



**Országos Tudományos Diákköri  
Konferencia  
2015**



**Vízoldható szamárium(III)-porfirinek képződésének  
reakciókinetikai vizsgálata**

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

Témavezető: Dr. Valicsek Zsolt egyetemi adjunktus és

Dr. Horváth Ottó intézetvezető egyetemi tanár

Pannon Egyetem, Veszprém

Mérnöki Kar, Kémia Intézet

Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszék

## Kivonat

A porfirint az „élet színanyagának” is nevezik, mivel az egyik legerősebb fényelnyeléssel rendelkező vegyület. Négy pirrolgyűrű alkotja, melyeket metilidin-hidak kötnek össze, így kialakul egy síkban konjugált kötésrendszert tartalmazó váz. Ennek üregébe fémion koordinálódhat. Ha a fémion sugara 70-90 pm határérték felett van, valamint nem hajlamos oktaéderes vagy síknégyszetes elrendeződésre, nem fér bele a porfirin koordinációs üregébe, hanem annak síkja felett helyezkedik el, és kupolásan torzítja azt, síkon kívüli (out-of-plane=OOP vagy sitting atop=SAT) komplexek keletkeznek. Így erősebben kötődik az egyik átló mentén elhelyezkedő két nitrogénatomhoz, míg a másik átló mentiek a felület ellentétes oldalán támadhatóbbá válnak az  $sp^3$  hibridizációs jellegük felerősödése miatt, így bonyolultabb szendvicsszerkezetek kialakulására van lehetőség. Az általam vizsgált szamárium(III)ion ionsugara 6-os koordinációs számnál 95,8 pm (8-asnál 107,9 pm), ezáltal alkalmas a SAT porfirin komplexek tulajdonságainak vizsgálatára. A komplexek képződése spektrofotometriásan követhető. Nagyméretű fémion esetében, amilyen a szamárium(III) is, az atompályák magasabb energiájúak, a porfirin LUMO pályájának energiáját csökkentik, vöröseltolódás tapasztalható. A fémion porfirinbe épülése lassú a stabil akvakomplexnek a disszociációja miatt, vagyis a porfirin-komplex képződése fémion-kontrollált.

Munkám során többféle ionerősség-szabályzó iont használtam, melyek különböző koordinációs képességgel rendelkeznek. Az acetátion axiálisan, a fémionhoz erősen kötődve gátolta egy további porfirin megkötődését, így kizárólag monoporfirin-komplex keletkezett. Klorid-koncentrációtól függően biszporfirin is kialakult, de csak kisebb koncentrációértékeknél. Az egyáltalán nem koordinálódó perklorátion mellett döntően biszporfirin-komplex képződött, amit a Brönsted-Bjerrum-féle módszerrel is igazoltam. Az egyensúly teljes leírására a ZITA nevű kinetikai program használatával tudtam sebességi állandókat számolni.

A szamárium(III)ionok oligomerek formájában vannak jelen az oldatban, és a porfirin-komplex képződéséhez ezen oligomerek elődisszociációjára is szükség van. Sebességi és konszekutív stabilitási állandókat számoltam szamárium(III)-tetramereket feltételezve az oligomerizációs folyamatban.

Vizsgáltam az ionerősség, ionos és nem-ionos, axiálisan koordinálódó ligandumok és a hőmérséklet hatását is a reakcióra. Alacsonyabb hőmérsékleten azt tapasztaltam, hogy a szamárium(III)ion nem a porfirin üregéhez koordinálódott, hanem az oldalláncon levő szulfonáto-csoporthoz Pearson-féle keménységének köszönhetően.

**Kulcsszavak:** síkon-kívüli fém-porfirin, lantanoida fémionok, oligomerizáció, komplexképződési kinetika, spektrofotometria

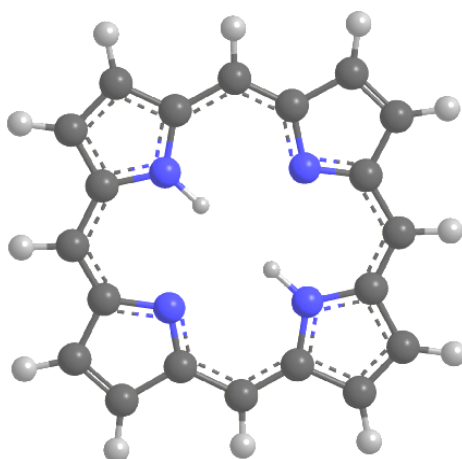
## Tartalomjegyzék

|                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Bevezetés.....                                                                                     | 2  |
| 1.1. A porfirin és a metalloporfirinek .....                                                          | 2  |
| 1.2. A fém-porfirinek képződési kinetikája .....                                                      | 9  |
| 1.3. Lantanoidák és lantanoida(III)-porfirinek.....                                                   | 12 |
| 2. Célkitűzés, kísérleti eszközök, módszerek .....                                                    | 17 |
| 2.1. Előzmények és célkitűzések .....                                                                 | 17 |
| 2.2. Kísérleti körülmények, felhasznált anyagok.....                                                  | 17 |
| 2.3. Spektrofotometria és színeképelemzés .....                                                       | 19 |
| 2.4. A porfirin-komplexek képződésének kinetikája .....                                               | 22 |
| 3. A monoporfirin-komplex képződése.....                                                              | 26 |
| 3.1. A fémion koncentrációjának változtatása .....                                                    | 29 |
| 3.2. Az ionerősség-szabályzó ionok koncentrációjának hatása .....                                     | 35 |
| 3.3. Nem-ionos molekulák (alkoholok) koordinációjának hatása .....                                    | 40 |
| 3.4. Az axiális ligandum gyorsító hatásának és a fémion oligomerizációjának együttes vizsgálata ..... | 45 |
| 3.5. A hőmérséklet változtatása .....                                                                 | 46 |
| 4. A biszporfirin-komplex képződése .....                                                             | 49 |
| 4.1. A fémion koncentrációjának változtatása .....                                                    | 50 |
| 4.2. Az ionerősség-szabályzó ionok koncentrációjának hatása .....                                     | 54 |
| 4.3. A hőmérséklet változtatása és a perifériás koordináció .....                                     | 56 |
| 5. Összefoglalás.....                                                                                 | 63 |
| 6. Irodalomjegyzék.....                                                                               | 65 |
| 7. Függelék.....                                                                                      | 68 |

# 1. Bevezetés

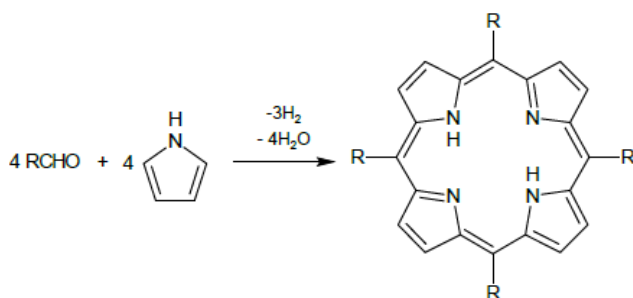
## 1.1. A porfirin és a metalloporfirinek

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



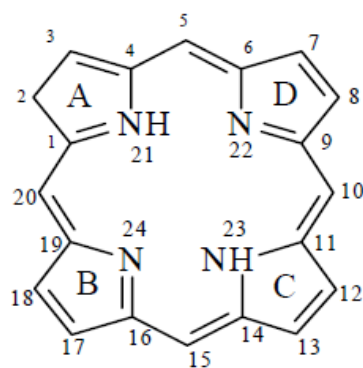
1. ábra: A porfingyűrű

Előállítás pirrol és aldehid kondenzációjával történhet:



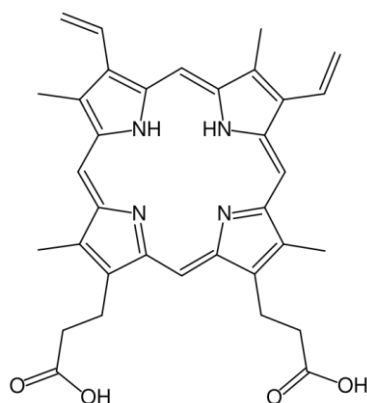
2. ábra: A porfirinek szintézise

Szabályos elnevezése nehézkes lenne a nagy méret miatt, így az IUPAC szerint a porfirinvázat tekintjük az alapvegyületnek, és a hozzá kapcsolódó szubsztituenseket a megfelelő számozással látjuk el [2], ahogy ezt a 3. ábra is mutatja.



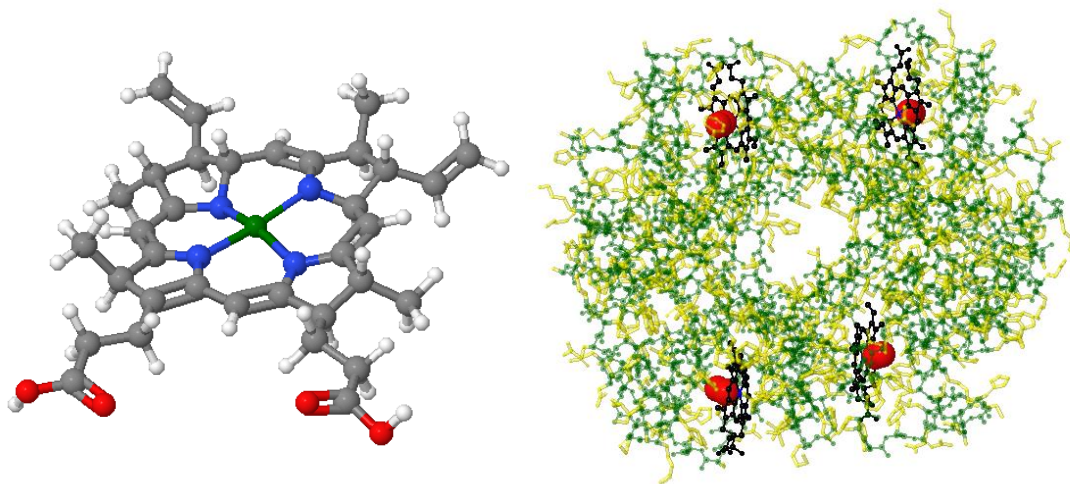
**3. ábra:** A porfingyűrű számozása [2]

A szabad, fémionmentes porfirin fellelhető a természetben is: feofitin, koproporfirin, uroporfirin (I és III izomer) és protoporfirin-IX (4. ábra) formájában [3].



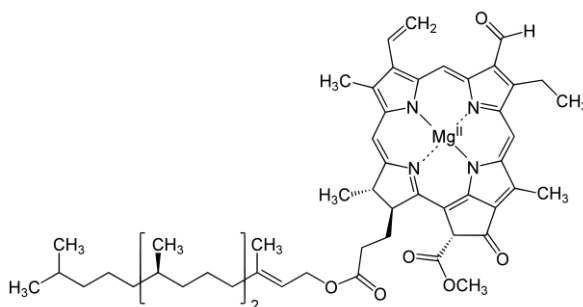
**4. ábra:** A protoporfirin-IX szerkezete

A tetrapirrol makrociklusos komplexek biológiai funkciói szerteágazóak. Oxigéntranszportot végez a hemoglobin, tárolást a mioglobin, elektronszállítást a citokrómok [1], monooxygenetikus folyamatot katalizál a citokróm P450, peroxidok semlegesítését a hidroperoxidáz enzimek. A hemoglobint magasabb rendű állati szervezetek használják az oxigén szállítására a tüdő és a szövetek között. Négy alegységből álló fehérje, és mindegyik egység tartalmaz egy Fe<sup>II</sup>–protoporfirin IX csoportot (5. ábra). Az ún. dezoxi forma sötétpiros, az oxigéntartalmú skarlátvörös színű. Ugyanezen prosztetikus csoport, a hem, kötődik az izomszövetekben található mioglobinban a fehérjelánchoz. Hasonlóan oxigénszállítást végez puhatestűekben és ízeltlábúakban a hemocianin, melyben réz(I)ionok töltik be a központi fém szerepét. A citokróm P450-ben a hem egység egy ciszteintiolát csoporttal kapcsolódik a fehérjéhez. A hidroperoxidázok Fe<sup>III</sup>-hemmel rendelkeznek [4].



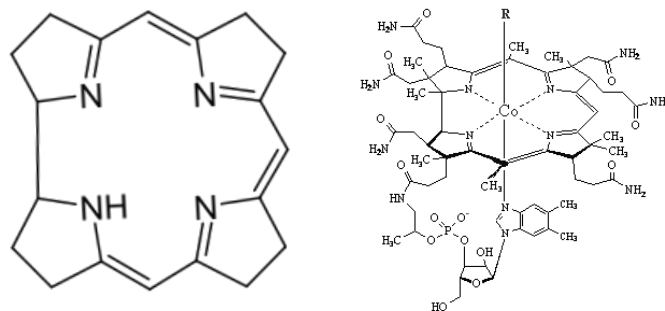
**5. ábra:** A hem és a hemoglobin

Az oxigént a növények fotoszintézisük során a napfény és az azt megkötő porfirin-komplexek segítségével termelik. Ilyenek az energiaátalakításban részt vevő klorofilok. A klorofill a-ban és b-ben egyaránt kloringyűrű található, melyhez  $Mg^{2+}$  ion koordinálódik. A különbség a két molekula között, hogy a klorofill b-ben az egyik pirrolgyűrűn  $CH_3$ -csoport helyett  $CHO$ -csoport található [4] (6. ábra). (A klorinváz pedig annyiban tér el a porfinváztól, hogy egyik pirrol gyűrű külső, azaz  $\beta$ -helyzetű szénatomjai közötti kettős kötés telített.)



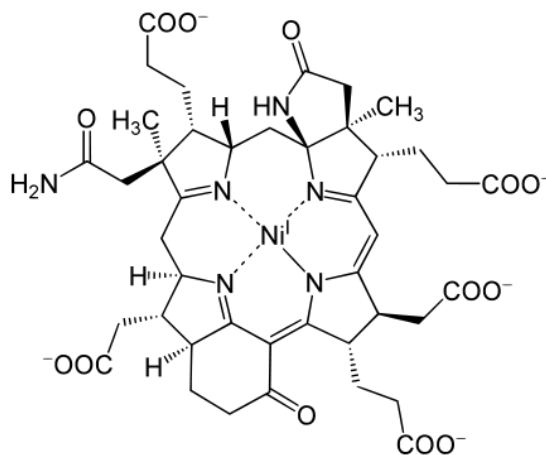
**6. ábra:** A klorofill b szerkezete

A  $B_{12}$ -vitamin korrinváz tetrapirrol-vegyület, melyben az egyik metilidin-híd helyett két  $\alpha$ -pirrol-szénatom között közvetlen kötés található (7. ábra). Biológiai szerepe fontos, koenzimként funkcionál, hiánya vérszegénységet okoz [5].



**7. ábra:** A korrinváz és a B<sub>12</sub>-vitamin

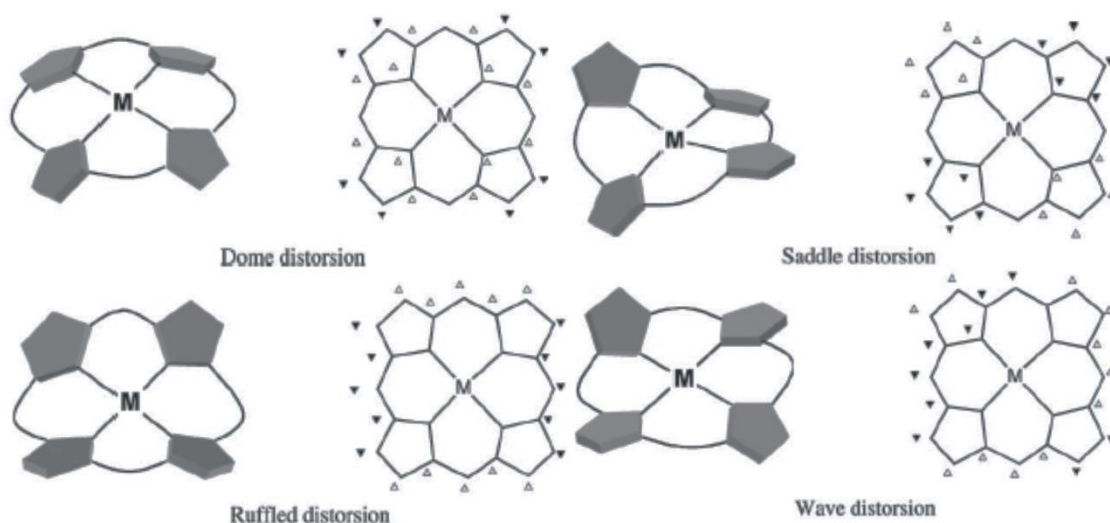
A metil-koenzim M reduktázok F430 kofaktorában a paramágneses nikkel(I)ion kötődik egy módosult dodekahidroporfirinhez, mely a legredukáltabb tetrapirrol forma a természetben [6]. A metanogenezis utolsó lépését katalizálja, mely során a szén-dioxid metánná alakul.



**8. ábra:** A metil-koenzim M reduktáz F430 kofaktora

A porfirinek szerteágazó biokémiai szerepe azok alapos vizsgálatára ösztökélte a kutatókat, mely során membránokba és fehérjékbe is beépítették őket [7]. A porfirinekben a konjugáció és delokalizáció sík szerkezetet követelne, ám a perifériális szubsztituensek vagy a központi fémion hatására geometriai torzulás léphet fel. Ennek fontos szerepe van a komplexek kialakulásában; a fémion-beépítő enzimek általában nyereggé torzítják a porfirint elősegítve a fémion koordinációját. Legtöbbször ez a sebesség-meghatározó lépése a folyamatnak [8,9]. Ha a hemoglobinhoz nem kapcsolódik oxigén molekula, a Fe<sup>2+</sup> ion nagyspinszámú, a hisztidin kihúzza a síkból. Ha az oxigén hozzákötődik, a fémion kisspinszámú lesz, és így már belefér a koordinációs üregbe, a hemoglobin kvarterner szerkezete megváltozik, a további 3 hem-egységének az O<sub>2</sub> megkötése a szukcesszív megkötési állandók 1:4:24:9 arányában

gyorsul [5]. A bakterioklorofillben dómos, kupolás torzulás jelentkezik, melytől az elektron továbbítása felgyorsul [10]. Ezen kívül szubsztitúciós csoportokkal is elérhetőek különböző torzulási formák, melyeket a 9. ábra mutat be [11]. A torzulás eredményeképpen megváltozik a redoxipotenciál, a bázicitás és ezzel együtt a fémion-inzerció, az axiális kötődés, továbbá a katalitikus enantioszelektivitás [10]. Vizsgálták a deformáció különböző spektroszkópai következményeit is, és kimutatták például, hogy a szubsztitúciós csoportok kötődése, a porfirinváz torzulása általában vöröseltolódást okoz az ibolyántúli-látható elnyelési színekben [12].



**9. ábra:** A porfirin dómos (kupolás), nyerges, fodros és hullámos (vagy székszerű) torzulása [11]

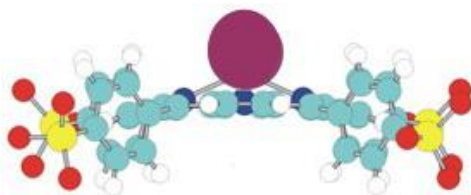
Ha a fémion mérete elegendően kicsi, 50 és 80 pm között van ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ), valamint hajlamos síknégyszetes koordinációra, befér a porfiringyűrű nitrogénjei közé, létrehozva a síkon belüli vagy normál komplexet (9. ábra). Ezek nagy jelentőséggel bírnak a fotodinámiás terápiában és a mesterséges fotoszintézis megvalósításában. Ha a fémion sugara meghaladja a 80 pm-t, vagy ha akörüli értékkel rendelkezik, de nem hajlamos oktaédres vagy síknégyszetes orientációra, akkor nem fér bele a porfirin koordinációs üregébe, csak a ligandum síkja felett tud elhelyezkedni (10. ábra). Az így kialakuló síkon kívüli (out-of-plane=OOP vagy sitting atop=SAT) [13] komplexben megváltozik a szimmetria,  $D_{2h}$ -ról  $C_{4v}$ -re módosul, vagyis megszűnik a horizontális tükörsík [14].

A SAT kifejezést először a fémion porfirinbe épülése közben megjelenő, fémiont és protont is a koordinációs üreghöz kötődve tartalmazó köztitermékre ( $\text{M-P-H}_2$ ) használták, mely

detektálásához nagyon kis Brönsted-bázicitású oldószer szükséges. Szerkezete hasonló a protonált porfirin ( $H_4P^{2+}$ ) nyereg-torzulásához [15].

