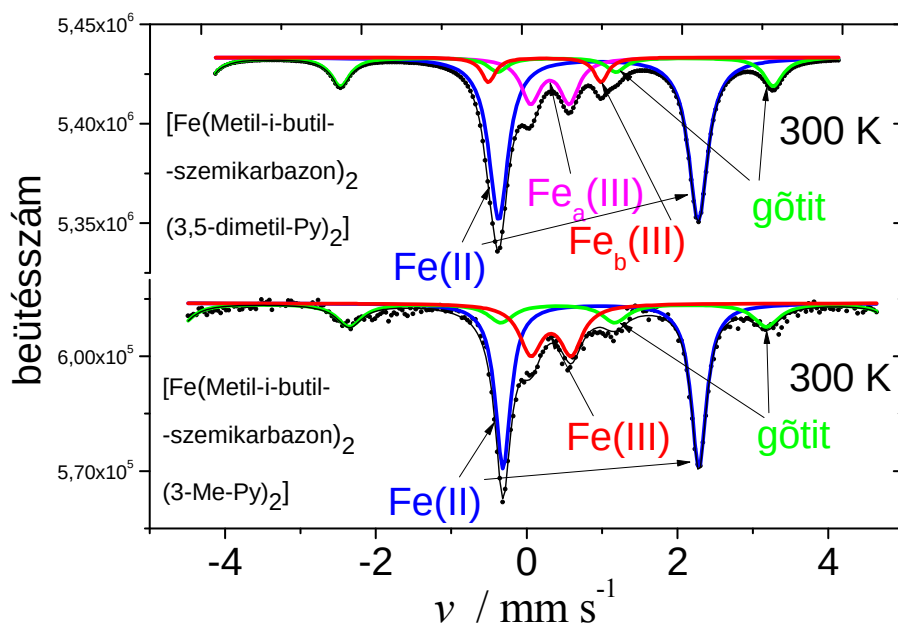


13. ábra: Amin és piridin származékok Mössbauer-spektrumai

A második, illetve harmadik csoportba tartozó komplexek esetében – az ezekre jellemző Mössbauer-spektrumokra két példa a 13. ábrán látható –, sikerült ugyan kimutatni az Fe(II) komponenst (ábrákon kék alspektrum), de a minta nagy mennyiségű Fe(III) hidroxidot (az ábrákon piros alspektrum) tartalmaz – a minták döntő többsége ebbe a két kategóriába tartozik. Ezekre a Mössbauer-spektrumokra jellemzően két dublett illeszthető, amelyek Mössbauer-paraméterei a szakirodalomban³³ az Fe(II), illetve Fe(III) állapotokhoz vannak rendelve.

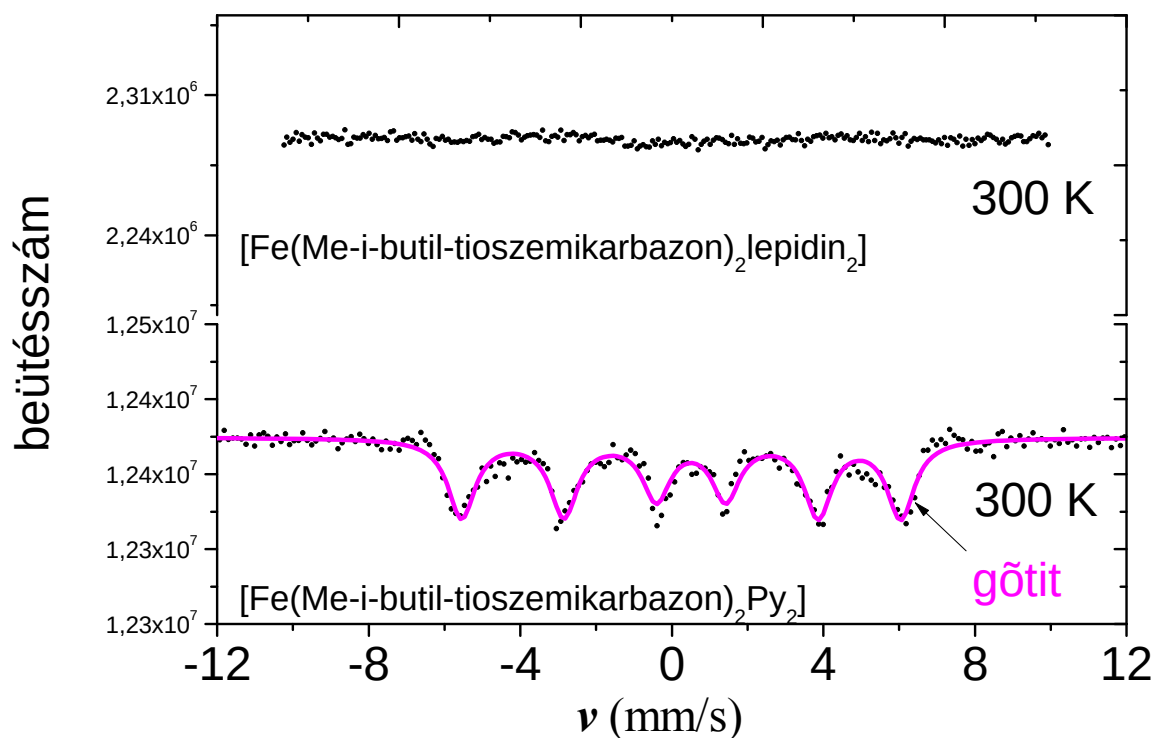
Látható, hogy második és harmadik csoportba tartozó preparációk nagy mennyiségű, megbízható tisztaságú termék előállítására alkalmatlanok (vagy csak nagyon gazdaságtalanul használhatóak). Ezért megpróbáltunk más (hasonló eljárással előállított) vas-komplexek is készíteni. Ezzel azt akartuk megállapítani, hogy a hiba az előállítási eljárásban van, vagy a kívánt komplexeket nem lehet (ilyen módon) előállítani.