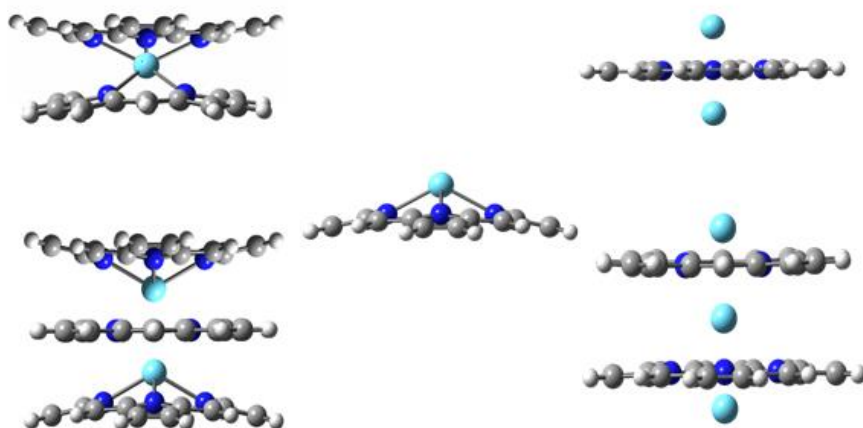


**10. ábra:** A síkon belüli vagy normál porfirin-komplex [16]

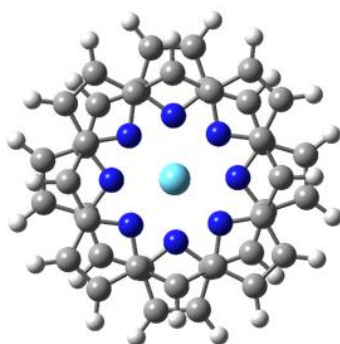


**11. ábra:** A síkon kívüli vagy SAT porfirin-komplex [16]

A fémion torzítja a ligandumot, erősebben kötődik a két átlósan elhelyezkedő nitrogénatomhoz, míg a másik átlómentiek a felület ellentétes oldalán válnak támadhatóbbá az  $sp^3$  hibridizációs jellegük felerősödése miatt, így létrejöhetnek bonyolultabb, többporfirines szendvicsszerkezetek (11. és 12. ábra) [17]. Ilyen formák kialakulását segíthetik a fenil-szubsztituensek. A porfirinvázra a fenilcsoport közel merőlegesen helyezkedik el normál komplex vagy szabad porfirin esetén, mivel a gyűrű  $\beta$ -szénatomjának hidrogénje a fenilcsoport hidrogénjével taszításba kerül. Ám a váz torzulása következtében a fenilcsoport a sík felé tud fordulni, a porfirinek taszítása csökken, a halmozódó (stacking) jellegű,  $\pi$ - $\pi$  kölcsönhatás esélye megnő. Továbbá a fenil-szubsztituensekre kiterjedő delokalizáció miatt vöröseltolódás következik be az elektrongerjesztési színekben [18]. Ezen kívül a SAT komplexek termodinamikai stabilitása és kinetikai inertsége kisebb, így a normál metalloporfirinek katalitikus előállításában játszhatnak fontos szerepet [19].



**12. ábra:** A különböző fémion:porfirin aránynál lehetséges síkon kívüli komplexek szerkezete [20]



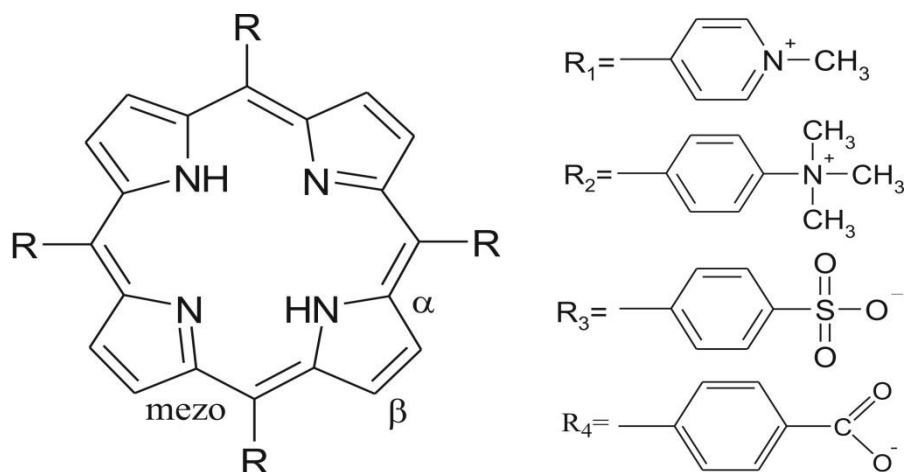
**13. ábra:** Az 1:2-es (fémion:porfirin) komplex felülnézeti képe [20]

A szendvicstípusú (ftalocianáto v. porfirináto) fémkomplexek ígéretesnek bizonyultak elektrokromatikus kijelző anyagokként és modellként fotoszintetizáló baktériumok páros reakcióközpontjának tanulmányozásához [21].

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

A legtöbb porfirin vízben nem oldódik, hidrofób vegyület, ezért a kutatások döntő részét szerves közegben végezték, például fenil-izocianát ciklotrimerizációjához Yb-porfirin-komplexeiket használták fel katalizátorként [1]. A kutatások megkönnyítésére vízzoldható származékokat állítottak elő ionos oldalláncok bevitelével (14. ábra), így elkerülhető a gyakran káros szerves oldószerek alkalmazása, valamint költségkímélőbb módszerek is

mutatkozik. A fémionok szervesetlen sói vizes közegben könnyebben vizsgálhatók [22,23]. Az anionos forma különösen előnyös, mivel a negatív töltés megkönnyíti a pozitív töltésű fémion megkötődését [23]. Ezért munkám során 5,10,15,20-tetrakis(4-szulfonátofenil)-porfirinnel dolgoztam.



**14. ábra:** A porfirinváz és a vízdíszítőséget biztosító lehetséges oldalláncok:

$R_1$  esetén  $\text{H}_2\text{TMPyP}^{4+}$ =5,10,15,20-tetrakis(N-metil-piridinium-4-il)-porfirin-kation,

$R_2$  esetén  $\text{H}_2\text{TtMAPP}^{4+}$ =5,10,15,20-tetrakis(4-trimetil-ammónium-fenil)-porfirin-kation,

$R_3$  esetén  $\text{H}_2\text{TSPP}^{4-}$ =5,10,15,20-tetrakis(4-szulfonátofenil)-porfirin-anion,

$R_4$  esetén  $\text{H}_2\text{TCPP}^{4-}$ =5,10,15,20-tetrakis(4-karboxifenil)-porfirin-anion.

## 1.2. A fém-porfirinek képződési kinetikája

A fémionok porfirinekbe épülésével nemcsak a még most sem teljesen tisztázott mechanizmus kiismerése miatt érdemes foglalkozni, hanem mert bioszervesetlen kémiai és analitikai szempontból is fontos [26].

A porfirin-komplexek képződése jóval lassabb, mint egy olyanfajta komplexálódás, melyben a ligandum csak egy foggal kapcsolódik a fémionhoz szerkezeti változás nélkül. Ezt ciklám fémeződési mechanizmusának vizsgálatával is bebizonyították, vagyis ezekbe a négyfogú ligandumokba a fémionok sokkal lassabban épülnek be. Az Eigen-Wilkins-féle mechanizmusnak megfelelően, ciklikus ligandum esetén a komplex kialakulása ligandum-kontrollált, míg aciklikus esetén fémion-kontrollált [24]. Előbbiben fontos szerepet játszik a gyűrű mérete, valamint az, hogy a porfirin nem csak egyszerűen ciklikus molekula, hanem merev az aromatisáció miatt, ráadásul kétszeresen protonált is.

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

A fémionoknak a porfirin koordinációs üregébe történő beépülése összetett folyamat, melyre Hambright három részlépéses mechanizmust javasolt [25]:

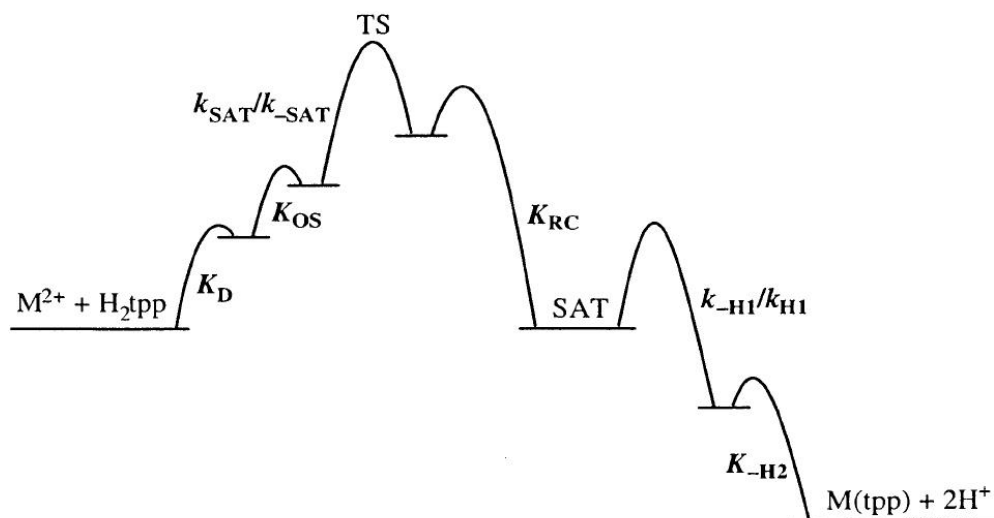
- 1)  $L_xM-PH_2$  külsősféra-komplex képződése ( $K_{OS}$  előegyensúlyi állandóval);
- 2)  $L_{(y)}M-P-H_2$  gyűrűdeformáció, a porfirin nemkötő elektronpárjainak kötőpozícióba fordulásához ( $K_D$  előegyensúlyi állandóval);
- 3)  $MP$  képződése a porfirin proton- ( $k_{NH}$ ) és a fémion ligandum-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

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

**1. egyenlet:** A fémhezadási mechanizmus Hambright modellje alapján

A legvégső változat a mechanizmusra a Funahashi-modell (15. ábra) [26]:

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



**15. ábra:** A fémion beépülésének feltételezhető mechanizmusa [26]

$$v_+ = K_D K_{OS} k_{SAT} [MS_6] [H_2P]$$

$$v_- = \frac{1}{K_{-H2} K_{-H1} K_{RC}} [HS]^2 [MP]$$

**2. egyenlet:** A reakciósebesség a Funahashi-modell alapján [26]

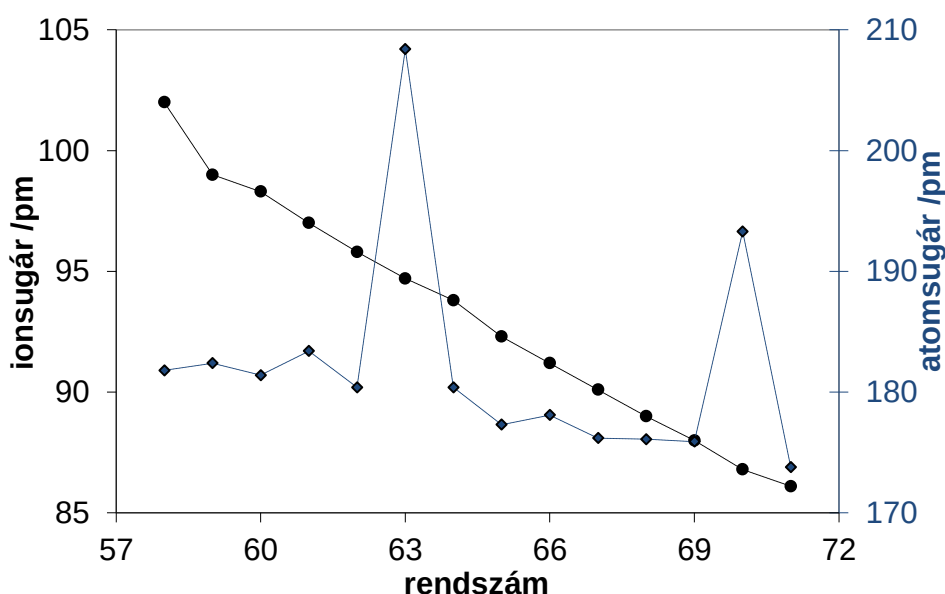
A modell segítségével többféle kísérleti tapasztalat megmagyarázható [26]:

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

Ezen összetett mechanizmus ellenére a fém-porfirinek kialakulása protikus, főleg vizes közegben általában a porfirinre és a fémionra nézve is elsőrendű, melyet bizonyítanak a tanszéken a másodfajú fémionokkal végzett kísérletek is. Általánosságban elmondható, hogy a sebesség-meghatározó lépést együtt alkotja a reagensek asszociációja, valamint a porfirin váz torzulása [22]. Hasonló véleményen van Pasternack [27] is, aki a Hambright-féle mechanizmus első két lépését nem gondolja elkülönülőnek, valamint szerinte a sebességmeghatározó lépésekben egyszerre szerepel a torzulás, valamint a protonok és a fémion ligandumainak leszorulása.

### 1.3. Lantanoidák és lantanoida(III)-porfirinek

A lantanoidák az f-mező elemei, ritkaföldfémek. A szabályos elektronszerkezetű elemek fémrácsában az atomtörzs  $6s^25d^14f^n$ , az európiumnál és az itterbiumnál  $6s^25d^04f^{n+1}$  konfigurációjú. A fémionok 4f pályáit leárnyékolják az  $5s^25p^6$  pályák, amelyek befolyásolják komplexeik tulajdonságait [28], így a rendszám növekedtével csökken az ionsugár; ezt nevezik lantanoida-kontrakciónak (16. ábra). Ennek következtében ezek a fémek hasonlítanak a 4. és 5. periódus átmeneti fémjeihez.

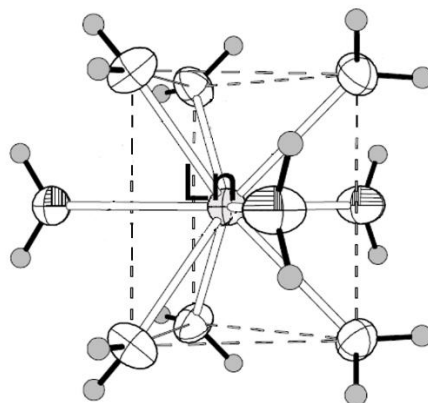


16. ábra: A lantanoida-kontrakció [30]

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

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

Vízmolekulákkal 9-es koordinációs számú, TPRS-9 (trigonális prizma három négyzetlapon gúlával) poliéderjelű komplexet képeznek, melyben három víz molekula ekvatoriálisan helyezkedik el, hat pedig a prizma csúcsain (17. ábra). Az akvakomplex  $D_{3h}$  szimmetriájú pontcsoportba sorolható.



**17. ábra:** A  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  szerkezete [29]

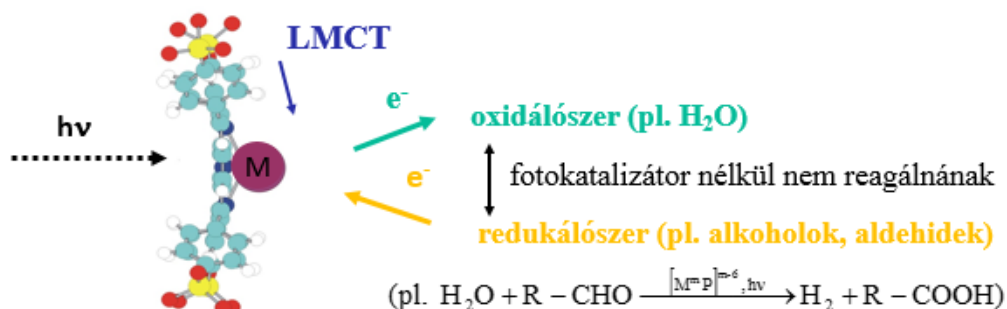
Fotofizikai tulajdonságaikat a 4f elektronok határozzák meg. A pályák energiaszintjei felhasadnak a spin-pálya csatolás következtében, a szintek közötti átmenetek keskenyek és tiltottak, ezért kis intenzitásúak ( $\epsilon \leq 10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) [28].

Külön figyelmet érdemelnek ezek a fémionok, hiszen nem férnek bele a porfiringyűrű üregébe, mivel ionsugaruk a kritikus 80-90 pm felett van. A lantanoida(III)-ionok (86-103 pm hatos koordinációs szám esetén, 98-116 pm nyolcasnál) a koordinációs üregre „ülnek”, SAT komplexet képeznek (11. ábra). Az általam vizsgált szamárium(III)ion sugara 6-os koordinációs számnál 95,8 pm, 8-asnál 107,9 pm (16. ábra) [30].

A többporfirines komplexekben a gyűrűk elrendeződése lépcsős, egymáshoz képest  $31^\circ$ - $44^\circ$ -kal elfordulva; valamennyi kation körül egy torzított négyzetes antiprizma poliéder alakul ki (13. ábra). A biszporfirin-komplexeket már széles körben tanulmányozták az elmúlt évtizedekben, mivel ezek szerkezeti, kémiai és spektroszkópiai tulajdonságai hasonlítanak a már említett fotoszintetizáló baktériumok páros reakcióközpontjához. A két makrociklus a biszporfirin-komplexben közelebb tartózkodik egymáshoz a fémion koordinációjának hatására, mint a van der Waals távolság, aminek eredménye egy erős  $\pi$ - $\pi$  kölcsönhatás, mely felelős néhány különleges tulajdonságért. Ilyen például a  $\pi$ -elektronrendszer könnyebb oxidálhatósága és az első szingulett ( $\pi\pi^*$ ) gerjesztett állapotnak a monomerhez viszonyított kisebb energiája, vagyis az elnyelési sávjának batokróom eltolódása, mely hatékonyan alkalmazható a napfény energiájának hasznosításában [31].

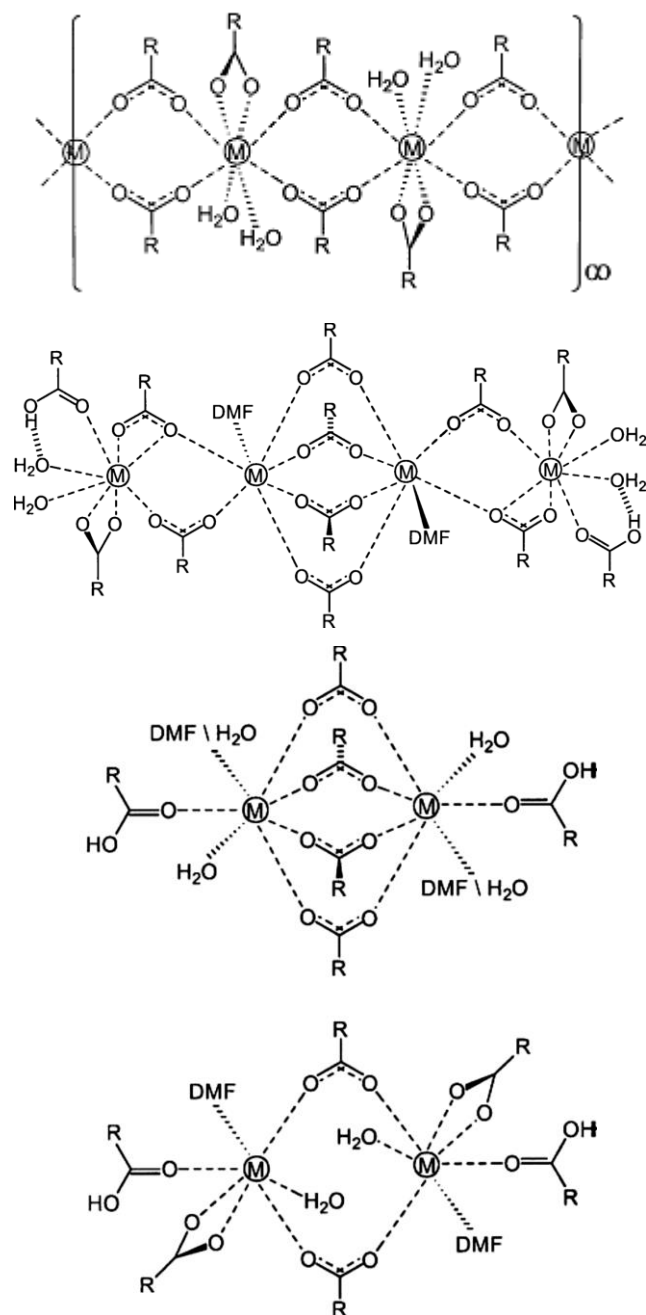
A SAT komplexek katalizátorként is felhasználhatók redoxireakciókban, mivel fény hatására töltésátvitel valósul meg a ligandumról a fémionra, mely utóbbi redukálódik, ionsugara megnövekszik, kiszorulhat a komplexből, és erős redukálószerként viselkedhet. A lantanoida

fémionok redukált formája ( $M^{2+}$ ) két kivétellel ( $Eu^{2+}$  és  $Yb^{2+}$ ) nem stabilis, a vizet is bonthatja.



**18. ábra:** A SAT komplex mint fotokatalizátor

A fémion nemcsak a porfiringyűrű üregében a pirrol-nitrogénekhez kötődhet, hanem akár a perifériás szubsztituensekhez is, ha azok megfelelő donor-atomot tartalmaznak (19. ábra). Ha ilyen módon két makrociklus koordinálódik egy fémionhoz, akkor azok között úgynevezett fark-farok kapcsolat jön létre [32]. Míg ha egy fémion azáltal köt össze két ligandumot, hogy egyszerre kötődik mindkettő koordinációs üregéhez, azt fej-fej kapcsolatnak nevezik (head-to-head vagy H-típusú oligomerizációnak). Továbbá fej-farok kapcsolat is kialakulhat (head-to-tail vagy J-típusú oligomerizáció), ha egyik makrociklus koordinációs ürege fölé a másinak a perifériás szubsztituense kerül [33]. Vizsgálták lantanoida(III)-ionok és mezo-tetrakis(4-karboxi-fenil)-porfirin reakcióját; a kialakuló komplexben kizárólag a karboxi-fenil-csoportokhoz koordinálódott a fémion, hisz a lantanoida(III)-ion nagy mérete, nagy koordinációs száma és erős affinitása az oxo-ligandumok iránt kedvező reakciókörülményeket biztosít. A porfirin egységek között interkoordináció valósul meg fémion-hidak segítségével, ezáltal szupramolekuláris háló alakul ki. A karboxilát-csoportok koordinálódhatnak egy fémionhoz egy- vagy kétfogúan (protonáltságuktól függően is), vagy betölthetnek hídhelyzetet két fémion között, ezáltal különböző fémion:porfirin arányú és/vagy szerkezetű polimerek jöhetnek létre [32].



**19. ábra:** A lantanoida(III)-ionok perifériás koordinációjának különböző lehetőségei a porfiringyűrűhöz (1:1, 4:3 és szintén 1:1 fémion:porfirin arányt eredményezve a polimerben) (R = porfiringyűrű, M = lantanoida(III)-ion) [32]

A lantanoida fémionok felhasználása – kedvező tulajdonságaik miatt – széles körben elterjedt a tudomány több ágában is. Jelenleg nagy az érdeklődés a  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  és  $\text{Er}^{3+}$  komplexek lumineszcens tulajdonságai és energiaátadási mechanizmusa iránt. Ezek az ionok emittálnak a közeli infravörös (NIR) régióban, ahol a biológiai szövetek és folyadékok viszonylag átláthatók, így lehetséges kemoszenzorokként és fluoroimmun próbákként alkalmazhatók. A

lantanoida-ionok közvetlen gerjesztése nehéz a tiltott f-f elektronátmenetek miatt. Az ezekkel szoros kölcsönhatásban levő szerves kromofórok (triplett állapotukra történő közvetett) gerjesztésüket követően az energiát átadják a lantanoida-ionnak, és érzékenyvé teszik a fémiont az emisszióra. Szóval a lantanoida-ionok fotolumineszcenciája is fő kérdéssé vált ezen az aktívan kutatott területen. Számos NIR kibocsátó lantanoida-komplexről számoltak be, amelyek a látható fényt elnyelő antennák. A porfirinek képessége, hogy felhalmozódnak a rosszindulatú tumorokban, erősen nyelnek el az UV-látható tartományban, hatékony fotoszenzorokká tehetik a lantanoida(III)-porfirin-komplexeiket a lumineszcenciás képalkotási módszerekben [1, 34, 35].

Alkalmazzák őket az orvostudományban az NMR képalkotás kontrasztanyagaként is, különösen a gadolínium-iont hét párosítatlan elektronja miatt, illetve újabban a sejtek optikai képalkotásában is [36]. Az MRI vizsgálatok során szükség van kontrasztanyagra, mely képes növelni a víz protonjainak relaxációsebességét, ugyanis az egészséges és beteg szövetekben a relaxációs idők különböznek, de csak kis mértékben, ebben segíthetnek a paramágneses lantanoida(III)-ionok (csak a  $\text{La}^{3+}$  és a  $\text{Lu}^{3+}$  diamágneses). Hatásukra az NMR jelek kiszélesednek és eltolódnak. A  $\text{Gd}^{3+}$  ion jelszélesítő hatása köszönhetően a hosszú elektronrelaxációs idejének ( $10^{-9}$  s) [28].

A fém-porfirin-komplexeiket már széles körben tanulmányozták, azonban a lantanoida-porfirin-komplexeiket csak 1974-es felfedezésük óta. Használják őket például rák kezelésére polimerdiódaként, valamint polimerizációs reakció katalizátoraként [36]. A lantanoida(III)-ionok paramágneses jellemzői és optikai tulajdonságai teszik őket hasznossá a már említett MRI-spektroszkópián kívül a fotodinámiás terápiában (PDT) és a fotodinámiás rákdiagnosztikában (PDD). Utóbbi azon alapszik, hogy a porfirin fokozott felhalmozódást és lumineszcenciát mutat a rákos sejtekben. Látható hullámhosszú fénnel történő besugárzás hatására triplett állapotba kerül, mely triplett oxigénnel reagál, és szingulett állapotú oxigén keletkezik, mely nagyon reakcióképes, így sejthalált okoz. [21].

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

## 2. Célkitűzés, kísérleti eszközök, módszerek

### 2.1. Előzmények és célkitűzések

Az Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszéken már régóta foglalkoznak fém-porfirinek vizsgálatával, többek között külön kutatócsoport a lantanoida-komplexekkel [37]. Két hallgatótársam kutatta a lantán-, a cérium- és a neodímium-porfirinek tulajdonságait, leginkább a fotokémiai vizsgálatokra helyezve a hangsúlyt. Tovább haladva ebben a sorban, munkám célja a samárium-porfirinek tanulmányozása, főleg kinetikai oldalról világítva meg a témát, folytatva a szakdolgozatomban elkezdett kísérleteket [38]. Ebben segítségemre voltak Szentgyörgyi Csanád hallgatótársam kinetikai vizsgálatai során szerzett tapasztalatai [39], melyekre munkám során építeni tudtam.

A komplex képződésének tanulmányozása fontos a fotokatalizátorként való felhasználásához, mely megvalósítása célként szerepel a kutatócsoportban.

### 2.2. Kísérleti körülmények, felhasznált anyagok

Munkám során samárium(III)ion és az említett vízzoldható porfirin reakcióját vizsgáltam 0,1 M-os samárium-klorid törzsoldatból és  $1,33 \times 10^{-3}$  M-os 5,10,15,20-tetrakis(4-szulfonátofenil)-porfirinből (a továbbiakban  $H_2P^4$ ) kiindulva különböző sókkal szabályzott ionerősségű közegben. A fémion kisebb hidrolízise 4,62 pH-jú törzsoldatot eredményezett, de a vizsgálatok során alkalmazott koncentrációknál ez nem okozta a porfirin protonálódását pufferálás nélkül sem, ami azért nem lett volna kívánatos, mert ez a folyamat gátolta volna a fém-komplex kialakulását. A porfirin ligandum kiindulási állapotában kétszer protonált ( $H_2P^4$ ; 14. ábra), hiszen azt a két protont vizes oldatban leadni nem is képes, amit az első két protonálódási állandójának értéke mutat:  $pK_1 \approx pK_2 \approx 16$  [23], illetve  $p\beta_2 = 32,80 \pm 0,04$  [40]. A harmadik és negyedik protonálódási lépcső sem igazán válik el egymástól, és  $pH \approx 5$  körül be is következik:  $pK_3 = 4,99$ ,  $pK_4 = 4,76$  [41]; ami a fémion koordinációját erősen visszaszorítaná. Fontos volt, hogy még nyomnyi mennyiségű fémion-szennyeződés se kerüljön a vízbe, mivel a porfirin érzékenyen reagált volna rá, ezért kétszeresen desztillált és ioncserélt Millipore Milli-Q vizet használtam. Az ionerősség szabályzására alkalmazott anionok ellenionja minden esetben nátriumion volt, mely viszont nem képes kötődni a porfirin koordinációs üregébe, így

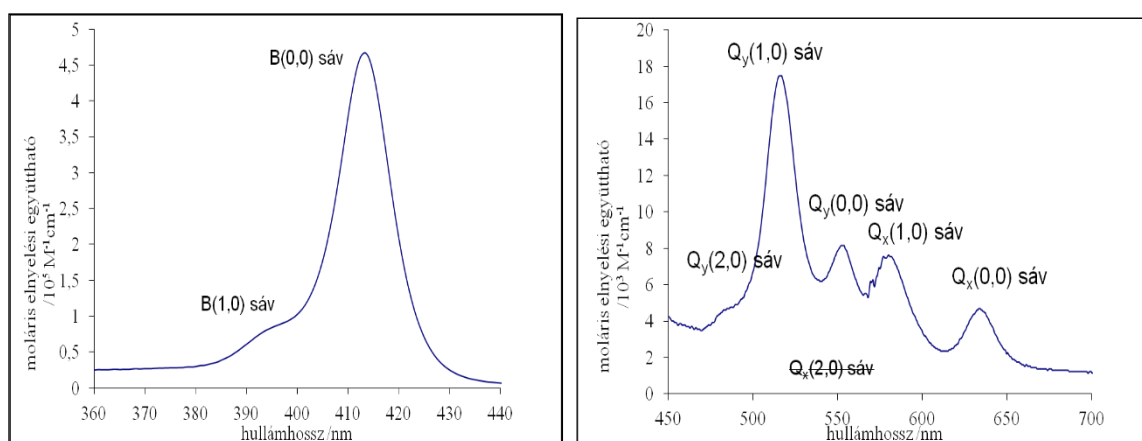
nem zavarta a vizsgálataimat. Ionerősség- és pH-szabályzóként 2,5 M-os ecetsav/nátrium-acetát puffer törzsoldatot használtam, mely 6-os pH-jú, tehát 95 parciális mólszázalékban tartalmaz nátrium-acetátot és a maradékban ecetsavat. Az acetátiont nem elsősorban a pufferáló, hanem erős O-donor sajátsága miatt alkalmaztam: kétfogú ligandum, nehezen disszociál a fémionról, így azon az oldalon, ahol koordinálódik, nem engedi még egy porfirin kapcsolódását, viszont a szemközti oldalon elősegíti a porfirin kötődését. Ezáltal vizsgálhattuk a monoporfirinek képződését [1]. A 0,01 M 6-os pH-jú acetát-puffernek a savkapacitása  $2,9 \times 10^{-3}$  M, a báziskapacitása  $4,5 \times 10^{-4}$  M, míg az 1 M puffernek  $2,9 \times 10^{-1}$  M a sav-, illetve  $4,5 \times 10^{-2}$  M a báziskapacitása. Így ha a fémiont a legnagyobb alkalmazott koncentrációban ( $1,45 \times 10^{-2}$  M) adtam az oldathoz, akkor sem változott meg a pH jelentősen. További ionerősség-szabályzóként 5 M-os nátrium-klorid törzsoldatot alkalmaztam. A kloridionnak kezdetben csak szemlélődő szerepet tulajdonítottunk, mivel a kemény lantanoida fémionok számára gyenge komplexképző, bisz- vagy oligoporfirinek kialakulására ad lehetőséget. A kutatás során azonban kiderült, hogy nagyobb koncentrációban (1 M) axiális ligandumként a fémionhoz koordinálódik, hasonlóan az acetáthoz, és gátolja a biszporfirin-komplex képződését. Ennek tárgyalására bővebben „A monoporfirin-komplex képződése” című fejezetben térek ki. Harmadik ionerősség-szabályzóként pedig nátrium-perklorát 2 M-os oldatát használtam. Ezen vizsgálatok során még puffer hiányában sem csökkentette le a fémion oldatának hozzáadása a pH-t annyira, hogy a porfirin protonálódása számottevően bekövetkezzen, hiszen az látható lett volna a színekben a protonált porfirin 435 nm körüli elnyelési sávjának megjelenéséből. Perkloráttal mellett biszporfirin-komplex kialakulását mindig tapasztaltam. Célzatosan vizsgáltam a porfirin- és a fémion-koncentráció, a hőmérséklet és az ionerősség hatását a komplex képződésre (utóbbival együtt az axiális ligandum koncentrációjának szerepét is). A kemény lantanoida fémionoknak a lágyabb, N-donor ligandumokkal alkotott komplexeinek képződése kemény, O-donoratomot tartalmazó oldószerben - jelen esetben vízben - nagyon lassú folyamat, ezért a kísérleteket 15-63 óráig végeztem 5-85°C-ra termosztálva 10 °C-os lépésközzel.

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

### 2.3. Spektrofotometria és színeképelemzés

A porfirin az egyik legnagyobb moláris elnyelésű vegyület, legintenzívebb elnyelési sávjai  $\pi - \pi^*$  átmenetek. Két fő tartományon vizsgáltam; a Soret-sávokon vagy B-sávokon (350-től 500 nm-ig) és a Q-sávokon (500-től 800 nm-ig) (20. ábra). Az általam alkalmazott anionos porfirin ( $\text{H}_2\text{TSPP}^{4-}$ ) moláris elnyelési együtthatójának maximuma 413 nm-nél  $\epsilon=4,66 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  [43].

A komplexképződést spektrofotometriásan követtem a látható fény tartományában egyfényutas, diódasoros Specord S-600 és S-100 spektrofotométerek segítségével, 1 cm optikai úthosszú küvetében. A titrálószer a fémion oldata volt, illetve az abszorpciós sávok intenzitásának és hullámhosszának változásával követtem a reakciókat.



20. ábra: A porfirin B- és Q-sávjai

A szabadbázisú porfirin két proton felvételére és leadására is képes, mely az elnyelési színeképen is követhető. Az előzőekben már említett protonálódással létrejövő  $\text{H}_4\text{TSPP}^{2-}$  a Soret- sávon (B(0,0)) 435 nm-nél mutat maximumot, míg a két proton leszorulásával a  $\text{TSPP}^{6-}$ -ból és a szamárium(III)ionból létrejövő porfirin-komplex 421 nm körül.

Továbbá a már tárgyalt aggregációra képes  $\text{H}_4\text{TSPP}^{2-}$ -J-aggregátuma 490 nm-nél mutat nagy fényelnyelést, míg ez a H-típusúnál 420 nm-nél jelentkezik [44].

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

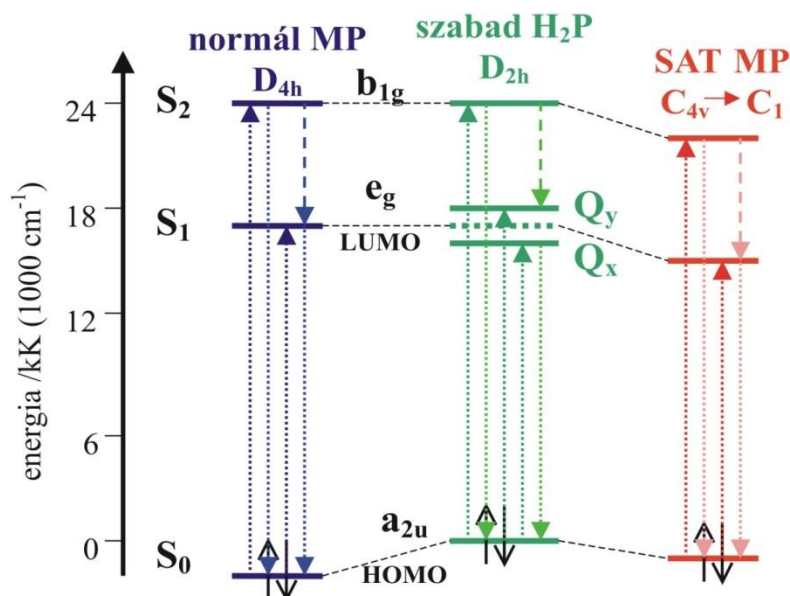
$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon * c * l$$

### 3. egyenlet: A Bouguer-Lambert-Beer törvény

$A$  – abszorbanancia,  $I_0$  – a lámpából kiinduló fény intenzitása,  $I$  – a detektorba beérkező fény intenzitása,  $\varepsilon$  – moláris extinkciós koefficiens vagy elnyelési együttható,  $c$  – koncentráció,  $l$  – fényút hossza

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

A normál porfirin-komplexekben kéeltolódás jelentkezik, mivel a kisméretű fémion a porfirin HOMO pályájához van közelebb, ezzel fed át, energiaszintjét csökkenti (21. ábra). A LUMO pályára nincs hatással. Nagyméretű fémion esetében az atompályák magasabb energiájúak, a porfirin LUMO pályájának energiáját csökkentik, vöröseltolódás tapasztalható. A SAT komplex képződése egyensúlyi folyamat, melynek során a fényelnyelési sávok az említett vöröseltolódás mellett a Q-tartományon össze is olvadnak: négy (öt) csúcsa két (három) sávvá, ugyanis a LUMO pálya degenerálttá válik a négyértékű forgási szimmetria helyreállása következtében [13, 22].



21. ábra: A különböző elektrongerjesztési szintek [22]

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

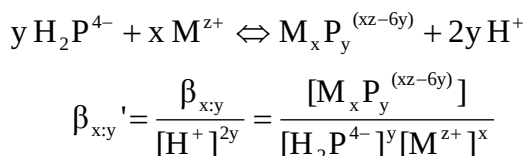
$$A_{\lambda} = l \sum_{j=1}^n \varepsilon_{j\lambda} \beta_j \prod_{i=1}^k [c_i]^{\alpha_{ji}}$$

#### 4. egyenlet: A számított abszorbanca

ahol  $A_{\lambda}$  az adott hullámhosszon mért abszorbanca,  $l$  a fényút hossza,  $\varepsilon_{j\lambda}$  az adott részecske moláris elnyelési együtthatója az adott hullámhosszon,  $\beta_j$  az adott részecske bruttó egyensúlyi állandója,  $[c_i]$  az adott komponens egyensúlyi szabad koncentrációja,  $\alpha_{ji}$  az adott részecskében lévő komponens sztöchiometria indexe

Az oldatban található fényelnyelő részecskék számának meghatározását MRA (Mátrix Rang Analízis) programmal végeztük, mely Gauss-Jordan-eliminációs lépéseket használ ahhoz, hogy kiszámítsa a diagonálban található, nullától különböző értékek számát, azaz a mátrix rangját [45].

A komplexek stabilitási állandója a következő egyensúlyi egyenlet alapján értelmezhető:



#### 5. egyenlet: A komplexképződés egyensúlyi egyenlete

A bonyolultabb egyensúlyban képződő komplexek, például a szamárium-acetát formák stabilitási állandójának meghatározására a Newton-Raphson-féle iteráción alapuló PSEQUAD nevű segédprogramot használtam, melynek beviteli paraméterei között szerepel a mért színeképsorozat, az alkotók koncentrációja és a képződő komplexek összetételét tartalmazó sztöchiometria mátrix [46].

## 2.4. A porfirin-komplexek képződésének kinetikája

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

$$A_{\lambda}^t = l \times \left( \varepsilon_{\lambda, H_2P^{4-}} \times \left( c_{H_2P^{4-}} - \{Sm^{III}P^{3-}\}^t \right) + \varepsilon_{\lambda, Sm^{III}P^{3-}} \times \{Sm^{III}P^{3-}\}^t \right)$$

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

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

$$v = \frac{d\{Sm^{III}P^{3-}\}}{dt} = k_+ \{H_2P^{4-}\}^x \{Sm^{3+}\}^y$$
$$\lg v_0 = \lg k_+ + x \times \lg c_{H_2P^{4-}} + y \times \lg c_{Sm^{3+}}$$

**7. egyenlet:** A reakciósebesség a kezdeti meredekség módszere alapján

Az egyensúly teljes kinetikai leírására egy ZITA nevű kinetikai programot alkalmaztam, mely Gauss-Newton-Marquardt módszerrel numerikus megoldást képes adni szinte bármilyen bonyolultságú problémára [47]. Itt már figyelembe vesszük a visszaalakulást is. A koncentrációkat és a feltételezett mechanizmust megadva (a sztöchiometriai és a rendüségi mátrixon keresztül) a program kiszámolja a sebességi állandókat, valamint a különböző formák koncentrációjának eloszlását.

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

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

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

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

**8. egyenlet:** A Davies-féle egyenlet [48]

ahol  $I$  az ionerősség ( $M$ ),  $z_i$  az ionok töltése,  $\gamma_{\pm}$  a közepes aktivitási tényező 25°C-on vízben

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

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

**9. egyenlet:** A Brönsted-Guggenheim-Scatchard-egyenlet [49]

ahol  $i$  az adott ion sorszáma,  $a_i$  a hidratált ionjának átmérője,  $k$  az ellenionjainak sorszáma,

$D_i$  a Debye-Hückel –term az adott ionra,  $\varepsilon_{(i,k)}$ -k az ionkölcsonhatási együtthatók,  $m$  a molalitás,  $I_m$  az ionerősség molalitásban,  $A$  és  $B$  hőmérsékletfüggő állandók (2. kiegészítő táblázat)

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

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

**10. egyenlet:** Az ionkölcsonhatási együttható számítása [49]

Az általam számolt  $\varepsilon$  értékeket a 3. kiegészítő táblázat tartalmazza.

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

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

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

**11. egyenlet:** A Brönsted-Bjerrum-féle összefüggés [48]

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

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

$$x A + y B \rightleftharpoons z D$$

$$v_+ = \frac{1}{z} \frac{d[D]}{dt} = k_{c+} [A]^x [B]^y \quad v_- = \frac{1}{z} \frac{d[D]}{dt} = k_{c-} [D]^z$$

$$k_{a+} = \frac{k_{c+}}{\left(\frac{\rho(t)}{\rho(25^\circ C)}\right)^{x+y-1}} \frac{\gamma_D}{\gamma_A^x \gamma_B^y} \quad k_{a-} = \frac{k_{c-}}{\left(\frac{\rho(t)}{\rho(25^\circ C)}\right)^{z-1}} \frac{\gamma_D}{\gamma_D^z}$$

$$K_a = \frac{k_{a+}}{k_{a-}} = \frac{K_c}{\left(\frac{\rho(t)}{\rho(25^\circ C)}\right)^{z-(x+y)}} \frac{\gamma_D^z}{\gamma_A^x \gamma_B^y}$$

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

ahol  $A$  és  $B$  kiindulási anyagok,  $D$  a termék,  $x$ ,  $y$  és  $z$  a részrendek,  $k_c$  és  $K_c$  a molaritással,  $k_a$  és  $K_a$  az aktivitással megadott sebességi és stabilitási állandó,  $\gamma$  az aktivitási tényező,  $\rho(t)$  az oldat sűrűsége az adott hőmérsékleten,  $\rho(25^\circ C)$  az oldat sűrűsége  $25^\circ C$ -on

Ezt követően a hőmérséklet hatásából a sebesség-meghatározó lépés aktiválási paramétereit kaphattam meg, melyet korrigálnom kellett az aktivitási koefficiensek értékeivel, ha ezt nem tettem volna meg, az meghamisította volna az aktiválási entrópia nagyságát.