3.3. Szemikarbazon és tioszemikarbazon származékok Mössbauer-



14. ábra: Szemikarbazon származékok Mössbauer-spektrumai

A 14. ábra a szemikarbazon származékok Mössbauer-spektrumait mutatja. Ezek esetében látható, hogy a főkomponens az Fe(II)-t tartalmazó fázis (ábrákon kék alspektrum). Azonban ez esetben is jelentős mennyiségű az Fe(III) szennyező fázis mérhető (ábrákon piros és rózsaszín alspektrumok). Meglepő módon egy mágneses komponens is kimutatható a mintákban (zöld alspektrum). Az alspektrumra illesztett szextet elemzése alapján ez valamilyen vas-oxihidroxid lehet³³. A vas-oxihidroxidok vonalai szobahőmérsékleten átfedhetnek egymáséival, ezért a pontos meghatározáshoz alacsony hőmérsékleti mérésekre volt szükség³³. A minták cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén felvett Mössbauer-spektrumai alapján a mágneses fázist gőtitnek (α -vas-oxihidroxid) azonosítottuk³³. Ennek a terméknek a megjelenése teljesen indokolatlan a termékben, így vagy egy nemvárt mellékreakció játszódtott le vagy technológiai eredetű ez a szennyeződés.

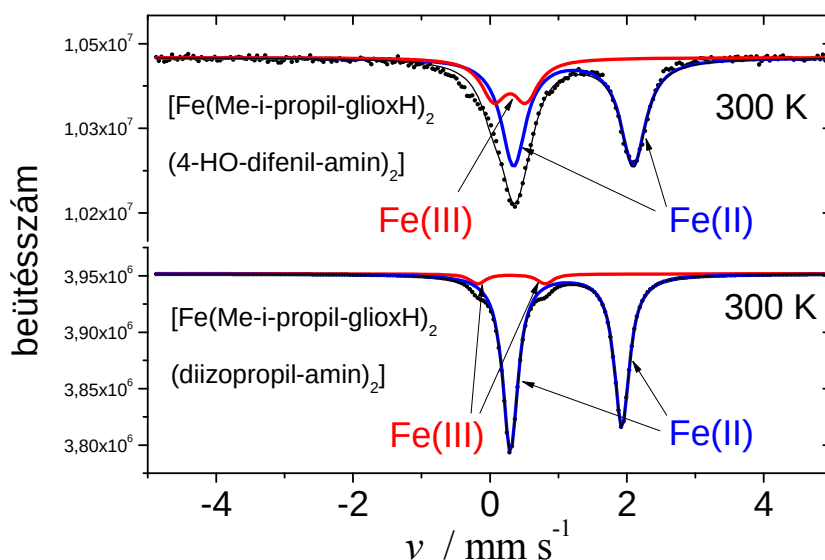


15. ábra: Tioszemikarbazon származékok Mössbauer-spektrumai

A tioszemikarbazon származékok előállítását célzó preparációk egyértelműen sikertelenek, ezek Mössbauer-spektrumai a 15. ábrán láthatóak. Míg a lepidin származék esetében a vas teljesen kivált a preparáció során, addig a piridin származék esetében a vas csak a mágneses komponensben maradt meg. A Mössbauer-paraméterek szakirodalommal³³ történő összevetése alapján a mágneses fázis ebben az esetben is gőtit.

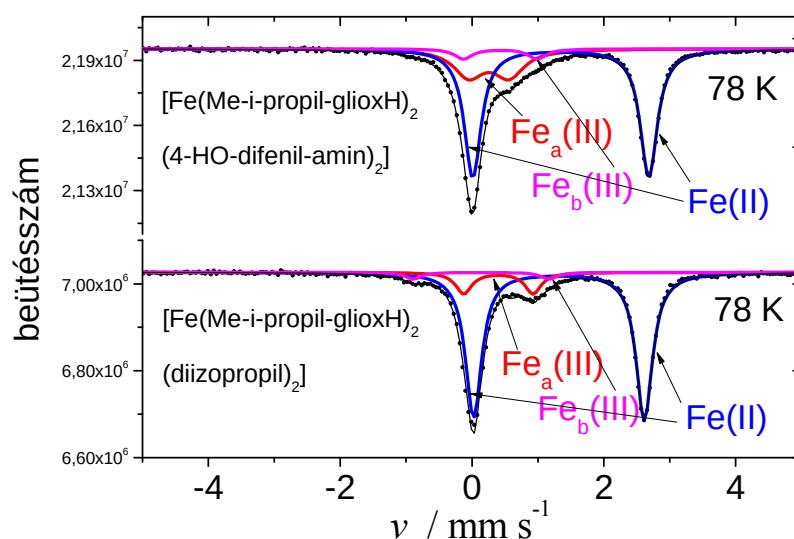
3.4. Vas-glioxim származékok Mössbauer-spektrumai II.