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

**13. egyenlet:** Az Eyring-Polányi egyenlet [48]

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

Valamint vizsgáltam az egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggését:

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

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

A másodfajú fémionok komplexképződésével való összehasonlítást a 15. egyenlet segítségével végeztem, az izokinetikus viszonyok vizsgálatával. Ehhez a különböző fémionokkal, illetve eltérő ionerősség-szabályzókat tartalmazó közegben zajló reakciók aktiválási paramétereit kell ábrázolni egymás függvényében. Ha a reakcióik hasonló mechanizmussal mennek végbe, akkor a  $\Delta H^\ddagger$  vs.  $\Delta S^\ddagger$  görbe egy egyenes, melynek meredeksége  $\beta$ , egy abszolút hőmérséklet dimenziójú adatként úgy értelmezhető, hogy ezen a hőmérsékleten a különböző anyagok izokinetikus viszonyban lévő reakciói azonos sebességgel játszódnának le az  $\alpha$  tengelymetszetnek megfelelő értékű, aktiválási szabadentalpiával. A  $\beta$  nagyságától függően két határesetet különböztethetünk meg: ha  $\beta=0$ , akkor izoentalpiás, tehát entrópiakontrollált; ha  $1/\beta \rightarrow 0$ , akkor izoentrópius, vagyis entalpiakontrollált a sebesség-meghatározó lépés [50].

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

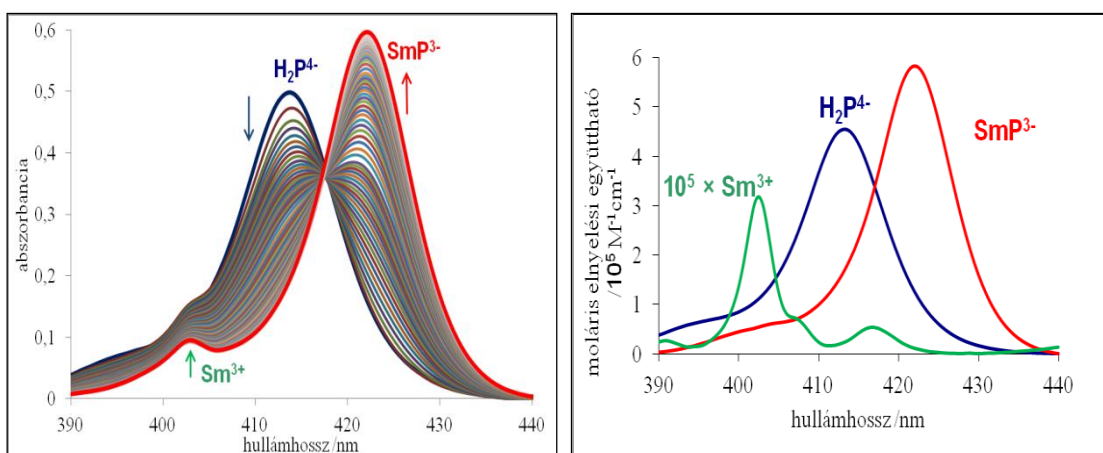
$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger = (\beta - T) \Delta S^\ddagger + \alpha$$

**15. egyenlet:** Az izokinetikusság vizsgálata [48, 50]

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

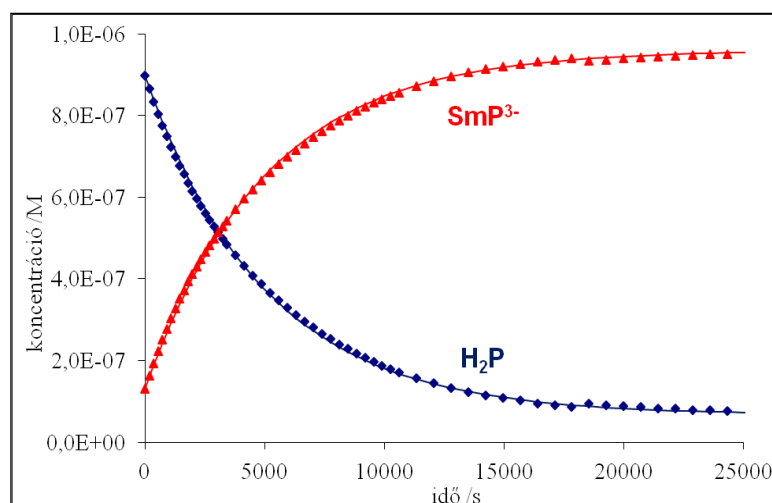
### 3. A monoporfirin-komplex képződése

A samárium(III)-monoporfirin-komplex kialakulását acetátiós közegben tudtam vizsgálni, mivel a fémionhoz kötődő acetátion gátolta még egy porfirin koordinálódását, hiszen erős O-donor, kétfogú ligandumként nem disszociál a fémionról [1]. A Soret-sávon a színek vörösbe tolódtak, a Q-sávok kezdtek összeolvadni, a kezdeti négy (öt) csúcs kettő (három) csúccsá, tehát egyértelműen látszott, hogy SAT komplex képződött (22. ábra).



**22. ábra:** A samárium(III)-monoporfirin képződésének követése a B(0,0)-sávon és a meghatározott moláris elnyelési színek az 4. kiegészítő táblázat 3. sorának adatai alapján

A ZITA segédprogram futtatása során az illesztés csaknem tökéletes lett a mérési pontokra (23. ábra): jól látható, hogy a szabad porfirin eltűnésével arányosan képződött a monoporfirin-komplex.



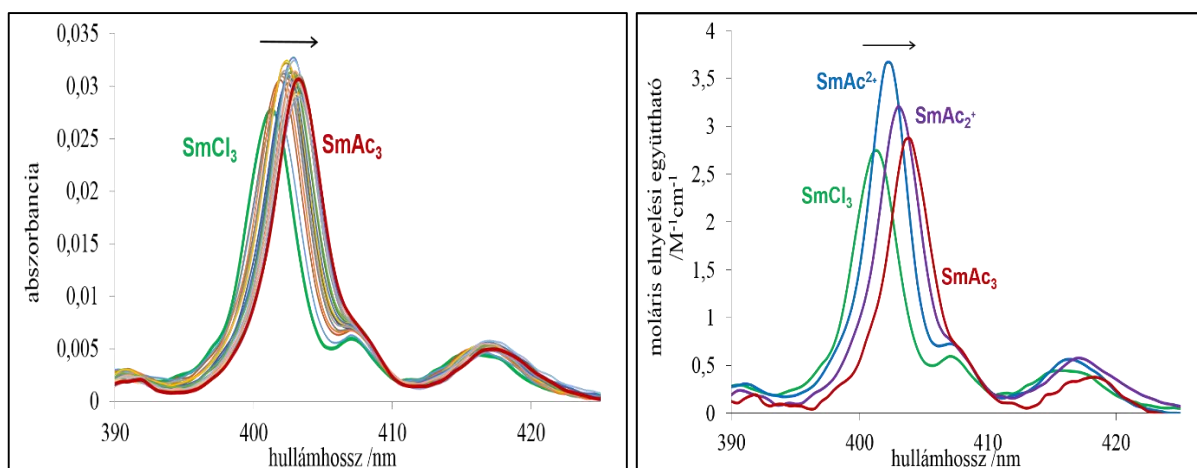
**23. ábra:** A monoporfirin-komplex képződésének mért (jelölők) és ZITÁ-val számolt (folytonos vonal) koncentrációeloszlása az 4. kiegészítő táblázat 3. sorának adatai alapján

A mérések során azt tapasztaltam, hogy a  $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  elnyelési színeképének maximuma eltolódott az acetátion koncentrációjának növelésével (24. ábra). Ezért kis koncentráció-lépésközü titrálási sort készítettem állandó fémion-koncentráció mellett, és a PSEQUAD program segítségével meghatároztam a különböző acetátó-formák stabilitási állandóját (1. táblázat) és egyedi moláris elnyelési színeképét (24. ábra). Előbbieket összevetve az irodalmi értékekkel eltérések mutatkoztak. Az irodalomban szereplő adatokat indirekt módon határozták meg; a szabad acetát- és szamárium-formák koncentrációit mérték kinhidron elektróddal [51], míg én a különböző szamáriumacetát-formák elnyelésén keresztül számítottam ki a stabilitási állandók értékeit (1. táblázat).

|                                | <b>irodalmi érték [51]</b> | <b>PSEQUAD</b> |
|--------------------------------|----------------------------|----------------|
| <b><math>\lg\beta_1</math></b> | 2,01                       | 1,73           |
| <b><math>\lg\beta_2</math></b> | 3,26                       | 2,73           |
| <b><math>\lg\beta_3</math></b> | 3,85                       | 2,60           |

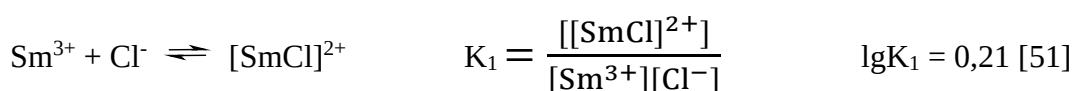
**1. táblázat:** A különböző szamárium-acetátformák stabilitási állandói ( $I=1\text{M}$ )

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



**24. ábra:** A samárium(III) színekének vörösbe tolódása és a különböző samárium-acetátformák moláris elnyelési színepe  $1,0 \times 10^{-2}$  M állandó fémion- és 0-0,8 M változó acetát-koncentrációnál, állandó  $I = 1$  M ionerősség mellett

A kutatási munkám elején kloridos közegben több porfirint tartalmazó komplex kialakulását vártuk, hisz a kloridion nem erősen koordinálódó ligandum, csak szemlélődő szerepet tulajdonítottunk neki. Ezzel ellentétben 1 M kloridion-koncentráció mellett nem ez volt megfigyelhető; az acetátos közegbelihez hasonló színekpet kaptam, döntően monoporfirin-komplex keletkezett, tehát a kloro-ligandum axiálisan a fémionon maradt, nem disszociált le. Mivel a kloridion gyengén kötődő ligandum, a szakirodalomban is csak a monokloro-samárium(III) forma stabilitási állandójára található adat, ezért én is csak ezzel számoltam. A  $\text{Sm}^{3+}$  ion 0,62 M kloridion-koncentráció mellett fele-fele arányban van jelen szabadon és  $[\text{SmCl}]^{2+}$  formában.



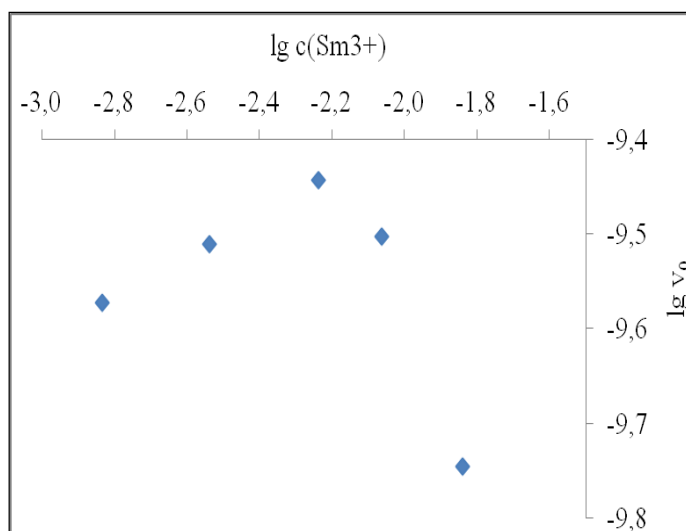
**16. egyenlet:** A monokloro-samárium(III) képződési állandója

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

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

### 3.1. A fémion koncentrációjának változtatása

Ezen kinetikai vizsgálatokat 65°C-on termosztálva végeztem állandó porfirin-koncentráció mellett, a kiértékeléseket pedig először a kezdeti meredekség módszerével. A moláris színképek ismeretében Solver segítségével megkaptam a koncentráció eloszlásának időbeni változását. Majd a kapott kezdeti sebességek logaritmusát ábrázolva a bemérési fémion-koncentrációk logaritmusának függvényében, a várttal ellentétben, nem egy egyenesre illeszkedő pontokat kaptam, melynek a meredekségből megkaptam volna a reakció rendűségét a fémionra nézve, hanem az értékek eloszlásszerű görbét rajzoltak ki (25. ábra). Mivel csak a fémion-koncentráció változott, minden más körülményt állandó értéken tartottam, a kísérleti tapasztalat arra utalt, hogy a porfirinbe épülni képes szamárium(III)-forma részaránya az összfémmion-koncentráció növelésével csak egy ideig emelkedik. Ez csak úgy képzelhető el, hogy oligomerizáció játszódik le, mely folyamat az inzercióra képes monomer szamárium(III) parciais mólszázalékát csökkenti. Ezen görbének kezdeti szakaszán a meredekség pozitív tört, végső szakaszán pedig negatív tört 1 M acetát-koncentráció mellett. Szentgyörgyi Csanád hallgatótársam munkája során szintén tört rend adódott neodímium(III)-ra nézve; acetátos közegben egyharmad körüli érték, mivel ő csak az alacsonyabb fémion-koncentrációtartományban vizsgálódott [39].



**25. ábra:** A fémion-koncentráció logaritmusának ábrázolása a kezdeti sebesség logaritmusának függvényében eloszlásszerű görbéhez vezet 1 M acetát-koncentráció mellett a

4. kiegészítő táblázat 4-9. sorai alapján

Ezek alapján arra lehet következtetni, hogy a samáriumion az oldatban oligomer formában van jelen, ami jellemző a lantanoida(III)-ionokra. Ebben az összetett egységben az összekötő hidak szerepét valószínűleg az acetátionok töltik be hasonlóan a szakirodalomból ismert lantán(III)-klorid vizes oldatában is kimért  $[(H_2O)_7La^{III}Cl_2La^{III}(H_2O)_7]Cl_4$ , [di-μ-kloro-bisz{heptaakva-lantán(III)}]-(tetra)klorid dimerben a hídhelyzetű kloridokhoz [42]. Ezt a feladatot a fémion kisebb hidrolízise következtében jelenlévő hidroxidionok is elláthatják.

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

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

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

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

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

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

Ahol  $\varphi_{2a+z}$  a „ $2a+z$ ” fokú oligomer,  $\varphi_a$  az „ $a$ ” fokú oligomer számárium(III) parciális móltörtje

A porfirin-komplex képződésének sebessége fémion-kontrollált, ellentétben a kutatócsoportunkban már vizsgált másodfajú fémionok inzerciójával, mely reakciókat ligandum-kontrolláltnak találták [22] az Eigen-Wilkins-féle mechanizmusnak megfelelően, ciklikus ligandum esetén [24]. Ez abból adódik, hogy a lantanoida(III)-ionok Pearson-féle keménységüknek köszönhetően stabil akvakomplexekeket, illetve oligomereket is képeznek, melyekben a lágyabb N-donor porfirin-ligandum koordinációjának számára a kötőhelyeken az O-donor ligandumok cseréje lassú. Tehát kinetikai kontroll lép fel, és csak termodinamikai kontroll alatt lehet eltolni az összetett egyensúlyi rendszert a porfirin-komplex képződésének irányába a négyfogú ligandum erős kelát hatásából kifolyólag.

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

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

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

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

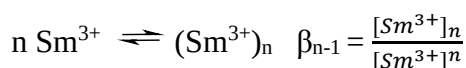
$$\alpha(\text{oligomerizáció}) = 1 + \sum_{i=1}^{z-1} (i+1) \times \beta_i (\text{oligomerizáció}) \times [\text{Sm}^{3+}]^i$$

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

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

Ábrázolva a bemérési fémion-koncentráció függvényében a mért és a számolt samárium(III)-monomer látszólagos sebességi állandóit ( $k'_{1+}$ ), utóbbi értékei nem illeszkednek tökéletesen a számolt adatokra (26. ábra). Ennek oka, hogy a monomer samárium(III) móltörtje tetramert feltételezve sem tudott ebben a bemérési fémion-koncentrációtartományban annyira részére csökkenni, mint amennyire a mért  $k'_{1+}$  esése megkívánná. A tetramer leírásához negyedfokú egyenletet kellett Excel-ben megoldanom, melynek analitikus formulája ugyebár ismeretes, ám a pentamer feltételezésével adódó ötödfokú egyenletre már csak speciális esetekben alkalmazható megoldóképlet. A ZITA kinetikai program megfelelő felhasználásával a későbbiekben magasabb fokszámú oligomerek is feltételezhetővé válhatnak.

A számolást a következő séma alapján végeztem:



$$c_{\text{Sm}^{3+}} = [\text{Sm}^{3+}] + 2\beta_1[\text{Sm}^{3+}]^2 + 3\beta_2[\text{Sm}^{3+}]^3 + 4\beta_3[\text{Sm}^{3+}]^4$$

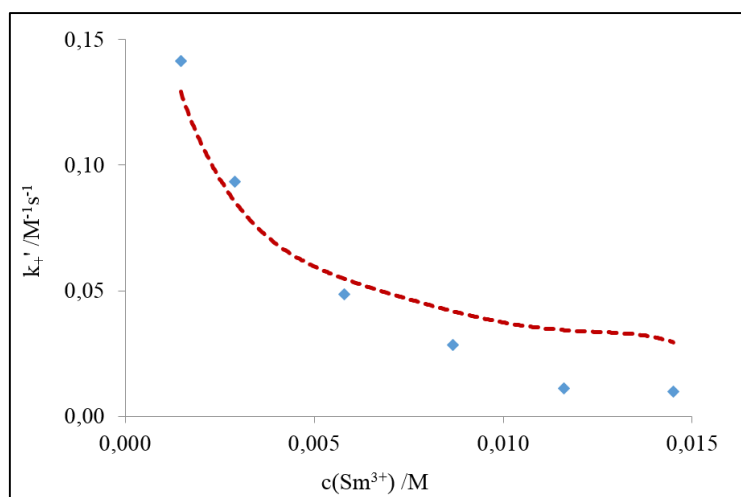
$$\phi_0(\text{oligomerizációs}) = \frac{[\text{Sm}^{3+}]}{c_{\text{Sm}^{3+}}} = \frac{1}{\alpha} = \frac{1}{1 + 2\beta_1[\text{Sm}^{3+}] + 3\beta_2[\text{Sm}^{3+}]^2 + 4\beta_3[\text{Sm}^{3+}]^3},$$

$$\text{így } [\text{Sm}^{3+}] = \phi_0(\text{oligomerizációs}) c_{\text{Sm}^{3+}}$$



$$v_{+,0} = k_+ \phi_0(\text{oligomerizációs}) c_{\text{Sm}^{3+}} c_{\text{H}_2\text{P}^{4-}} = k_+' c_{\text{Sm}^{3+}} c_{\text{H}_2\text{P}^{4-}}$$

**21. egyenlet:** Az oligomerizáció értelmezése, a monomer Sm(III)-koncentráció számítása  
ahol  $\phi_0(\text{oligomerizációs})$  a monomer Sm(III) móltörtje,  $c_{\text{Sm}^{3+}}$  a bemérési fémion-koncentráció



**26. ábra:** A mért és a számolt látszólagos sebességi állandók a bemérési szamárium(III) koncentrációjának függvényében (kék jelölővel a mért, piros szaggatott vonallal a számolt előbbi értékei) a 4. kiegészítő táblázat 4-9. sorainak alapján

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

| 1 M Ac <sup>-</sup>                                   |                       |                                                    |                      |
|-------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------|----------------------|
| sebességi állandók                                    |                       | lépcsőzetes stabilitási állandók / M <sup>-1</sup> |                      |
| <b>k<sub>1+</sub> / M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup></b>  | 5,11×10 <sup>-1</sup> | K <sub>1</sub>                                     | 3,31×10 <sup>3</sup> |
| <b>k<sub>1-</sub> / s<sup>-1</sup></b>                | 1,54×10 <sup>-4</sup> |                                                    |                      |
| <b>k<sub>01+</sub> / M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup></b> | 6,72×10 <sup>-4</sup> | K <sub>01</sub>                                    | 1,61×10 <sup>3</sup> |
| <b>k<sub>01-</sub> / s<sup>-1</sup></b>               | 4,17×10 <sup>-7</sup> |                                                    |                      |
| <b>k<sub>02+</sub> / M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup></b> | 9,48×10 <sup>-4</sup> | K <sub>02</sub>                                    | 1,54×10 <sup>3</sup> |
| <b>k<sub>02-</sub> / s<sup>-1</sup></b>               | 6,18×10 <sup>-7</sup> |                                                    |                      |
| <b>k<sub>03+</sub> / M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup></b> | 2,08×10 <sup>-4</sup> | K <sub>03</sub>                                    | 1,46×10 <sup>3</sup> |
| <b>k<sub>03-</sub> / s<sup>-1</sup></b>               | 1,42×10 <sup>-7</sup> |                                                    |                      |

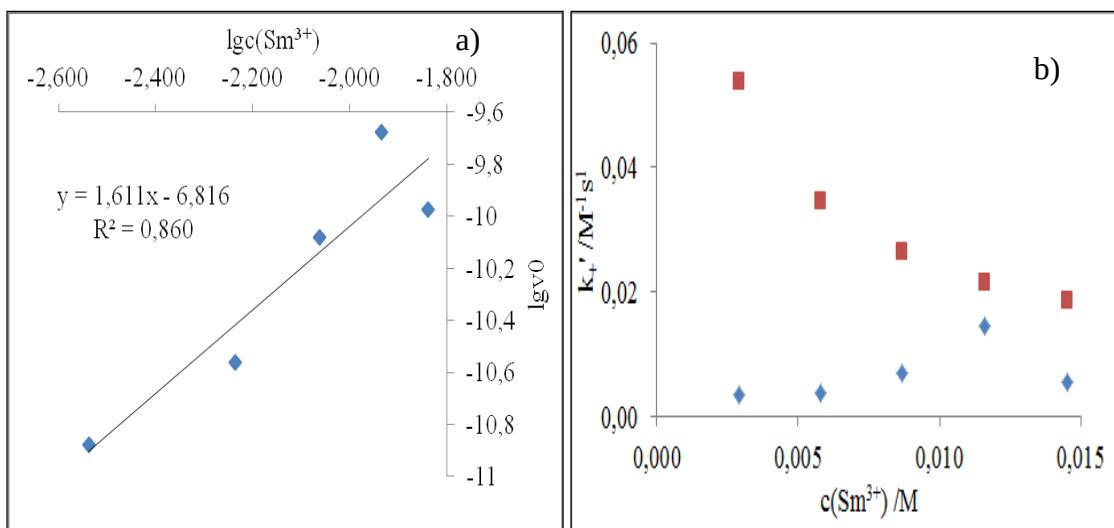
**2. táblázat:** A ZITA alapján számolt sebességi és stabilitási állandók acetátos közegben  
*k<sub>oi</sub>* az oligomerizációs sebességi állandó, *K<sub>oi</sub>* az oligomerizációs lépcsőzetes stabilitási állandó  
és  $K_{oi} = 1/K_{d(i+1)}$

Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy mivel a monomer formában maradó szamárium(III) koncentrációja két nagyságrenddel nagyobb (10<sup>-4</sup> M), mint a bemérési porfiriné, a porfirinbe

épülés nem csökkenti annyira a monomer mennyiségét, hogy az az oligomerizációs egyensúlyt jelentősen megváltoztatná. Összehasonlításképpen a Szentgyörgyi Csanád munkájában kapott eredmények ettől eltérnek, a lépcsőzetes stabilitási állandók  $10^4 \text{ M}^{-1}$  nagyságrendűek, a monomer neodímium(III)ionra vonatkozóé pedig  $10^5 \text{ M}^{-1}$  nagyságú érték [39]. Tehát nála már jóval kisebb fémion-koncentráció is elegendő volt a mérhető sebességű komplexképződéshez, és emiatt a kisebb bemérési Nd(III)-koncentráció miatt a porfirinbe épült monomer fémion mennyiségének pótlására az oligomereknek disszociálni kellett 0,01 M tervezett ionerősség mellett. Ugyanakkor fontos megjegyezni, hogy én nagyobb és állandó ionerősség mellett dolgoztam, tehát ez is okozhatja ezt a különbséget.

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

Kloridos közegben állandó 1 M klorid-koncentráció mellett a folyamat átlagrendje a kezdeti meredekség módszerrel számolva 1,6 körüli érték lett (27. ábra a) része). Ha viszont figyelembe vesszük az akvakomplexnek és a monokloro-samárium(III)-nak az egymástól független oligomerizációját, akkor a 27. ábra b) részén látható csökkenést kellene tapasztalnunk. Ez azt sugallja, hogy a kétféle forma oligomerizációja a kisebb koncentrációknál egymást felerősítve csökkenti az oldatban a porfirinbe épülni képes monomerek részarányát, ami további vizsgálatokat igényel még.



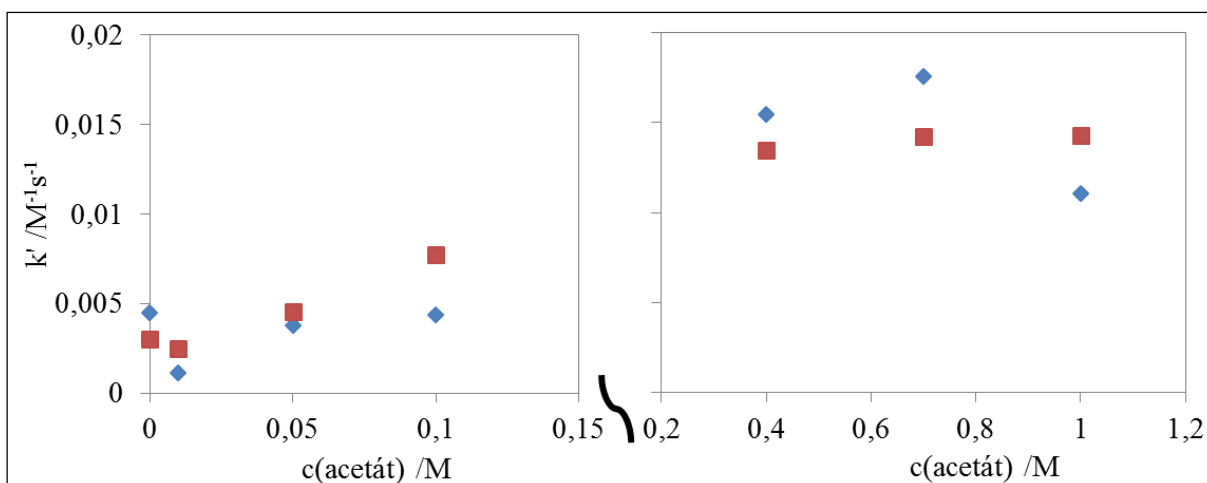
**27. ábra:** A fémion rendűségének meghatározása a kezdeti meredekség módszerével 1 M klorid-koncentráció mellett az 5. kiegészítő táblázat 6-11. sorai alapján (a), valamint a látszólagos sebességi állandók kék jelölővel a mért, és pirossal a számolt értékei (b)

### 3.2. Az ionerősség-szabályzó ionok koncentrációjának hatása

Állandó fémion- és porfirin-koncentráció mellett a kezdeti csökkenés után az acetátion mennyiségének növelésével együtt járt az ionerősség növekedése is. Állandó szamárium(III)-koncentráció ( $1,16 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) mellett változtatva az acetátionét (a 0,01–1 M tartományban) a reakciósebesség a tisztán perklorátos közegbeliéhez képest az első pontban csökkent, majd folyamatosan nőtt. Ennek okáról pontosabb képet akartam kapni, hisz a pozitív töltésű fémion és a negatív porfirin reakciójában az ionerősség növekedésével a sebességnek csökkennie kellett volna, mivel az ionok között ható elektrosztatikus vonzóerő nem lesz annyira domináns. Azonban az acetát-koncentráció emelésével nem csak az ionerősséget növeltem, hanem a 3., „A monoporfirin-komplex képződése” fejezet bevezetőjében tárgyalt egyensúlyi vizsgálatoknak megfelelően a fémionhoz koordinálódó acetátionok átlagos koordinációs számát is. Ezért ennek a két hatásnak az elkülönített vizsgálata céljából a nem koordinálódó perklorátion segítségével az ionerősséget állandóra, 1 M-re állítottam be, és változtattam az acetátion koncentrációját (28. ábra). Az acetát koncentrációjának növelésével először a reakciósebesség kismértékű csökkenését, majd jelentős növekedését tapasztaltuk, a diacetátó-szamárium(III)-forma részarányával arányosan, majd ismét csökkenést (a ZITA futtatásából hasonló eredményeket kaptam). Vagyis a diacetátó-forma épül be a leggyorsabban, vélhetően a 8-as koordinációs számú, kocka (CU-8) szimmetria kialakulása miatt, mely koordinációs

poliéder előnyös, hisz ez valósul meg a porfirin üregében is. A harmadik acetát koordinációja viszont már sztérikusán gátolhatja a porfirinbe épülést, mivel abból a maradék két vízligandumon kívül egyik, kétfoggal kötődő acetátnak is disszociálnia kell.

Az irodalomban is számoltak be olyanról, hogy axiális ligandumok koordinációja gyorsítja az inzerciót, viszont ott elektronikus effektussal, a transz-hatással érveltek, mely alapján a fémion ellentétes oldalán az oldószerligandumok cseréje gyorsulna [17, 22]. A  $\text{Cd}^{2+}$  ion esetében a kisebb ionátmérő miatt a fémion lassan épül be a porfirinbe (TSPP estén). Lúgos közegben ( $\text{pH} \geq 8$ ) a hidroxidion koordinációja 2300-szeresére gyorsítja a makrociklusba épülést, a második  $\text{OH}^-$  pedig 13-szorosára [22]. Továbbá egy hidroxid axiális kötődése 53-szorosára növeli a cink(II)ion és TSPP ligandum reakciójának sebességet, míg egy ammóniaé pedig 10-szeresére [52]. Ennek a kérdéskörnek a megválaszolására további vizsgálatokat végeztem különböző axiális ligandumokkal.



**28. ábra:** A mért (késsel) és a számolt (pirossal) sebességi állandó növekedése az acetátió koncentrációjának emelkedésével 1 M ionerősség mellett, a 4. kiegészítő táblázat 8. és 10-14. sorainak és a 8. kiegészítő táblázat 5. sorának adatai alapján

A mért sebességi állandót a következő egyenlet alapján számoltam ki:

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

**22. egyenlet:** A sebességi állandó és a különböző szamárium-acetát formák parciális móltörtje ( $\Phi$ ) közötti összefüggés

Az axiális ligandum gyorsító hatását vizsgálva meghatároztam a különböző acetátoszamárium(III) komplexformáknak a porfirinbe épülési sebességi állandóját. Az első ligandum koordinációja blokkol. Ezért is tapasztaltam azt, hogy az első mérési pont kisebb értéket vesz fel, mint a tisztán perklorátos közegbelié, hiszen ott még csak a monoacetátoszamárium(III) forma képződik a kis acetát-koncentráció miatt. A második acetát koordinációja 5,9-szeresére gyorsítja a komplexálódást, amelyhez hozzájárul az aktivitási koefficiensek nagysága, ugyanis ez a töltés csökkenésével növekszik. Valamint itt következik be a már említett szerkezeti változás; a 9-es koordinációs szám 8-asra csökken. Ebbe a szerkezetbe épül be a harmadik acetát is, és az így kialakuló triacetátokomplex 3,9-szer gyorsabban épül be a porfirin koordinációs üregébe, mint az akvakomplex (3. táblázat).

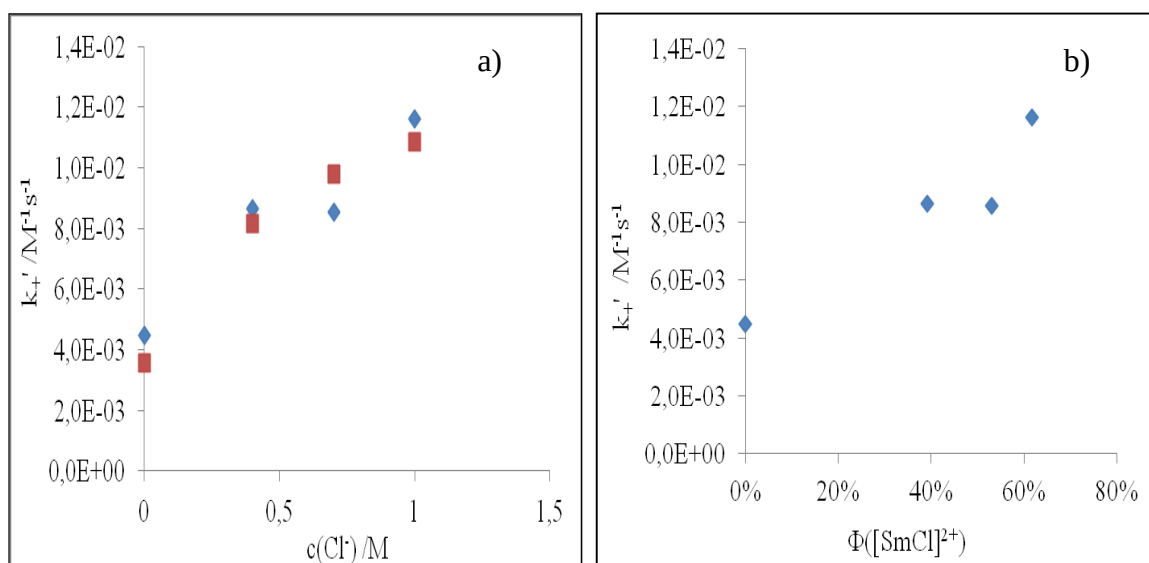
|                                                         |                       |              |
|---------------------------------------------------------|-----------------------|--------------|
| $k_+ (\text{Sm}^{3+}) / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$     | $2,99 \times 10^{-3}$ | gyorsítás    |
| $k_+ ([\text{SmAc}]^{2+}) / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ | 0,00                  | $\times 0$   |
| $k_+ ([\text{SmAc}_2]^+) / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$  | $1,77 \times 10^{-2}$ | $\times 5,9$ |
| $k_+ ([\text{SmAc}_3]) / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$    | $1,15 \times 10^{-2}$ | $\times 3,9$ |

**3. táblázat:** A különböző acetátoszamárium(III) komplexformák porfirinbe épülésének sebességi állandója

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

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

Kloridos közegben a klorid koncentrációjának változtatásával szintén az ionerősség hatását szerettem volna vizsgálni. A reakció sebessége nőtt a klorid-koncentráció növelésével (29. ábra a) része). Azonban itt sem csupán az ionerősség változott, hanem a monokloro-szamárium(III)-forma mennyisége is az oldatban (29. ábra b) része). Ebben a komplexben a kloro-ligandum a mindhárom négyzetlapján centrált trigonális prizma (TPRS-9) egyik négyzetlapja feletti helyet elfoglalva a fémion ellentétes oldalán transz-hatása révén gyorsítja a vízigandumok cseréjét, ezzel elősegítve a N-donor porfirin koordinációját. A forma részarányának növekedése okozta a gyorsulást, hiszen ha csak az ionerősség növekedne, akkor lassulnia kellett volna a folyamatnak.



**29. ábra:** A mért (kékkel) és a számolt (pirossal) sebességi állandó növekedése a kloridion koncentrációjának és egyben a monokloro-szamárium(III)-forma részarányának növekedésével (perkloráttal állandó, 1 M ionerősségre, szabályozott közegben), a 5. kiegészítő táblázat 10. és 14-15. és a 8. kiegészítő táblázat 5. sora alapján

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

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

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

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

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

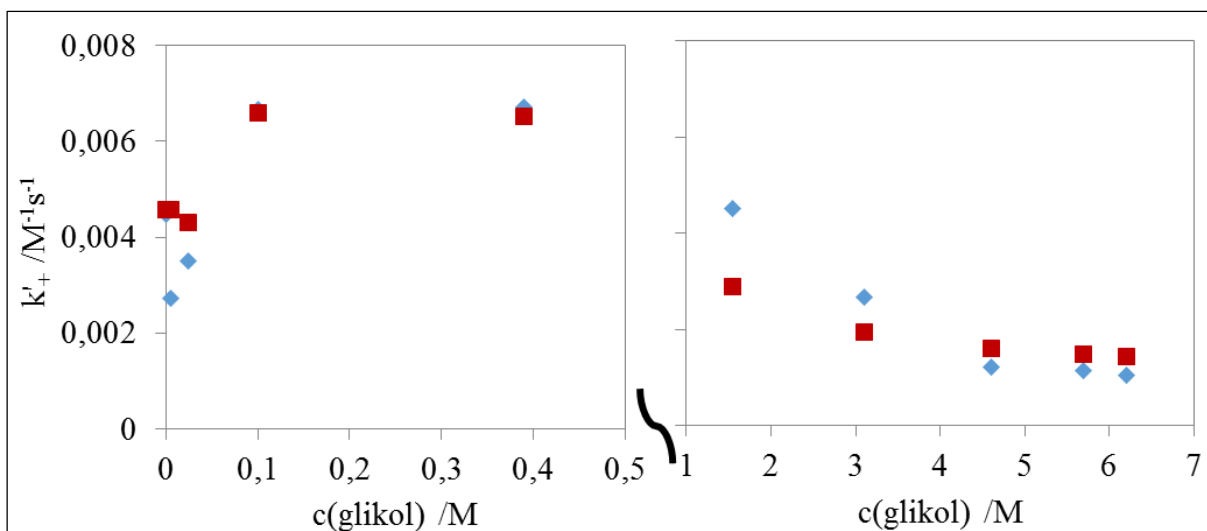
$$k'_+(\text{Sm}^{3+}) = k_+(\text{Sm}^{3+}) / \alpha_{\text{oligomerizáció}} = k_+(\text{Sm}^{3+}) \times \Phi_{0(\text{oligomerizáció})}$$

**23. egyenlet:** A látszólagos sebességi állandó kapcsolata az oligomerizációs folyamatokkal

Tisztán az ionerősség vizsgálatára a kloridion 1 M koncentrációban nem volt alkalmas, ezért ezen vizsgálatokat csak kis klorid-koncentráció mellett végeztem el, melyre a 4.2. Az ionerősség-szabályzó ionok koncentrációjának hatása című fejezetben térnék ki.

### 3.3. Nem-ionos molekulák (alkoholok) koordinációjának hatása

Szerettem volna vizsgálni külön csak az axiálisan koordinálódó ligandum transz-hatását, így semleges molekulát kellett választani. Erre azért volt szükség, mivel a kiértékelések során azt tapasztaltam, hogy az aktivitási koefficiensek értékeinek nagysága, ezáltal pedig a számolt sebességi állandók is függenek a részecskék töltésétől. Erre alkalmas ligandum az etilénlikol, O-donor, két foggal is tud kapcsolódni a fémionhoz, forrponjtja pedig 195-198 °C, tehát ez nem okozott gondot a 65 °C-ra termosztált mérések elvégzése során. Titrálási sort készítettem, perkloráttal szabályzott állandó ionerősség (1 M) és fémion-koncentráció mellett  $1,16 \times 10^{-2}$  M) változtattam az etilénlikol koncentrációját 0,006 – 6,20 M között (7. kiegészítő táblázat 1-11. sorai). Az oldatokat 2 napig 65 °C-on tartottam, hogy beálljon a szamárium(III)-etilénlikol egyensúly. Ezután vettem fel a minták abszorpciós spektrumát, melyen vöröseltolódás látható az 1,2-etándiol koncentrációjának növekedésével. Majd ezen oldatokhoz adtam a porfirint ( $1,1 \times 10^{-6}$  M), és végeztem kinetikai méréseket, melyek során monoporfirin-komplex képződött. Ábrázolva az etilénlikol-koncentráció függvényében a látszólagos sebességi állandót egy eloszlásszerű görbét kaptam (30. ábra). A diol koncentrációjának növelésével a tisztán perklorátos közegbeliéhez képest az első pontnál csökken, majd nő a látszólagos sebességi állandó is, a glikol transz-hatása révén gyorsíthatja a porfirinbe épülést. Viszont nagyobb koncentrációnál már inkább lassítja azt. A ZITA futtatása során ezzel megegyező eredményeket kaptam.

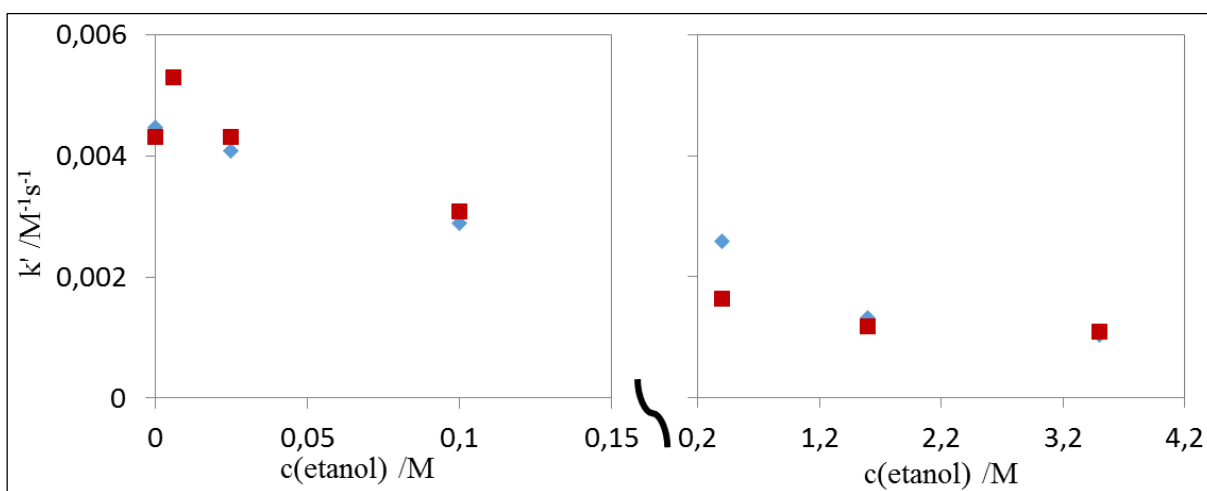


**30. ábra:** A mért (kékkel) és a számolt (pirossal) látszólagos sebességi állandók a glikol koncentrációjának függvényében 65°C-on perkloráttal szabályzott 1 M ionerősség mellett a 7. kiegészítő táblázat 1-11. és a 8. kiegészítő táblázat 5. sorai alapján

Itt is vizsgáltam az axiális ligandum gyorsító hatását, ahogyan azt az ionerősség-szabályzó ionok esetében is tettem. Meghatároztam a különböző szamárium(III)-glikol formáknak a porfirinbe épülési sebességi állandóját (30. ábra és 5. táblázat). Az első ligandum koordinációja blokkolja a fémion porfirinbe épülését (hasonlóan az acetátióhoz), a másodiké 3,3-szorosára gyorsítja a komplexálódást az akvakomplexhez képest, a harmadik ligandum kapcsolódása pedig szintén lassítja a folyamatot. Utóbbi összhangban van azzal, miért lassul egy idő után a komplexképződés a glikol koncentrációjának növekedtével a nagyobb diol mennyiségnél jelenlévő triglikol-szamárium(III) már lassabban épül be, feltehetően sztérikus gátlás miatt. Hasonlóan az acetátióhoz, a második ligandum koordinálódása következtében a koordinációs szám váltása történhet 9-ről 8-ra, mely utóbbi a porfirinbe épülés szempontjából megfelelő, hiszen kocka lesz a végleges elrendeződés is, ezért nőhet itt is a sebesség. Az acetátió esetében azért gyorsíthat jobban a második ligandum, mert ott a töltés csökkenéséből kifolyólag az aktivitási koefficiens nagymértékben hozzájárul ehhez, míg a semleges diol esetében ez nem áll fenn.