Mivel a rokon komplexek előállítását célzó preparációk sem hoztak jelentősen jobb (sőt gyakran rosszabb) eredményeket visszatértünk az eredetileg tervezett vas-glioxim komplexek előállításához. A planáris rész maradt a vas-bisz-metil-i-propil-glioxim, de az axiális helyzetű ligandumok széles skálájával próbáltunk komplexeket előállítani.



16. ábra: Amin származékok Mössbauer-spektrumai

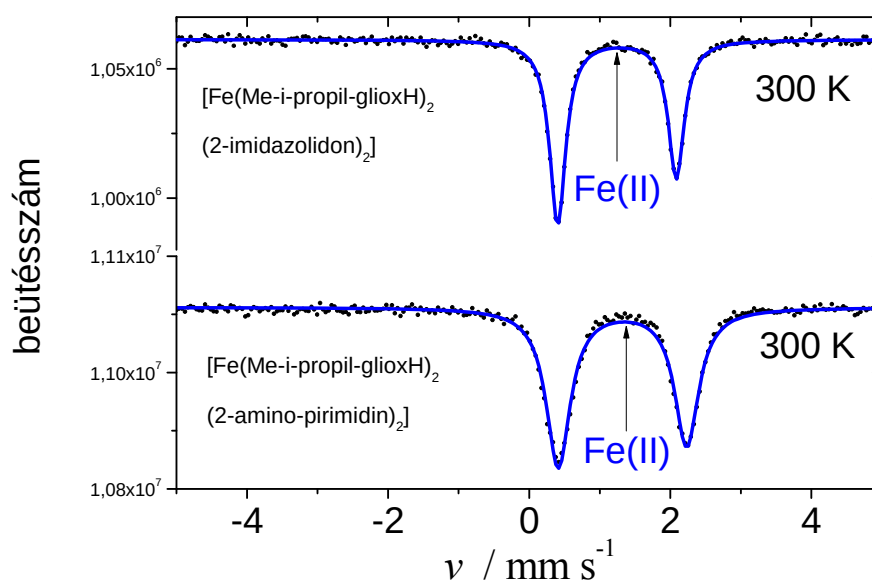
Az axiális helyzetben amin származékokat tartalmazó komplexek Mössbauer-spektrumjai (16. ábra) már eredménnyel kecsegtetnek, ezek minden esetben a harmadik csoportba sorolhatóak. Ezekre a Mössbauer-spektrumokra két dublett illeszthető. A főkomponens (kék alspektrum) Mössbauer-paraméterei a szakirodalom³³ által Fe(II)-hoz rendelt tartományokba esnek, míg a kisebb koncentrációjú (piros alspektrum) a Fe(III)-hoz rendelt tartományokba. A pontosabb analízis céljából ezeket a komplexeket cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén, hosszú mérési idővel is megvizsgáltuk.



17. ábra: Amin származékok 78 K hőmérsékleten felvett Mössbauer-spektrumai

Az alacsony hőmérsékleti Mössbauer-spektrumok a 17. ábrán láthatóak. Ezekre a spektrumokra (a szobahőmérsékleten felvett spektrumokra illeszthető dublettek mellett) további egy-egy dublett illeszthető (ábrákon rózsaszín alspektrumok). Ezek Mössbauer-paraméterei szintén a szakirodalomban³³ az Fe(III)-hoz rendelt tartományokba esnek.

Számos változó eredményességű preparáció után, sikerült előállítanunk és jellemeznünk két vas-bisz-metil-i-propil-glioxim komplexet, melyek Mössbauer-spektrumai sikeres előállításra utalnak. A $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-glioxH})_2(2\text{-imidazolidon})_2]$ és a $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-glioxH})_2(2\text{-amino-pirimidin})_2]$ Mössbauer-spektrumára (ezek a spektrumok a 18. ábrán láthatóak) csupán egy-egy kvadrupólus vonalpár illeszhető.