Hasonló kísérletsort hajtottam végre abszolút etil-alkohollal, mely egy foggal képes koordinálódni a fémionhoz. Forráspontja 79 °C, így itt sem jelentett problémát a magas (65°C) hőmérséklet. Az etanol koncentrációját 0,006-tól 3,50 M-ig változtattam (a 7. kiegészítő táblázat 12-18. sorai), a fémionét állandó,  $1,16 \times 10^{-2}$  M értéken tartottam, az ionerősséget (1M) NaClO<sub>4</sub>-tal szabályoztam. Ellentétben a glikolos mérésekkel a színképen nem jelentkezett vöröselölődés 2 nap elteltével sem (hasonlóan a szintén egy foggal

koordinálódó kloridionhoz). Majd itt is porfirint ( $1,1 \times 10^{-6}$  M) adtam az oldatokhoz, és követtem a monoporfirin-komplex kialakulását 15 órán keresztül. Az alkohol-koncentráció vs. látszólagos sebességi állandó diagramon (31. ábra) látható, hogy kis mennyiségű etanol hozzáadásának hatására gyorsul a komplexképződés, majd nagyobb alkohol-koncentrációnál már lassul. A ZITÁ-val számolt értékek hasonló tendenciát mutatnak (7. kiegészítő táblázat 1-18. sorai). Ez arra utalhat, hogy az etanol csak egy foggal képes kapcsolódni a szamárium(III)ionhoz, ellentétben az etilénlikollal, így a transz-hatás során egyértelműen definiált az alkohollal szemközti pozíció, míg két fog esetén ez nem teljesen egy adott helyzetre irányul.



**31. ábra:** A mért (kékkel) és a számolt (pirossal) látszólagos sebességi állandók az etanol koncentrációjának függvényében 65°C-on perkloráttal szabályzott 1 M ionerősség mellett a 7. kiegészítő táblázat 1-18. és a 8. kiegészítő táblázat 5. sorai alapján

Etanol jelenlétében az első ligandum koordinációja transz-hatása révén gyorsítja a szemközti vízmolekulák cseréjét, és 2,9-szeresére növeli a sebességet (hasonlóság a szintén egyfogú kloridionhoz), a második pedig 1,1-szeresére. A harmadik alkohol-molekula pedig ebben az esetben is, mint a glikolnál, lassítja a porfirin-komplex képződését (5. táblázat), valószínűleg szterikusan, az etil-csoportok jelenléte miatt.

|                                                     | acetát                | glikol                | etanol                | klorid                |
|-----------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $k'_{+}(\text{Sm}^{3+})/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ | $2,99 \times 10^{-3}$ | $4,57 \times 10^{-3}$ | $4,32 \times 10^{-3}$ | $3,55 \times 10^{-3}$ |
| $k'_{+}(\text{SmL}_1)/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$   | 0,00                  | $1,97 \times 10^{-4}$ | $1,27 \times 10^{-2}$ | $1,54 \times 10^{-2}$ |
| $k'_{+}(\text{SmL}_2)/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$   | $1,77 \times 10^{-2}$ | $1,51 \times 10^{-2}$ | $4,66 \times 10^{-3}$ |                       |
| $k'_{+}(\text{SmL}_3)/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$   | $1,15 \times 10^{-2}$ | $8,76 \times 10^{-4}$ | $1,00 \times 10^{-3}$ |                       |
| $K(\text{SmL}_1)/\text{M}^{-1}$                     | 53,5                  | 424,3                 | 412,9                 | 1,62                  |
| $K(\text{SmL}_2)/\text{M}^{-1}$                     | 10,1                  | 47,0                  | 290,1                 |                       |
| $K(\text{SmL}_3)/\text{M}^{-1}$                     | 0,73                  | 4,0                   | 13,7                  |                       |

**5. táblázat:** A Solverrel számolt látszólagos sebességi és képződési állandók különböző axiális ligandumok esetén

Az alkoholok esetében feltételezhetjük, hogy az OH-csoportról a proton nem disszociál, erre utal az, hogy az etanol és a víz Fawcett-savasságának értéke közel van egymáshoz, melyek 37,2 és 48. Minél kisebb ez az érték, a vegyület annál erősebb bázis (például a hexametil-foszforamidé 19,2) [53]. Tehát annak ellenére, hogy nagyok ezen szám adatok, a víz is képes koordinálódni a protonja leadása nélkül, így akkor erre az etanol is hajlamos. Sajnos az etilén-glikolra nem találtam ilyen értéket, de az egyértékű alkoholok példája alapján [53] elfogadtam ezen megfontolásokat is a diolra.

Ezután megnéztem az aktivitási koefficiensek nagyságának hatását, melynek értéke nagyban függ a jelenlevő részecskék töltésétől. A glikol és az etanol aktivitási tényezők értékei ugyanazok, hiszen töltésváltozásról nem beszélhetünk, valamint a molekulaméret esetében elfogadtam az acetátiónt, ez első közelítésben mindkét alkoholra jó lehet. Kiszámoltam az aktivitási koefficiensek növekedésének mértékét az akvakomplexhez képest, majd ezzel elosztottam a különböző formák sebességi állandóinak az akvakomplexhez viszonyított változását. Így kaptam meg a 6. táblázatban látható, tényleges axiális hatást, mely már független a kialakuló komplex töltésétől, de még mindig összevontan tartalmazza a lehetséges elektronikus és szterikus hatásokat.

|                                               | acetát | glikol | etanol | klorid |
|-----------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| $\gamma(\text{SmL}_1)/\gamma(\text{Sm}^{3+})$ | 37     | 4,5    | 4,5    | 29     |
| $\gamma(\text{SmL}_2)/\gamma(\text{Sm}^{3+})$ | 108    | 8,8    | 8,8    |        |
| $\gamma(\text{SmL}_3)/\gamma(\text{Sm}^{3+})$ | 136    | 8,0    | 8,0    |        |
| $k'_{+}(\text{SmL}_1)/k'_{+}(\text{Sm}^{3+})$ | 0      | 0,4    | 2,9    | 4,3    |
| $k'_{+}(\text{SmL}_2)/k'_{+}(\text{Sm}^{3+})$ | 5,9    | 3,3    | 1,1    |        |
| $k'_{+}(\text{SmL}_3)/k'_{+}(\text{Sm}^{3+})$ | 3,9    | 0,2    | 0,23   |        |
| axiális h. ( $\text{SmL}_1$ )                 | 0      | 0,01   | 0,65   | 0,15   |
| axiális h. ( $\text{SmL}_2$ )                 | 0,05   | 0,38   | 0,12   |        |
| axiális h. ( $\text{SmL}_3$ )                 | 0,03   | 0,02   | 0,03   |        |

**6. táblázat:** Az aktivitási koefficiensek ( $\gamma$ ) és a látszólagos sebességi állandók változása az akvakomplexhez képest, valamint a ligandumok tényleges axiális hatása

Tehát a kétfogú koordináció esetén az első ligandum kötődése során nem beszélhetünk transz-hatásról, mely elektronikus tényezőként a fémion ellentétes oldalán a vízcserét gyorsítani, hiszen lassítja a porfirin-komplex kialakulását. A második ligandum kapcsolódása során fellépő koordinációs szám váltása 9-ről 8-ra növeli a beépülés sebességét, valamint az acetátion esetén a töltésváltozásból adódó aktivitási koefficiens-módosulás is. A harmadik ligandum hatásában különbség van a két molekula között: a triacetáto-szamárium(III) forma gyorsabban, míg a triglikol-szamárium(III) lassabban épül be az akvakomplexhez képest; viszont az aktivitási koefficienssel már korrigált, tényleges axiális hatás már mindkettőnél azonos lassulást mutat, amit a harmadik ligandum szterikus gátlása okoz; és ezt a feltételezést alátámasztja az etanol hasonló értéke is.

Az első egyfogú ligandum kötődése növeli a beépülés sebességét, de az aktivitási koefficiensek emelkedésénél kisebb mértékben, tehát itt sem beszélhetünk gyorsító transz-hatásról, szemben a szakirodalomban általánosan elfogadott magyarázattal. A második etanol koordinációja még növeli a sebességet az akvakomplexhez képest, bár az aktivitás változásához mérten még kisebb arányban. Ez kloridion esetén nem vizsgálható annak Pearson-féle értelemben vett lágyabb sajátsága miatt. Ezért is tervezzük további axiális ligandumok vizsgálatát, elsők között a kétszeresen negatív töltésűek közül az oxalátion bevonását a kutatásba.

### 3.4. Az axiális ligandum gyorsító hatásának és a fémion oligomerizációjának együttes vizsgálata

Ezek után szerettem volna együtt vizsgálni a szamárium(III)ion oligomerizációjának és az acetátió axiális gyorsításának hatását. A kísérleteket 65 °C-on végeztem, 15 órán keresztül, 1 M ionerősség mellett, melyet perklorátióval állítottam be. Állandó, ötféle fémion-koncentráció ( $2,9 \times 10^{-3}$  –  $1,16 \times 10^{-2}$  M) mellett változtattam az acetátió koncentrációját. Ezek után szerettem volna együtt vizsgálni a szamárium(III)ion oligomerizációjának és az acetátió axiális gyorsításának hatását, pontosabban a különböző acetáto-szamárium(III) komplexformák oligomerizációs hajlamát. A kísérleteket 65 °C-on végeztem, 15 órán keresztül, 1 M ionerősség mellett, melyet perklorátióval állítottam be. Állandó, ötféle fémion-koncentráció ( $2,9 \times 10^{-3}$  –  $1,16 \times 10^{-2}$  M) mellett változtattam az acetátió koncentrációját szintén öt értéket alkalmazva (0, 0,01, 0,1, 0,4, 1 M), melyek esetén különböző számú acetátot tartalmazó komplexforma a domináns (4. kiegészítő táblázat 8., 10., 12., 13. és 19-30., valamint a 9. kiegészítő táblázat 1-5. sorai). Minden acetáto-szamárium(III) komplexformához számoltam Solver segítségével a porfirinbe épülés sebességi állandóját, valamint az oligomerizációs egyensúlyi állandóját az előző fejezetben tárgyaltakhoz hasonlóan, csak a két hatást együtt próbáltam figyelembe venni, vagyis hogy az adott acetáto-szamárium(III) komplexforma monomerjének a valódi porfirinbe épülési sebességi állandóját kaphassam végre meg, amelyek a 7. táblázatban láthatóak. A látszólagos sebességi állandó az alábbiak alapján értelmezhető.

$$k''_+ = \sum_{x=0}^3 \Phi [Sm(Ac)_x]^{3-x} \times k_+ \times \Phi_0 [Sm(Ac)_x]^{3-x}$$

**24. egyenlet:** A kétszeresen látszólagos sebességi állandó kifejezése az axiális koordináció szerinti és az oligomerizáció szerinti móltörttel

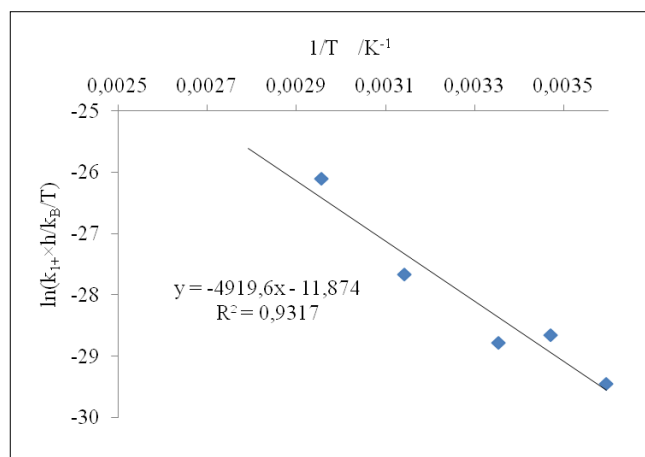
|               | $k_+ / M^{-1}s^{-1}$  | $k_+/k_+(Sm^{3+})$    | $lg\beta_{04} / M^{-3}$ |
|---------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|
| $Sm^{3+}$     | $3,80 \times 10^{-1}$ |                       | 10,68                   |
| $[SmAc]^{2+}$ | $1,55 \times 10^{-2}$ | $4,08 \times 10^{-2}$ | 10,43                   |
| $[SmAc_2]^+$  | $1,63 \times 10^{-1}$ | $4,30 \times 10^{-1}$ | 9,98                    |
| $[SmAc_3]$    | $5,86 \times 10^{-1}$ | 1,54                  | 9,67                    |

**7. táblázat:** A Solverrel számolt porfirinbe épülési tényleges sebességi állandók, azok aránya az akvakomplexéhez képest, valamint a bruttó oligomerizációs (tetramereket feltételezve) egyensúlyi állandók az egyes acetáto-szamárium(III)-formákra

Látható, hogy a bruttó oligomerizációs stabilitási állandó értékei egyre kisebbek lesznek (tetramereket feltételezve már elég jól leírható a változás; ez a számolási feladat pedig még Excel-ben megoldható, hiszen a negyedfokú egyenletnek még létezik megoldóképlete), tehát a koordinált acetátok számának növekedésével csökken az oligomerizációs hajlam, vagyis nem az acetátok töltik be a hídligandum szerepét. Az első ligandum koordinációja lassítja a porfirin-komplex képződését, ez összhangban van az eddig tapasztaltakkal, mint ahogy az is, hogy a harmadik acetát gyorsítja a beépülési sebességet. Viszont ellentétben az előző két fejezetben említettekkel, a diacetáto-szamárium(III) is nehezebben alakítana a porfirinnel komplexet. Ez egyrészt jelenheti azt, hogy az azokban a fejezetekben kapott látszólagos érték viszonyát valóban az oligomerizációs különbségek torzították csak. Másrészt sugallhatják azt – ha mégis elfogadjuk az előzőekben kifejtett koordinációs kémiai megfontolásokat –, hogy a Solver nem számolja teljesen megfelelően az állandókat. Ezért mindenképp szükséges ezen eredmények pontosítása (s már folyamatban van) a ZITA programmal, mely futtatása igencsak nehézkesnek bizonyul a feladat összetettsége miatt.

### **3.5. A hőmérséklet változtatása**

Acetátos és kloridos közegben is vizsgáltam a hőmérséklet hatását a reakciósebességre állandó fémion-, porfirin- és acetát- vagy klorid-koncentráció mellett. A méréseket 5 és 65 °C között végeztem. A molaritás értékeket 25 °C-ra számoltam, így szükséges volt az oldatok molalitásának kiszámítása is, mely a hőmérséklet emelésével nem változik. Meghatároztam az aktivitásokkal számolt sebességi állandót a 12. egyenlet segítségével. Az aktivitási koefficiens kiszámításához a Brönsted-Guggenheim-Scatchard-egyenletet alkalmaztam (9. egyenlet). Az ehhez használt Debye-Hückel hőmérsékletfüggő állandókat, a molalítások kiszámolásához vett sűrűségeket és a kölcsönhatási tényezők számszerű adatait az 1., 2. és 3. kiegészítő táblázatok tartalmazzák. A szabad porfirin eltűnéséből a kezdeti meredekség módszerrel meghatározott látszólagos sebességi állandók és az Eyring-Polányi-féle egyenlet segítségével (13. egyenlet) becsültem a sebességmeghatározó lépésnek az aktiválási entalpia- és entrópiaváltozását, előbbiből a reaktánsok szerkezeti torzulásának mértékére, utóbbiból a sebességmeghatározó lépés típusára következtethetünk. Az  $\ln(k \times h/k_B/T)$  értékét ábrázolva az  $1/T$  függvényében, az egyenes meredeksége megadja az aktiválási entalpiaváltozást, az  $y$  tengelyen lévő metszéspontja pedig az aktiválási entrópiaváltozást.



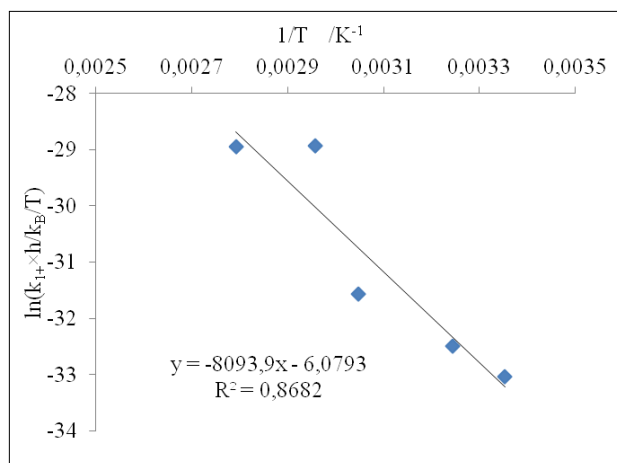
**32. ábra:** Az aktiválási entalpia- és entrópiaváltozás kiszámítása acetátionos közegben az Eyring-Polányi egyenlet segítségével a ZITA által számolt sebességi állandókkal, a 4. kiegészítő táblázat 8., 15-18. sorainak alapján acetátos közegben

Acetátos közegben a  $\Delta H^\#$  értéke  $41 \text{ kJ mol}^{-1}$ -nak adódott, melynek mértéke arra utal, hogy az alkotók szerkezeti változása jelentős, tehát a porfirinváz torzulása is szerepel a sebesség-meghatározó lépések kombinációjában. A  $\Delta S^\#$  értéke a transzmissziós együttható egységnyi nagysága ( $\kappa=1$ ) esetén  $-99 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $\kappa=0,5$  esetén  $-93 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ . Látható, hogy a transzmissziós együttható nem befolyásolja számottevően az aktiválási entrópiát. A negatív érték mutatja, hogy a komplexálódás asszociatív módon megy végbe. Ezek az értékek előjelüket és nagyságrendjüket tekintve hasonlóak a másodfajú fémionok ugyanezen anionos porfirinbe történő épülésének aktiválási entalpia- és entrópiaváltozásához (44. ábra) [22], amelyeknél a fémionok monomerként vannak jelen az oldatban. Tehát ez azt sugallja, hogy acetátos közegben a samárium(III)ionoknak valóban a monomerje kell épül be

A ZITA futtatásából kapott eredményekből szintén látható, hogy a hőmérséklet emelésével a látszólagos stabilitási állandó nőtt (4. kiegészítő táblázat 8., 15-18. sora). A van't Hoff-egyenlet (14. egyenlet) alapján a szabadentalpia-változásnak egyre negatívabbnak, tehát az entrópia-változásnak pedig pozitívnak kell lennie. Az entrópia valóban nő, hiszen a porfirin négyfogú ligandumként koordinálódva több egy- (víz, ill. klorid) vagy kétfogú (acetát) ligandumot szorít ki a fémion koordinációs övezetéből (továbbá a két pirrol-proton is disszociál), így növeli a rendezetlenséget a rendszerben. Az  $\ln K'$  értékét az  $1/T$  függvényében ábrázolva a meredekségből a  $\Delta H$   $1,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ , a tengelymetszetből számolva a  $\Delta S$  pedig  $115 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$  lett. Bár ezen értékek bizonytalanok az eredmények nagyobb szórása miatt.

Kloridos közegben (33. ábra) az aktiválási entalpiaváltozás ( $\Delta H^\#$ ) értéke  $67 \text{ kJ mol}^{-1}$ -nak adódott, tehát a porfirin-váz torzulása a sebesség-meghatározó lépésben nagy. Ez több mint

másfélszer nagyobb lett, mint acetátos közegben, mely arra utal, hogy a szamárium(III)ion kiindulási formájának nagyobb változást kell szenvednie, mint acetátos közegben, összhangban azzal a feltételezésünkkel, hogy az 1 M-os acetát-koncentráció mellett döntően jelenlévő di- és triacetáto komplexekben a koordinációs már 8-asra változott, míg a monokloro-ban még 9-es maradt. Az aktiválási entrópiaváltozás csökkenése pedig szintén ezt erősíti meg:  $\kappa=1$  esetén  $-51 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $\kappa=0,5$  esetén  $-45 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ . A transzmissziós tényezőtől adódó entrópiakülönbség szintén nem számottevő abból a közelítésből, hogy az aktiválási entrópiaváltozás negatív érték, tehát a komplexálódás szintén asszociatív mechanizmussal megy végbe. És talán azért kevésbé negatív, mint az acetátra kapott érték, mert a kiindulási 9-es koordinációs számú komplexből már az asszociáció létrejöttéhez is kell oldószer-molekulának disszociálnia.