18. ábra: Fázis tiszta preparációk Mössbauer-spektrumai

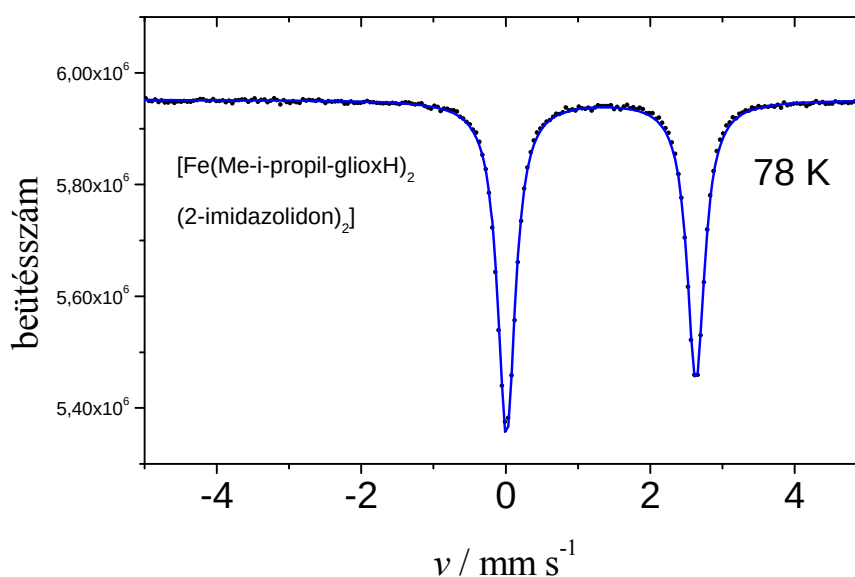
A BOH komplexhez hasonlóan további alspektrumok hozzáadása ezekben az esetekben sem javítja az illesztés jóságát, tehát ezekben a komplexekben is csupán egyetlen mikrokörnyezetben fordulnak elő vas atomok. Így kijelenthetjük, hogy mintáink egyfázisúak. A Mössbauer-paraméterek alapján ez a fázis egy Fe(II)-t tartalmazó komponens³³, ez a várt, szennyezésektől mentes termék. Ez bizonyítja, hogy *vas-glioxim komplexek elágazó oldalláncokkal is előállíthatóak szennyezésmentes, egyfázisú*

formában. Azonban a spektrumokon látható nagymértékű aszimmetria magyarázatra szorul.

3.5. A textúra hatás vizsgálata

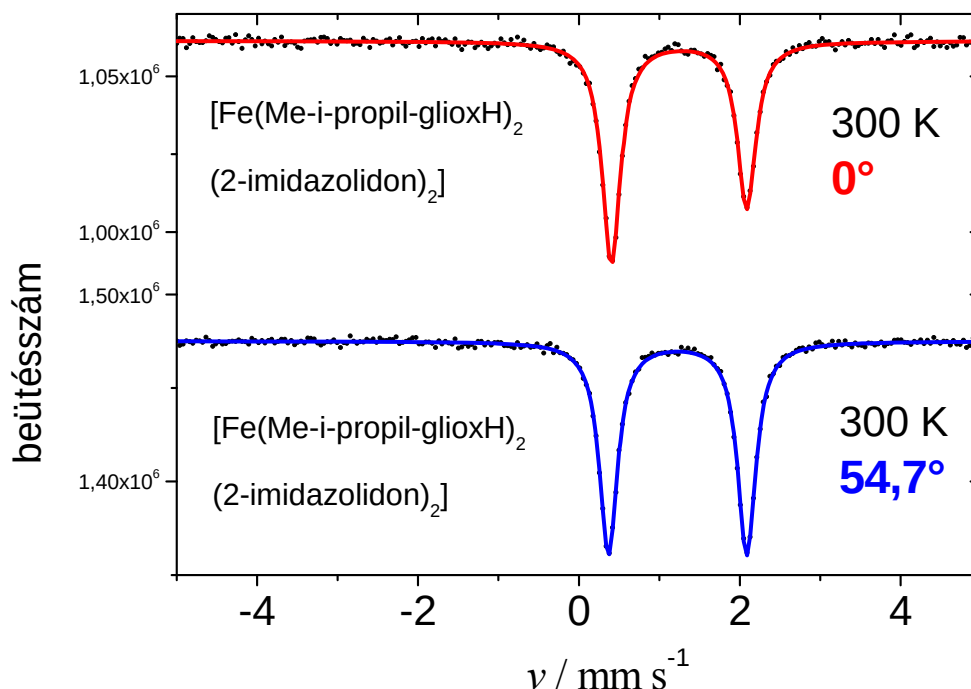
A kvadrupólus vonalpár aszimmetriája a 2.2.3. pont szerint három okra vezethető vissza (textúra hatás¹⁹, alspektrumok szuperpozíciója, Goldanszkij-Karjagin effektus²⁹). A problémát az jelenti, ha alspektrumok szuperpozíciója a kvadrupólus vonalpár vonalintenzitásainak aszimmetriája oka, akkor az szennyező fázis(ok) jelenlétét is jelenthetné. Ennek a lehetőségnek a bizonyítása csak több mérés sorozattal lenne lehetséges, ezért praktikusabb, ha a másik két lehetőséget bizonyítjuk – vagy cáfoljuk.

A Goldanszkij-Karjagin effektus a gyakorlatban ritkán fordul elő. Ennek ellenére a mintánkat megmértük 78 K hőmérsékleten is, a kapott Mössbauer-spektrum a 19. ábrán látható. Azt tapasztaltuk, hogy a vonalpár intenzitásainak aszimmetriája nem csökkent – tehát nem ez az effektus a felelős az aszimmetriáért²⁹.



19. ábra: A $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-glioxH})_2(2\text{-imidazolidon})_2]$ 78 K hőmérsékleten felvett Mössbauer-spektruma

A másik lehetséges ok a textúra hatás. Ezt a mérési geometria megváltoztatásával, az úgynevezett mágikus szögben történő méréssel küszöbölhetjük ki¹⁹ (2.3.3.). A textúra hatás vizsgálatát a 20. ábra mutatja be.



20. ábra: A textúra hatás meghatározása

Látható, hogy a minta síkja normálisának a γ -sugárzás síkjával bezárt szögét megváltoztatva a kvadrupólus vonalpár vonalintenzitásaiban fellépő aszimmetria megszüntethető. Ezzel bizonyítottuk, hogy *a minta textúráltsága felelős a vonalintenzitások aszimmetriájáért* és nincsen szó több alspektrum szuperpozíciójáról – tehát a termékünk valóban szennyezésektől mentes. Továbbá azt – a későbbi kutatások számára hasznos információt – is kijelenthetjük, hogy ilyen típusú komplexek esetében számítanunk kell a kvadrupólus vonalpár vonalintenzitásainak aszimmetriájára, azonban ennek okát ajánlatos a textúra hatásban keresnünk.

3.6. Az elágazó oldalláncok hatása a vas spinállapotára a vas-bisz-glioximoban

Mivel már bebizonyítottuk a 3.4.-3.5. pontban, hogy preparációink sikeresek foglalkozhatunk azok jellemzésével. A sikeres preparációkhoz tartozó Mössbauer-paramétereket a 2. táblázat foglalja össze.

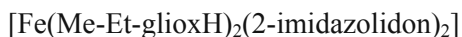
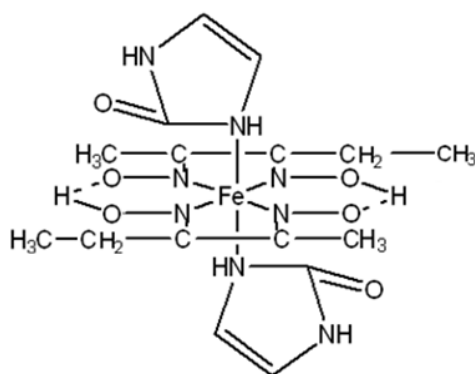
2. táblázat: A sikeres preparációk Mössbauer-paraméterei

minta	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	<i>FWHM</i> (mm/s)
[Fe(gliox) ₃ (BOH) ₂] szobahőmérsékleten	0,072 ± 0,000	0,803 ± 0,001	0,292 ± 0,001
[Fe(gliox) ₃ (BOH) ₂] 78 K hőmérsékleten	0,122 ± 0,001	0,726 ± 0,002	0,378 ± 0,003
Fe(Me-i-propil-glioxH) ₂ (2-imidazolidon) ₂] 25 °C	1,245 ± 0,001	1,682 ± 0,002	0,277 ± 0,003
[Fe(Me-i-propil-glioxH) ₂ (2-amino-pirimidin) ₂] 25 °C	1,225 ± 0,001	1,734 ± 0,002	0,395 ± 0,003
[Fe(Me-i-propil-glioxH) ₂ (2-imidazolidon) ₂] 78 K	1,321 ± 0,000	2,623 ± 0,001	0,295 ± 0,001
[Fe(Me-i-propil-glioxH) ₂ (2-imidazolidon) ₂] 54,7°; 25°C	1,247 ± 0,001	1,720 ± 0,002	0,274 ± 0,002

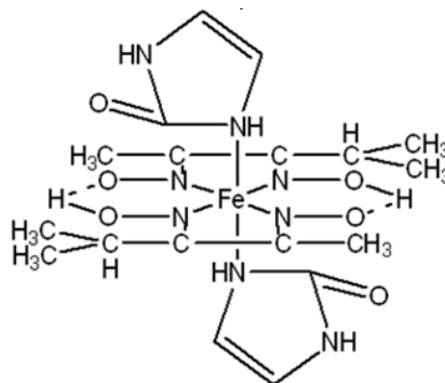
Meglepő módon azt tapasztaljuk, hogy a [Fe(Me-i-propil-glioxH)₂(2-imidazolidon)₂] és a [Fe(Me-i-propil-glioxH)₂(2-amino-pirimidin)₂] Mössbauer-paraméterei *nagyspinű Fe(II)* állapotot mutatnak²⁷! (megjegyzés: A sikertelen vas-bisz-metil-i-propil-glioxim preparációk Fe(II) fázisa is ebbe a tartományba esik.). Ez ellentmond az előzetes kutatás¹⁵ és a BOH komplex mérési eredményei alapján vártaknak. A nagyspinű állapot okára első meggondolásban két magyarázat lehetséges:

1. az axiális helyzetű ligandum felelős a megváltozott spinállapotért (hasonlóan a met- és oxihemoglobin esetéhez³⁴)
2. a planáris rész megváltozása okozza spinállapot megváltozását.