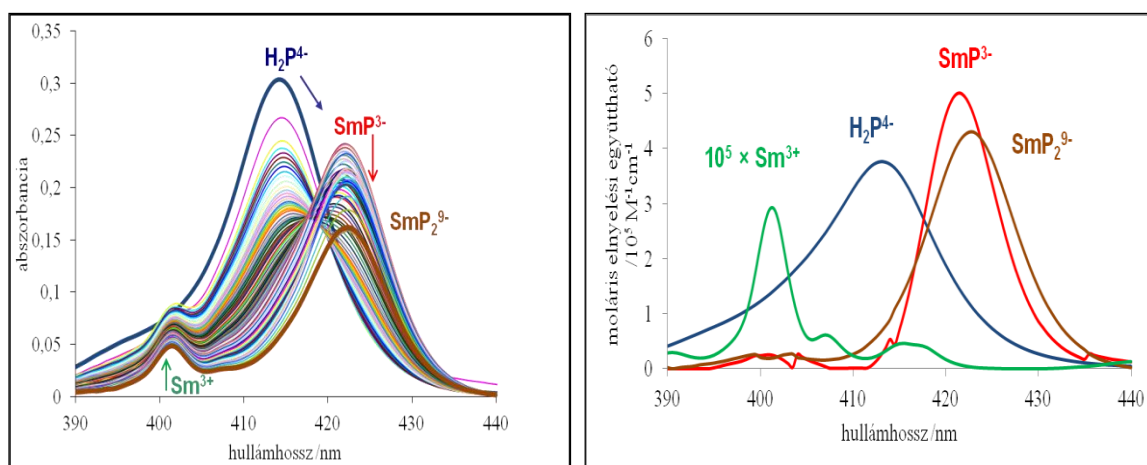
**33. ábra:** Az aktiválási entalpia- és entrópiaváltozás kiszámítása kloridos közegben az Eyring-Polányi egyenlet segítségével a ZITA-val kapott sebességi állandókkal, a 6. kiegészítő táblázat 10. és 16-19. sorainak alapján

Kloridos közegben az egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggéséről viszont nem kaphattam egyértelmű képet, mert alacsonyabb hőmérsékleten a hosszabb reakcióidő ellenére sem volt nagymértékű a komplexképződés.

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

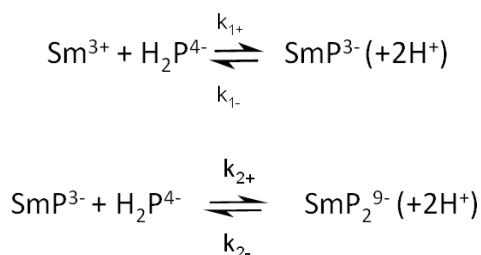
## 4. A biszporfirin-komplex képződése

Viszonylag kis klorid-koncentráció (0,01 és 0,1 M) és a nem koordinálódó perklorátion mellett a színekben egyértelműen látszott, hogy többporfirines rendszerrel van dolgunk, hisz az abszorbancia maximuma körülbelül a felére csökkent a kiindulási szabad porfirinéhez (34. ábra), illetve az acetátos közegben képződő monoporfirin-komplexéhez képest (22. ábra), mely biszporfirin-komplex kialakulását sugallja. Ezzel összhangban az elnyelési maximumok is vörösbe tolódtak.

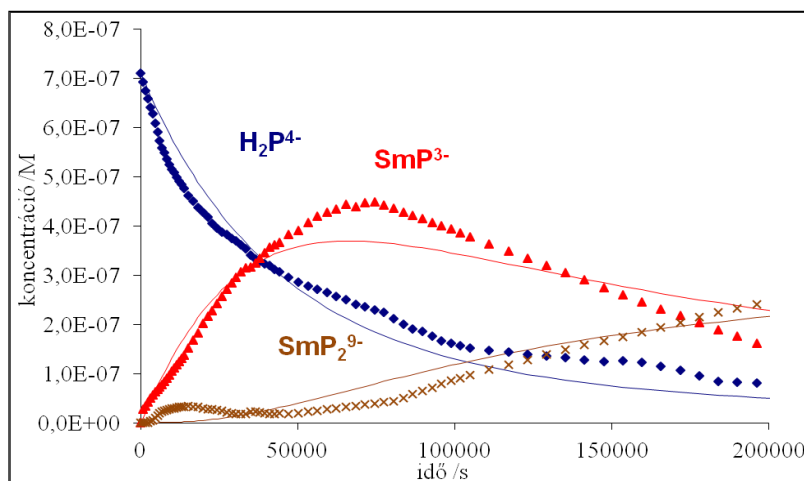


**34. ábra:** A biszporfirin-komplex színekének B(0,0) sávja és a moláris elnyelési színeképek,  $1,16 \times 10^{-2}$  M fémion- és  $7,10 \times 10^{-7}$  M porfirin-koncentráció mellett

A ZITA futtatása során a 25. egyenlet reakciósémáját vettem alapul, a kapott koncentrációeloszlást a 35. ábra mutatja.



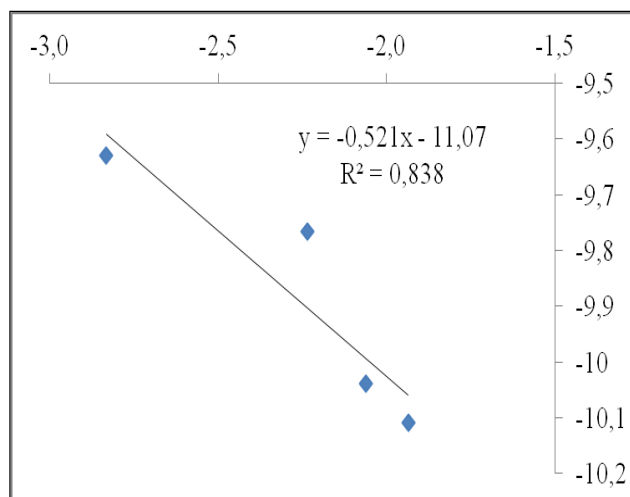
**25. egyenlet:** A mono- és biszporfirin-komplex képződésének egyensúlyi reakciója



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

#### 4.1. A fémion koncentrációjának változtatása

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



**36. ábra:** A kezdeti meredekség módszerével kapott negatív tört rend a fémionra nézve 1 M perklorát mellett a 8. kiegészítő táblázat 1. és 3-5. sorai alapján

A tényleges oka az lehet, hogy már a legkisebb fémion-koncentráció mellett is kisebb a porfirinbe épülni képes monomer szamárium(III) részaránya az oligomerekhez képest, ami abból következik, hogy a lépcsőzetes stabilitási állandók értéke nagyobb az acetátos közegbelinél. A ZITÁ-val kapott konszekutív stabilitási állandó értékeket a 8. táblázat mutatja.

| 1 M ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>      |                       |                                  |                    |
|----------------------------------------|-----------------------|----------------------------------|--------------------|
| sebességi állandók                     |                       | lépcsőzetes stabilitási állandók |                    |
| $k_{1+} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$  | $2,60 \times 10^{-1}$ | $K_1 / \text{M}^{-1}$            | $1,37 \times 10^2$ |
| $k_{1-} / \text{s}^{-1}$               | $1,9 \times 10^{-3}$  |                                  |                    |
| $k_{2+} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$  | $1,35 \times 10^3$    | $K_{1:2} / \text{M}^{-1}$        | $1,51 \times 10^7$ |
| $k_{2-} / \text{s}^{-1}$               | $8,92 \times 10^{-5}$ |                                  |                    |
| $k_{o1+} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ | $7,40 \times 10^{-4}$ | $K_{o1} / \text{M}^{-1}$         | $3,71 \times 10^3$ |
| $k_{o1-} / \text{s}^{-1}$              | $1,99 \times 10^{-7}$ |                                  |                    |
| $k_{o2+} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ | $6,11 \times 10^{-5}$ | $K_{o2} / \text{M}^{-1}$         | $3,54 \times 10^3$ |
| $k_{o2-} / \text{s}^{-1}$              | $1,73 \times 10^{-8}$ |                                  |                    |
| $k_{o3+} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ | $6,92 \times 10$      | $K_{o3} / \text{M}^{-1}$         | $3,37 \times 10^3$ |
| $k_{o3-} / \text{s}^{-1}$              | $2,05 \times 10^{-2}$ |                                  |                    |

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

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

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

Tehát ezen értékekből látszik, hogy a perklorátos közegben az oligomerek lépcsőzetes stabilitási állandói több mint kétszer nagyobbak az acetátos közegbelieknél. Ez arra utal, hogy a döntően di- és triacetáto-szamárium(III) monomeregységek közötti hídkötések gyengébbek, mint a perklorátos közegben jelenlévő nonaakva- vagy legfeljebb monohidroxo-oktaakva komplexek közöttiek. A triacetáto monomeregységek közötti híd-kapcsolat kialakításához az acetátokkal szembeni, transzpozícióban lévő vizeknek (vagy hidroxidnak) kell a hídligandum szerepét ellátni, de az acetátok ezeknek a transzhelyzetű ligandumoknak a cseréjét kissé azért gyorsíthatják; ez lehet az oka annak, hogy a híd-kötés is könnyebben felszakad, vagyis az oligomerizációs hajlamuk, a stabilitási állandójuk kisebb.

Továbbá látszik, hogy a monomer szamárium(III)-nak a porfirinbe épülési sebességi állandója perklorátos közegben majdnem fele akkora, mint acetátos közegben. Ez ellentmondásnak tűnhet azzal, amikor magában az axiális ligandumoknak a gyorsító hatását vizsgáltam (3.2 Az ionerősség-szabályzó ionok koncentrációjának hatása című fejezet): majdnem hatszoros a második, és négyszeres gyorsulás a harmadik axiális koordinációra hatására. Ez az

ellentmondás azért látszólagos, mert abban az esetben az eredő folyamatot láttuk, de most már arra a következtetésre juthatunk, hogy az axiális ligandum nem is annyira a porfirinbe épülést gyorsítja (csak kétszeresére), hanem az oligomerizációt csökkenti jobban, amit az acetátos vizsgálatokból számszerűen meg is kaptunk (3.2. fejezet). Ennek aminek köszönhetően több fémion marad monomer formában, illetve valószínűleg az oligomerekből is gyorsabban szabadul fel a dinamikus egyensúlyban, hogy aztán akár a porfirinhez is koordinálódhasson. 0,01 M klorid-koncentrációnál hasonló jelenséget tapasztaltam, mint a perklorátiónnál. Negatív tört rend adódna, ha csak az eloszlási görbe lefutó ágát vennénk figyelembe. A látszólagos sebességi állandó, és a lépcsőzetes stabilitási állandók értékeit a 9. táblázat táblázat mutatja be:

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

**9. táblázat:** A sebességi és a lépcsőzetes stabilitási állandók kloridos közegben ahol a  $k_{i+}$ ,  $k_{i-}$ ,  $K_1$  és  $K_{1:2}$  a mono- és a biszporfirin-komplexre vonatkozó sebességi és stabilitási állandó;  $k_{0i+}$ ,  $k_{0i-}$  és  $K_{0i}$  a szamárium(III)-oligomerek sebességi és stabilitási állandói

A kloridos és a perklorátos stabilitási állandók közti kis különbség értékében részben az ionerősség eltéréséből, részben a kis klorid-koncentrációból adódik, hiszen a már említettek alapján kis parciális mólszázalékban (1,8 %), de a monokloro-szamárium(III) is jelen van a rendszerben. Ha a folyamatban csak az ionerősség lenne a meghatározó, akkor az

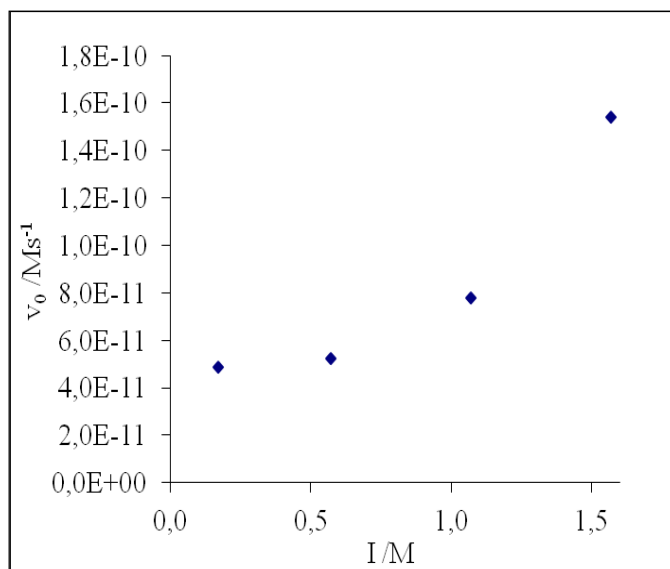
oligomerizációs hajlamnak az azonos töltésű monomeregységek között az ionerősség növekedtével erősödnie kellene. Ezzel ellentétben a változás, mely arra utal, hogy ennek a kis klorid-koncentrációnak is jelentős szerepe van, ami egyezik az irodalomban ismert jelenséggel, amely szerint kloro-hidak alakulnak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

#### **4.2. Az ionerősség-szabályzó ionok koncentrációjának hatása**

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

Tisztán perklorátos közegben a reakciósebesség viszont nőtt a perklorátió koncentrációjának, tehát egyben az ionerősségnek a növelésével (37. ábra). Ez az ellentétes tendencia azzal magyarázható, hogy a perklorátió mellett már a biszporfirin képződése válik meghatározóvá, melynek során két azonos töltésű részecske lép reakcióba ( $\text{SmP}^{3-}$  és  $\text{H}_2\text{P}^{4-}$ , 25. egyenlet), és ezt az ionerősség növelése gyorsítja, mivel kisebb lesz a taszítóerő az anionok között. A perklorátió koordinációjával jelen esetben nem kell számolni, mivel még 1,5 M perklorát-koncentrációnál is biszporfirin-komplex képződött – szemben a kloridos közegű vizsgálatokkal. Tehát még ezen tartományban sem jelentős a monoperkloráto-forma részaránya az akvakomplexhez képest. Kis kloridion-koncentrációk mellett azért nem ezt tapasztaltam, mert ott a monoporfirin kialakulása felelős döntően a szabad porfirin mennyiségének csökkenéséért, hiszen a kis részarányban jelenlévő monokloro-szamárium(III) 4,3-szer gyorsabban épül be a makrociklus koordinációs üregébe, mint a kloridmentes akvakomplex –  $k_{1+}$  nagyobb,  $k_{2+}$  kisebb a kloridos közegben, mint a perklorátosban, ahogy a

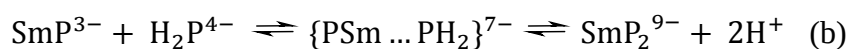
8. táblázat és 9. táblázat is mutatja –, továbbá abból biszporfirin nem is tud addig képződni, míg a kloridion ki nem lép az axiális pozícióból.



**37. ábra:** A reakciósebesség növekedése a perkloráttal szabályozott ionerősség (0,1-1,5 M) növelésével a 8. kiegészítő táblázat 5. és 7-9. sorainak alapján

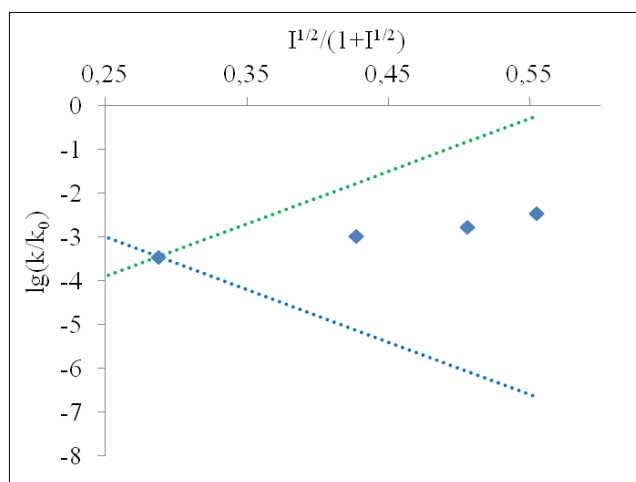
A ZITA alapján számolt stabilitási állandók is megerősítik, hogy az ionerősség növelése a monoporfirin-komplex képződését lassítja, melyben az ellentétes töltésű részecskék kölcsönhatása játszik szerepet; a biszporfirin képződését pedig gyorsítja az azonos töltésű ionok között fellépő taszítóerő csökkentésével. Ezzel együtt a samárium(III)ionon maradó klorid is hozzájárul a lépcsőzetes stabilitási állandó csökkenéséhez a perklorátos közegbeliéhez képest (8. táblázat és 9. táblázat).

A Brönsted-Guggenheim-Scatchard (9. egyenlet) és a Brönsted-Bjerrum-féle (11. egyenlet) összefüggésekkel számolva meghatároztam a Brönsted-Bjerrum egyenes Q meredekségének értékét. Ez a monoporfirin képződésére -12-nek (26. egyenlet a) része), a biszporfirinéra pedig +12-nek (26. egyenlet b) része) adódott, ugyanis az aktivált komplex töltése a két folyamatra különböző:



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

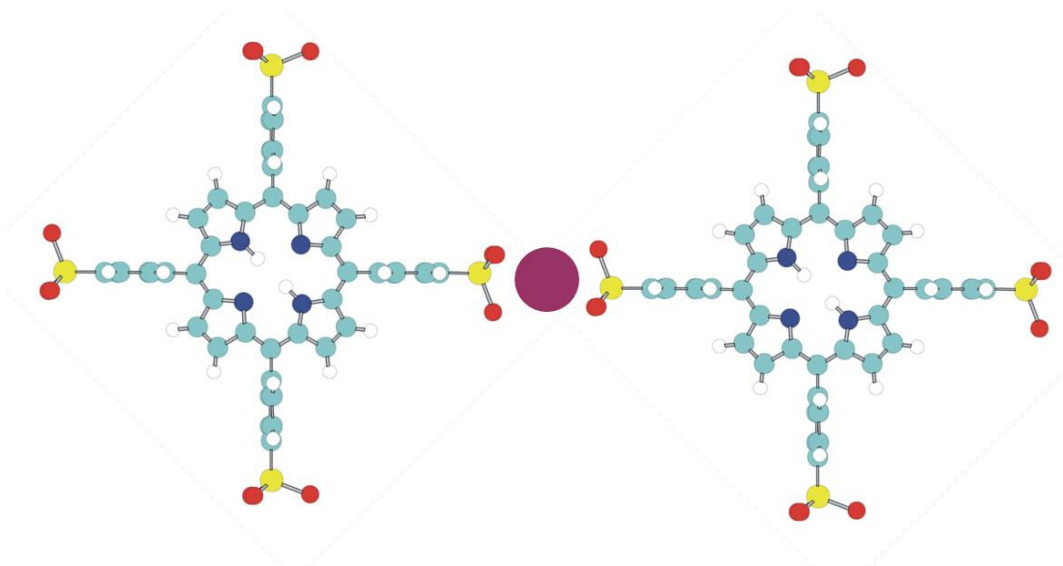
Az  $I^{1/2}/(1+I^{1/2})$  függvényében ábrázoltam a  $\lg(k/k_0)$  mért értékét, viszonyítva ugyanezen kifejezés számolt értékéhez – a kék szaggatott vonal a monoporfirinhez, a zöld szaggatott vonal a biszporfirinhez tartozó Brönsted-Bjerrum-féle egyenes –, és azt tapasztaltam, hogy a sebességi állandó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



**38. ábra:** A szabad porfirin eltűnése sebességi állandójának eltérése a Brönsted-Bjerrum-féle egyenesektől (kék színnel a monoporfirin, zölddel a biszporfirin-komplekre vonatkozóan) a 8. kiegészítő táblázat 5. és 7-9. sorainak alapján

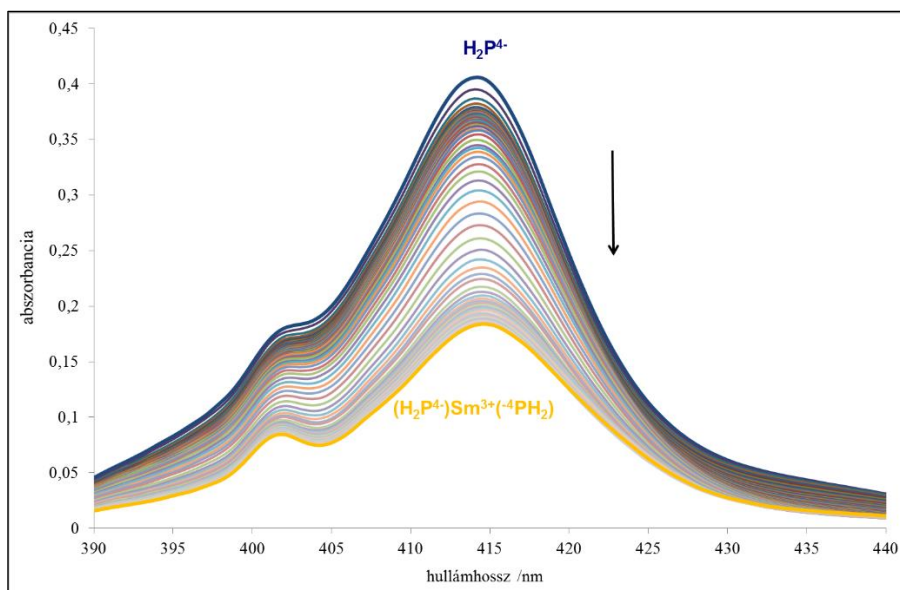
#### 4.3. A hőmérséklet változtatása és a perifériás koordináció

Perklorátionos közegben is vizsgáltam a hőmérséklet hatását a reakciósebességre 5-85 °C-on állandó fémion-, porfirin- és perklorát-koncentráció mellett. 45 °C-ig nem tapasztaltam olyan mértékű komplexképződést, mint amelyet vártam volna. A Soret-sávon alacsonyabb hőmérsékleten nem jelentkezett batokróom- vagy vöröseltolódás, csak az abszorbancia csökkent (azaz hipokróom hatás tapasztalható, 40. ábra). 45°C-on is határozottan megfigyelhető ez a jelenség, csak a több napos utánmérést követően észlelhető a színekép vörös felé tolódása. A magasabb hőmérsékleteken már ez a jelenség nem volt megfigyelhető, SAT komplex keletkezett. Alacsony hőfokon a samárium(III)ion a szulfonáto-csoporthoz koordinálódott, és nem a porfirinyűrű üregéhez, létrehozva így egy farok-farok kapcsolatot.