Látszólag az első feltevés egyszerűbb, azonban az előzetes kutatásokban¹³ szintén találhatunk a mieinkkel megegyező axiális helyzetű ligandummal bíró DMG-komplexeiket. Hasonlítsuk össze az imidazolidon ligandumú komplexünket, egy az előzetes kutatásban¹⁵ vizsgált imidazolidon származékkal.



$$\delta=0,01 \text{ mm s}^{-1} \quad \Delta=1,75 \text{ mm s}^{-1}$$



$$\delta=1,24 \text{ mm s}^{-1} \quad \Delta=1,68 \text{ mm s}^{-1}$$

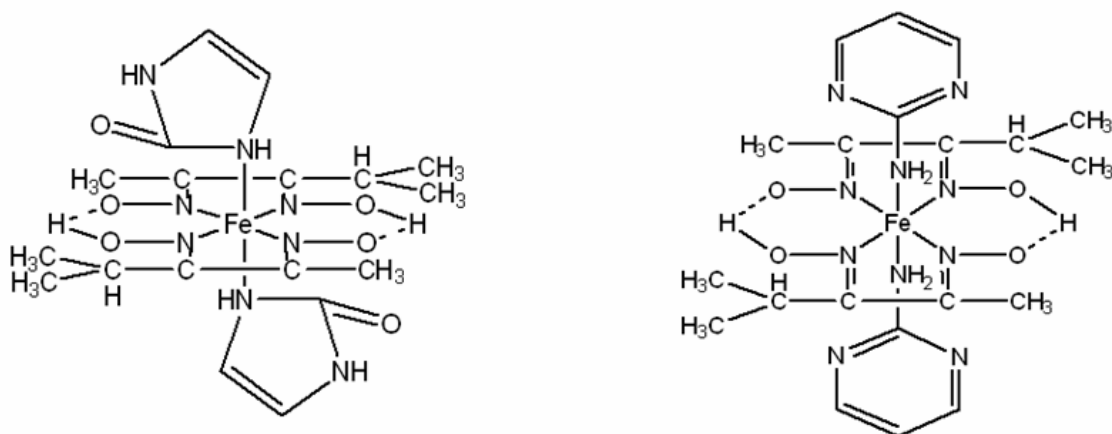
21. ábra: Az oldalláncok hatása a Mössbauer-paraméterekre az imidazolidon származékok esetén

A 21. ábrán jól látható, hogy a két komplex csupán az oldalláncokban tér el egymástól, azonban az izoméreltolódásuk jelentősen különbözik. Ezért a nagyspinű állapot okának a második feltevést gondoljuk jelenleg igaznak, azaz *a glioximok elágazó oldallánca okozza a spinállapot megváltozását*. A jelenség magyarázata az lehet, hogy az izopropil csoport nagy térigénye megváltoztatja a molekula geometriát. A kisebb vas-nitrogén kötéstávolság torzítja vas 3d pályáit, emiatt a 3d pályákhoz tartozó nívók közelebb kerülnek egymáshoz, ezért lesz a nagyspinű állapot kedvezőbb. Ezt DFT számításokkal szeretnénk bizonyítani a közeljövőben.

3.7. π -viszontkoordináció hatása az izoméreltolódásra a vas-bisz-glioximokban

A Mössbauer-mérésekből még egy következtetést vonhatunk le: meghatározhatjuk a ligandumok elektrondonor erősségét¹⁴. Ez további bizonyítékul szolgálhat preparáciunk sikeressége mellett, valamint jól szemlélteti a Mössbauer-spektroszkópia érzékenységét a töltéseloszlás változására.

A két új vas-glioximunk szerkezete a 22. ábrán látható.



22. ábra: A $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-glioxH})_2(2\text{-imidazolidon})_2]$ (balra) és a $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-glioxH})_2(2\text{-amino-pirimidin})_2]$ (jobbra) szerkezete

Látható, hogy a planáris rész mindkét komplexben egyforma, különbség csak az axiális helyzetű ligandumokban van. Első esetben ez a ligandum a 2-imidazolidon, míg második esetben a 2-amino-pirimidin. Az első esetben tehát a vasat axiális helyzetben két olyan nitrogén koordinálja, amik egy-egy aromás gyűrűnek a részei, míg a második esetben két amino csoport koordinálja a vasat.

Térjünk most ki a 3d elektronok hatására az izomérteltolódás nagyságára vonatkozóan. A 2.2.1. pontban bemutattam, hogy az izomérteltolódás az s elektronok populációjától függ¹⁸. Ez a mi esetünkben nem változik a két minta közt. Azonban a vas esetében a 3d pálya elektronjai elektrosztatikus taszításukkal árnyékolni tudják a magot a 3d pályán kívül s elektronok hatásaitól. A nagyobb 3d elektron populáció nagyobb árnyékoló hatást jelent, tehát virtuálisan csökkenti az s elektronok számát.

Visszatérve a két komplexünkre, az heteroaromás ligandum erősebb elektrondonor, mint az amino csoport, ezért a π -viszontkoordinációval több elektront pumpál a vas 3d pályáira¹⁴. A több 3d elektron viszont jobban csökkenti a 3s elektronok hatását a 2-imidazolidon ligandum esetében, mint a 2-amino-pirimidinnél. A (3) egyenlet szerint a kisebb s elektron sűrűség nagyobb izomérteltolódást eredményez, és pontosan ezt láthatjuk a 2. táblázatban a Mössbauer-mérésünk eredményeként.

3.8. A kutatásban használt más vizsgálati módszerek

A mintasorozaton több intézmény is végez különböző méréseket Európa szerte. A mintákon a budapesti Műszaki Egyetemen XRD méréseket végeztek, ezek kiértékelése még folyamatban van. Az MS méréseket a budapesti MTA Kémiai Kutatóközpont végzi, eredményeik a Mössbauer-méréseink eredményeivel összeegyeztethetők; a tevek szerint a DFT számításokat szintén itt fogják elvégezni. A Kolozsváron folytatott mérések eredményeiről a dolgozat beadásakor még nincs végleges eredmény.

Összefoglalás és kitenkítés

Az új vas-dioxim komplexek preparációjának számos nehézsége ellenére, sikerült szennyezés mentes egyfázisú termékként előállítanunk háromféle új vas-glioxim komplexet, ezek:

- $[\text{Fe}(\text{gliox})_3(\text{BOH})_2]$
- $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-glioxH})_2(2\text{-imidazolidon})_2]$
- $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-glioxH})_2(2\text{-amino-pirimidin})_2]$.

Az utolsó két komplex a Kolozsvári munkatársak várakozásai szerint egyes rákos megbetegedések kezelésére szolgáló gyógyszerek alapanyagául szolgálhatnak.

Az ezekre jellemző Mössbauer-paramétereket meghatároztuk, ezeket az értékeket a 2. táblázat foglalja össze. Látható, hogy a vas-dioxim komplex előállítását célzó preparációk sikeressége könnyen ellenőrizhető Mössbauer-spektroszkópiával.

A Mössbauer-paraméterek alapján meghatároztuk ebben a három vas-glioxim komplexben a vas spin állapotát:

- $[\text{Fe}(\text{gliox})_3(\text{BOH})_2]$ – kisspinű a vas
- $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-glioxH})_2(2\text{-imidazolidon})_2]$ – nagyspinű a vas
- $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-glioxH})_2(2\text{-amino-pirimidin})_2]$ – nagyspinű a vas

Fényt derítettünk egy nem várt érdekes jelenségre is: a glioximokhoz kapcsolt elágazó oldalláncok jelentős hatással lehetnek a vas spin állapotára. A planáris részhez kapcsolt különböző ligandumokkal spinváltást idézhetünk elő a központi vas atomban – ennek kihasználása a későbbi biológiai alkalmazásokban még hasznos lehet.

Köszönetnyilvánítás

Köszöntet szeretnék mondani minden kutatónak, aki részt vettek a kutatásban: témavezetőmnek Prof. Dr. Kuzmann Ernőnek, amiért megismertette velem a Mössbauer-spektroszkópiát. Lehetővé tette, hogy rész vegyek a kutatásban és különösen azért, mert időt nem kimélve segítette munkámat és szorgalmazta ennek a dolgozatnak a létrejöttét.

Köszönöm Prof. Dr. Homonnay Zoltánnak, hogy rendkívül sok tennivalója ellenére meghallgatta és tanácsokkal látta el munkámat.

Köszönöm Kovács Krisztinának, hogy segített a spektrumok felvételében és kérdéseimmel bármikor fordulhattam hozzá.

Köszönet illeti az Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet, Magkémiai Laboratórium minden munkatársát, a kutatás során mindvégig jelenlévő jó munkaléggörért és segítőkészségükért.

Köszönöm a kolozsvári Babes-Bolyai Tudományegyetem dolgozóinak, különösen ifj. Várhelyi Csabának, hogy engedte hogy az általa készített mintákkal dolgozzak.

Köszönet illeti Dr. Szalay Rolandot amiért felajánlotta laboratóriumát és segítségét a kontrol minta előállításához.

Végezetül köszönöm környezetemnek, hogy elvisleték hangulat hullámaimat a kutatás elvégzése során.

Hivatkozások

- 1 Bruckner GY. 1965: Szerves kémia I–III. – Szerk. Kucsman Árpád, Kajtár Márton. – Tankönyvkiadó, Budapest.
- 2 <http://www.ksh.hu/elef/elozofelm.html>
- 3 Bachovchin D. A. et al. 2010: Oxime esters as selective, covalent inhibitors of the serine hydrolase retinoblastoma-binding protein 9 (RBBP9) – *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters - Bioorg Medicinal Chem Letter*, vol. 20, no. 7, pp 2254–2258.
- 4 Fishman L. et al. 2002 November 04 - 2002 Novembet 06: *Society for Endocrinology Annual Meeting 2002*, London, UK, Society for Endocrinology.
- 5 Tomoaki K. et al. 1997: Inhibition of HIV-1 Protease by Oxim Derivatives. – *Biochemical and Biophysical Research Communications*, Volume 230, issue 3, pp 557–561.
- 6 Harbeck M. et al. 2011: Sensors & Actuators: B. Chemical. – *Elsevier*, 156 pp 1105–1111.
- 7 Chugaev L. A. 1905: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 46, pp 144.
- 8 Tschugaeff L. 1905: Über ein neues, empfindliches Reagens auf Nickel. – *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 38 (3). pp 2520–2522.
- 9 Voloshin Ya. Z. et al. 2002: Clathrochelate monoribbed-functionalized iron(II) - dioximates: synthetic pathways and structural and electrochemical features. – *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp 1193–1202.
- 10 Voloshin Ya. Z. et al. 2001: Template synthesis, structure and unusual series of phasetransitions in clathrochelate iron(II) - dioximates and oximehydrazonates formed by capping with functionalized boron-containing agents. – *Polyhedron* 20. pp 2721–2733.
- 11 Voloshin Ya. Z. et al. 2002: Prediction of the Geometry of Low-Spin Iron(II) Complexes Using a Modified Concept of Partial Quadrupole Splitting (PQS): Advantages and Limitations. – *Hyperfine Interactions*. 141/142. pp 309–320.
- 12 ifj. Várhelyi Cs. et al. 2007: Spectroscopic and thermal studies of [Fe(dioximato)₂(amine)₂] mixed chelates. – *Journal of Coordination Chemistry* Vol. 60, No. 4. pp 379–392.
- 13 Németh Z. et al. 2008: Mössbauer study of [Fe(Dioximato)_nL₂] mixed coordination compounds. – *Hyperfine Interactions* 185. pp 159–165.

- 14 Kovács A. 2007: Theoretical study of the strong intramolecular hydrogen bond and metal-ligand interactions in group 10 (Ni, Pd, Pt) bis(dimethylglyoximate) complexes. – *J. Organomet. Chem.* 692. pp 5383–5389.
- 15 Kuzmann E. et al. 2012: Mössbauer study of novel iron(II) complexes with oximes in low spin and high spin states. – *Radiation Physics and Chemistry*. pp1 632-634.
- 16 Burger K. – Korecz L. 1966: Study of back coordination in iron chelates by the Moessbauer method. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28. pp 1673–1678.
- 17 Horák J. – Finta Z. – Várhelyi Cs. 1981: On the α -dioximine complexes of transition metals—LX: The stability of the Fe(II), Co(II) and Ni(II) complexes of 1,2-cycloheptane dione dioxime and 1,2-cyclooctane dione dioxime in dioxane-water mixtures. – *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43. pp 111–113.
- 18 Mössbauer R. L. 1958: *Z. Phys.* 151. pp 124.
- 19 Gülich P. 1979: Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry, *Springer*, Berlin.
- 20 Kuzmann E. – Homonnay Z. – Nagy S. – Nomura K. 2010: Mössbauer Spectroscopy, – in: Vértes A., Nagy S. & Klencsár Z. (szerk.): Handbook of Nuclear Chemistry. – *Springer B.V.* pp 3-65.
- 21 Wertheim G. K. 1964: Mössbauer Effect, Principles and Applications. – *Academic Press*, New York.
- 22 May L. 1971: An Introduction to Mössbauer Spectroscopy. *Adam Hilger*, London – *Plenum Press*, New York.
- 23 Greenwood N. N. 1971: Mössbauer spectroscopy. – *Chapman and Hall*, London.
- 24 Schatz G. et al. 1996: Nuclear Condensed Matter Physics (Nuclear Methods and Applications). *John Wiley & Sons Chichester*, New York, Brisbane, Toronto, Singapore.
- 25 Kalvius G. M. et al. 1968: – in: Matthias E. – Shirley D. E. (szerk.): Hyperfine Structure and Nuclear Reactions. – *North Holland Publishing Co.*, Amsterdam.
- 26 Shenoy G. K. – Wagner F. E. (Eds) 1978: Mössbauer Isomer Shifts. – *North Holland Publishing Co.*, Amsterdam, New York, Oxford.
- 27 Burgov N. A. – Davidov A. V. 1968: – in: Goldanskii, V. I. and Herber, R. H. Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy. – *Academic Press*, New York and London.
- 28 Matthias E. – Shirley D. E. 1968: – in: Matthias E. – Shirley D. E. (szerk.): Hyperfine Structure and Nuclear Reactions. – *North Holland Publishing Co.*, Amsterdam.

- 29 Goldanskii V. I. – Makarov E. F. – Khrapov V. V. 1963: *Phys. Letters*, 3. pp 334.
- 30 Rotenberg M. – Bivins R. – Metropolis N. – Wooten J. K. Jr. 1959: The 3j and 6j Symbols – *MIT Press*, Cambridge.
- 31 Klencsár Z. – Kuzmann E. – Vértes A. 1996: User-friendly software Q4 for Mössbauer spectrumanalysis. – *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Articles 210, No.1 pp 105.
- 32 Muir A. – Ando K. J. – Coogan H. M. 1958-65: Mössbauer Effect Data Index – *Inter Science*, New York, London, Sidney.
- 33 Stevens J. G. – Stevens V. E. 1966-1998: Mössbauer Effect Data Index (MERDI) – *Adam Hilger*, London.
- 34 Johnson C. E. et al. 1975: Mössbauer Spectroscopy. – In: Gonser U. (szerk.): Topics in Applied Physics. *Springer*, Berlin.