**39. ábra:** A farok-farok kapcsolat kialakulása két 5,10,15,20-tetrakis(4-szulfonátofenil)-porfirin között egy szamáriumionon keresztül

A hőmérséklet csökkentése tehát lassítja a fémion koordinációs üregbe épülését, előbbi erősebb affinitást mutat az O-donor, periférián lévő szulfonáto-csoportokhoz. 1 M klorid-koncentráció mellett alacsonyabb hőmérsékleten szintén látható ez a jelenség, 45 °C-on a farok-farok kapcsolat mellett már keletkezett SAT komplex is nagyobb mértékben, a fémionon maradó kloridion transzthatása gyorsította a képződését, hasonlóan az acetátióhoz, mely utóbbi esetében már a legkisebb hőmérsékleten, 5°C-on sem észlelhető, hogy a fémion ne épülne be a koordinációs üregbe. Ez persze nem zárja ki, hogy az acetáto-szamárium(III) komplexek a szulfonáto-csoportokhoz ne koordinálnának, csak ott az acetátok a fémionon maradva megakadályozzák két makrociklus összekötését: a farok-farok kapcsolat kialakulását éppúgy, mint ahogy a fej-fej aggregálódást is. Viszont ha a fémion csak egy porfirin perifériájához kötődik, az nem jár spektrofotometriásan mérhető változással, hiszen a farok-farok dimer képződésére is csak az abszorbancia felére csökkenése alapján következtethetünk, sáveltolódás és ~szélesedés sem tapasztalható. Tehát a hőmérséklettel befolyásolható, hogy a fémion melyik koordinációs helyre épüljön be.

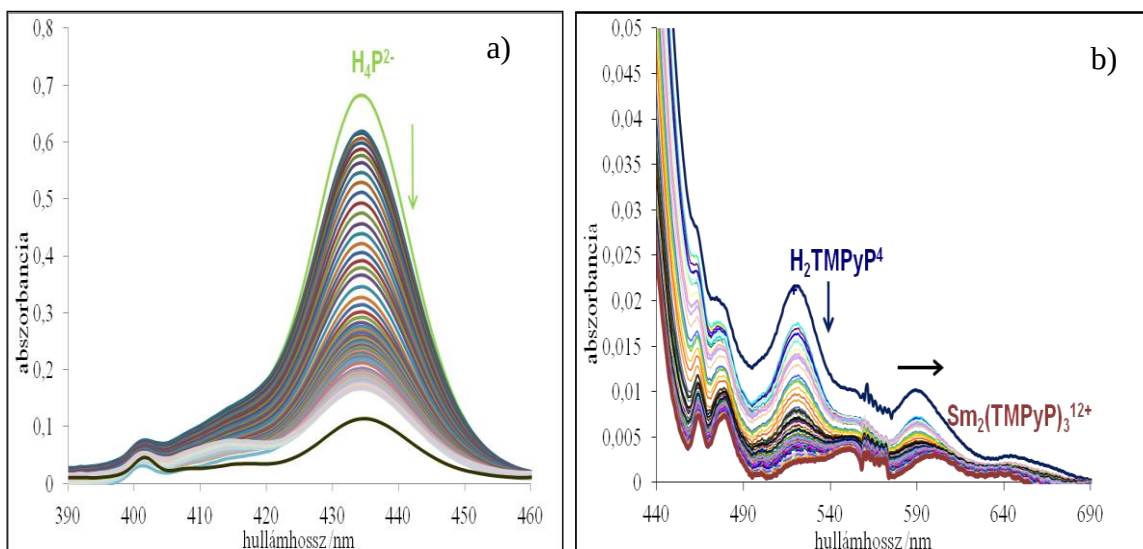


**40. ábra:** A perifériás koordináció színeképi megjelenése 1 M perklorátos közegben, 25 °C-on a 8. kiegészítő táblázat 10. sora alapján

A perifériás koordináció bizonyosságát úgy ellenőriztem, hogy az anionos porfirin ( $\text{H}_2\text{TSP}^{4-}$ ) koordinációs üregét levédtem protonokkal, így a szamárium(III)ion csak a szulfonáto-csoportokhoz tud koordinálódni.  $10^{-3}$  M perklorosav és ecetsav mellett is farok-farok kapcsolat jött létre, az abszorbancia jelentősen csökkent, a protonált porfirin oligomerje keletkezett fémionokkal összekötve, a  $\pi$ -elektronrendszerek között tehát nincs kölcsönhatás. Farok-fej kapcsolódás (J-típusú aggregáció) sem alakult ki, mivel ennek színeképi hatása 490 nm körül megjelent volna [18], de ez nem volt tapasztalható (41. ábra a) része).

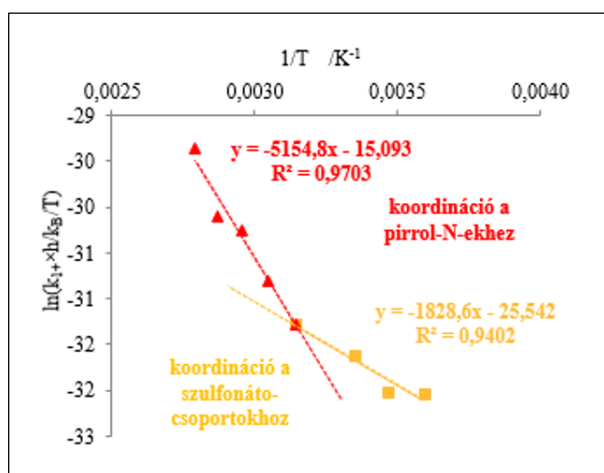
Viszont ezt követően szükség volt annak bizonyítására is, hogy a perifériás kapcsolódás mellett fej-fej kapcsolat is kialakul, és ezért az anionosan szubsztituált porfirin helyett egy kationos származékot alkalmaztam, a  $\text{H}_2\text{TMPyP}^{4+}$ -t (14. ábra), mely magában aggregációra, továbbá perifériás koordinációra sem hajlamos, hiszen a pirimidin nitrogén atomjának nemkötő elektronpárjához metil-csoport kötődik, így a fémion ahhoz nem tud koordinálódni. A színeképen vöröseltolódás csak a Q-sávok tartományában jelentkezett, az abszorbancia a harmadára csökkent, mely akár triszporfirin-komplex kialakulását mutathatja (41. ábra b) része). A kialakuló kapcsolat biztosan fej-fej, mivel a fémion kizárólag a porfirin gyűrűk koordinációs üregeihez kapcsolódhat.

A ZITA program későbbi alkalmazásával lehetővé fog válni a farok-farok kapcsolattal képződő komplex sebességi állandójának meghatározása is.



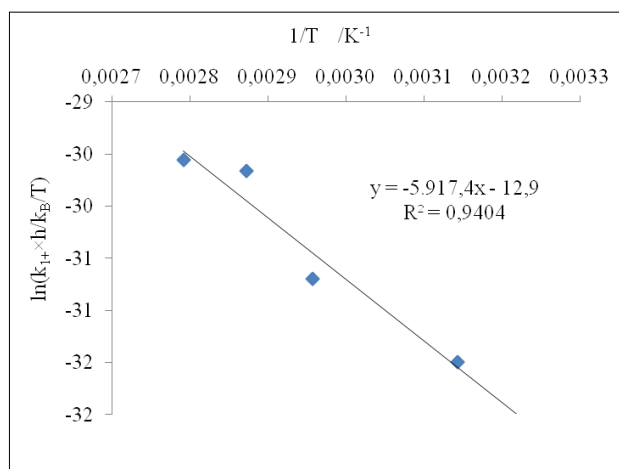
**41. ábra:** A perklórsavval protonált porfirin-komplex színképe 65°C-on (a) és a kationos porfirin-komplex elnyelési színképe a Q-sávon 1 M perklorátiós közegben (b)  $1,6 \times 10^{-6}$  M porfrin- és  $1,16 \times 10^{-2}$  M fémion-koncentráció mellett

Az aktiválási entalpia- és entrópiaváltozás meghatározásánál a két különböző folyamat miatt külön számoltam őket az alacsonyabb és a magasabb hőmérsékleteken a perklorátiós esetben (42. ábra). A 45°C-os mérésnél látható egy töréspont, amely hőmérsékleten már a SAT komplex képződése elkezd felgyorsulni, utána pedig ez válik dominánssá.



**42. ábra:** Az aktiválási entalpia- és entrópiaváltozás kiszámítása az Eyring-Polányi egyenlet segítségével a kezdeti meredekség módszerével kapott értékekkel; a piros jelölővel a magasabb hőmérsékletre, a sárga jelölővel az alacsonyabb hőmérsékletre vonatkozó mérések értékei szerepelnek a 8. kiegészítő táblázat 5. és 10-16. sorai alapján

Magasabb hőmérsékleten külön választottam a mono- és a biszporfirin-komplex képződését, és meghatároztam külön-külön az aktiválási entalpia- és entrópiaváltozást.



**43. ábra:** Az aktiválási entalpia- és entrópiaváltozás kiszámítása perklorátos közegben az Eyring-Polányi egyenlet segítségével a monoporfirin-komplex képződésére a ZITA-val kapott sebességi állandókkal a 9. kiegészítő táblázat 5.,11.,12. és 16. sorai alapján

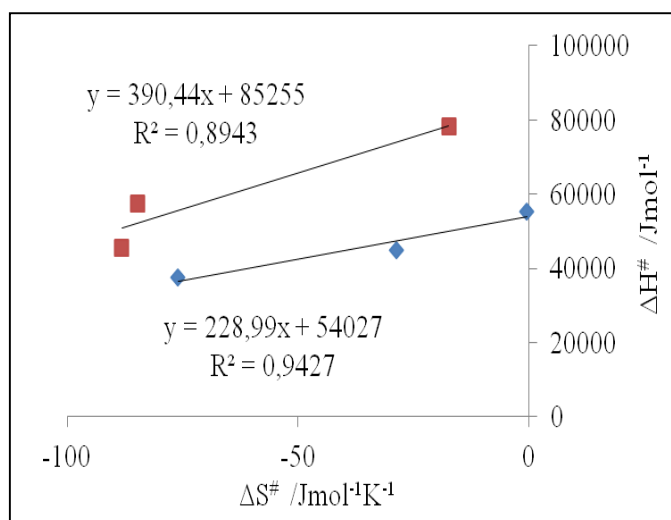
A  $\Delta H^\ddagger$  értéke alacsony hőmérsékleten  $15 \text{ kJ mol}^{-1}$ -nak adódott, melynek értéke arra utal, hogy a perifériás koordináció során a reaktánsok szerkezeti változása nem túl nagy, a porfirinváz oldallánca könnyebben hozzáférhető a fémion számára. A  $\Delta S^\ddagger$  értéke a transzmissziós együttható egységnyi nagysága ( $\kappa=1$ ) esetén  $-212 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $\kappa=0,5$  esetén  $-207 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , tehát a transzmissziós együttható nem befolyásolja számottevően az aktiválási entrópiát. A nagy negatív érték mutatja, hogy a folyamat asszociatív módon megy végbe. Magas hőmérsékleten a 10. táblázat mutatja a  $\Delta H^\ddagger$  és a  $\Delta S^\ddagger$  értékeit összefoglalóan a többi ionerősség-szabályzó ion mellett is, valamint perklorátos közegben különvéve a mono-és a biszporfirin-komplex képződését, melyhez a ZITA által kapott sebességi állandókat használtam fel.

| ionerősség-szabályzó<br>ion                                  | $\Delta H^\ddagger$ /kJ mol <sup>-1</sup> | $\Delta S^\ddagger$ /J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup><br>$\kappa=1$ | $\Delta S^\ddagger$ /J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup><br>$\kappa=0,5$ |
|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Ac <sup>-</sup> (1M)                                         | 41                                        | -99                                                                    | -93                                                                      |
| Cl <sup>-</sup> (1M)                                         | 67                                        | -51                                                                    | -45                                                                      |
| ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (monoporf., 1M)                | 49                                        | -107                                                                   | -102                                                                     |
| ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (biszporf., 1M)                | 48                                        | -56                                                                    | -51                                                                      |
| ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (farok-farok<br>kapcsolat, 1M) | 15                                        | -212                                                                   | -207                                                                     |

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

A monoporfirin-komplex képződésének  $\Delta H^\ddagger$  és  $\Delta S^\ddagger$  értékéből itt is arra következtethetünk, hogy a porfiringyűrű szerkezeti torzulása is meghatározó a reakciómechanizmus lejátszódásában, valamint hogy utóbbi asszociatív módon megy végbe, hasonlóan a másodfajú fémek porfirin-komplexeihez. A biszporfirin-komplex kialakulásánál ezen eredmények pontosabb felderítése még további méréseket igényel, ugyanis az illesztés regressziója rosszabb lett, mint az előző esetekben.

Az izokinetikusság vizsgálatát, a másodfajú fémionok monoporfirin-komplekxképződésével [22] való összehasonlítást a 15. egyenlet segítségével végeztem. Az aktiválási entalpiaváltozás értékeit az aktiválási entrópiaváltozás függvényében ábrázoltam a másodfajú fémionok, valamint a szamárium(III)-monoporfirin-komplex esetén acetátos, kloridos és perklorátos közegben (44. ábra).



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

Ezek alapján megállapítható, hogy a másodfajú fémionok monoporfirin képződése izokinetikus, valamint a samárium(III)-monoporfirinek kialakulásának mechanizmusa különböző közegben is hasonló. A  $\beta$  meredekség alapján a samárium(III)-monoporfirin-komplex képződése kevésbé entrópia-, inkább entalpia-kontrollált, vagyis az alkotók nagyobb szerkezeti változást szenvednek, mely a fémion-oligomerek jelenlétével magyarázható. Az  $\alpha$  tengelymetszetből kapható aktiválási szabadentalpia-változás nagyobb a samárium(III) esetében, tehát kevésbé spontán a komplexálódási reakció, mely a lantanoida(III)-ionok Pearson-féle keménységének köszönhető. A másodfajú fémionok porfirinbe épülési mechanizmusától való eltérés azzal magyarázható, hogy míg előbbiek ligandum-kontrollált mechanizmussal játszódnak le, a samárium(III) esetén fémion- kontrolláltság is egyidejűleg érvényesül.

## 5. Összefoglalás

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

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

A szamárium(III)-monoporfirin komplex kialakulását acetátionos, 1 M kloridos, glikolos és etanolos közegben tanulmányoztam, mivel ezen molekulák a központi fémionhoz axiálisan kötődve gátolták még egy porfirin koordinálódását. Meghatároztam a különböző számú axiális ligandumot tartalmazó szamárium(III)-komplexelek stabilitási állandóját, hogy a porfirinhez nem kötődő, illetve a porfirinbe beépülő szamárium(III)-formák minőségét is azonosítani tudjam. Megállapítottam, hogy kétfogú (acetátion és glikol) ligandum esetén az első koordinációja lassítja a komplexálódást a nonaakva-szamárium(III)-hoz képest, majd szerkezeti változásnak köszönhetően (a 9-es koordinációs szám 8-asra csökken) a második molekula kapcsolódása már növeli a sebességet. Az acetátion esetében ehhez hozzájárul a töltéscsökkenéssel járó aktivitási koefficiens-növekedés is. A harmadik ligandum koordinációja pedig sztérikus gátlás miatt csökkentette a sebességet. Az egyfogú kloridion és etanol mellett már az első ligandum kötődése növeli a makrociklusba épülést, transz-hatásuknak köszönhetően gyorsítják a szemközti, koordinálódott vízmolekulák cseréjét. A kloridion esetében szintén további gyorsulást okoz a töltéscsökkenéssel járó aktivitási koefficiens-növekedés. Ez viszont csak magas, 1 M kloridion-koncentráció mellett következett be, mivel a kloridion nem erősen koordinálódó ligandum. Az axiális koordináció következtében döntően monoporfirin-komplex keletkezett. Azonban kis klorid-koncentráció mellett (0,01 és 0,1 M) a színekén egyértelműen látszott, hogy többporfirines rendszer jött létre. Ezen kívül a biszporfirin-komplexet perklorátos közegben tudtam alaposabban tanulmányozni.

A komplexképződésnek a fémionra vonatkozó rendűségét vizsgálva a bemérési fémion-koncentráció növelésével eloszlásszerű képet kaptam mindegyik közegben: a felfutó ágon pozitív, az ereszkedőn negatív tört meredekséget eredményezve. Ezek alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a szamáriumion vizes oldatban oligomerek formájában van

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

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

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

Alacsonyabb hőmérsékleten azt tapasztaltam, hogy a szamárium(III)ion a porfirin szulfonátocsoportjához kötődött (perklorátos közegben kizárólag ez játszódott le), és nem a koordinációs üregéhez, aminek következtében a szabad porfirin oligomerjei farok-farok kapcsolattal alakultak ki fémion-hidakon keresztül. Ez a folyamat szintén asszociatív. Mindebből arra következtettem, hogy a hőmérséklettel befolyásolható, melyik koordinációs helyre épüljön a fémion. A kemény lantanoida(III)-ionnak a porfirin lágy koordinációs üregéhez történő kötődéséhez, vagyis a tényleges fém-porfirin komplex képződéséhez vizes oldatban termodinamikai kontroll szükséges, amit a stabilitási állandónak a hőmérséklet emelésével együtt történő növekedése is megerősített. Eddigi vizsgálataim alapján összességében elmondható, hogy a porfirinváz torzulása, a fémion stabil akvakomplexeinek, oligomerjeinek elődisszociációja, valamint a fémion és a ligandum asszociációja együtt alkotja a sebességmeghatározó lépést.

## 6. Irodalomjegyzék

1. W.-K. Wong, X. Zhua, W.-Y. Wong, Synthesis, structure, reactivity and photoluminescence of lanthanide(III) monoporphyrinate complexes, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 2386-2399.
2. G. P. Moss, Nomenclature of tetrapyrroles (Recommendations 1986), *Pure and Applied Chemistry*, **1987**, 59, 779-832.
3. R.H. Garrett, C.M. Grisham, Biochemistry; Saunders College Publishing, Fort Worth, 1999
4. Kiss T., Gajda T., Gyurcsik B., Bevezetés a bioszervetlen kémiába, Nemzeti Tankönyvkiadó, 2007
5. Körös E., Válogatott fejezetek a bioszervetlen kémia köréből; Budapesti Műszaki Egyetem Továbbképző Intézete, 1975
6. W.A. Kaplan, K.S. Suslick, R.A. Scott, Core size and flexibility of metallohydroporphyrin macrocycles. Implications for F430 coordination chemistry, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9824-9827.
7. M. Pedziwiatr, R. Wiglusz, A. Graczyk, J. Legendziewicz, Photophysics of the porphyrins and hybrid materials obtained on their basis: A prospective chiral biosensor, *J. Alloy. Comp.* **2008**, 451, 46-51.
8. S. Shipovskov, T. Karlberg, M. Fodje, M.D. Hansson, G.C. Ferreira, M. Hansson, C.T. Reimann, S. Al-Karadaghi, Metallation of the Transition-state Inhibitor N-methyl Mesoporphyrin by Ferrochelatase: Implications for the Catalytic Reaction Mechanism, *J. Mol. Biol.* **2005**, 352, 1081-1090.
9. Z. Shi, R. Franco, R. Haddad, J.A. Shelnutt, G.C. Ferreira, The Conserved Active-Site Loop Residues of Ferrochelatase Induce Porphyrin Conformational Changes Necessary for Catalysis, *Biochem.* **2006**, 45, 2904-2912.
10. J.A. Shelnutt, X.-Z. Song, J.-G. Ma, S.-L. Jia, W. Jentzen, C.J. Medforth, Nonplanar porphyrins and their significance in proteins, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 31-41.
11. R. Harada, Y. Matsuda, H. Okawa, R. Miyamoto, S. Yamauchi, T. Kojima, Synthesis and characterization of chromium(III) octaphenylporphyrin complexes with various axial ligands: An insight into porphyrin distortion, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 2489-2500.
12. R.E. Haddad, S. Gazeau, J. Pécaut, J.-C. Marchon, C.J. Medforth, J.A. Shelnutt, Origin of the Red Shifts in the Optical Absorption Bands of Nonplanar Tetraalkylporphyrins, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1253-1268.
13. O. Horváth, R. Huszánk, Zs. Valicsek, Gy. Lendvay, Photophysics and photochemistry of kinetically labile, water-soluble porphyrin complexes, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1792-1803.
14. S.Y. Ma., Theoretical studies on the structural change in the N-protonated meso-tetrakis(p-sulfonatophenyl)porphyrin, *Chem Phys Lett.* **2000**, 332, 603-610.
15. E.B. Fleischer, J.H. Wang, The detection of a type of reaction intermediate in the combination of metal ions with porphyrins, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3498-3502.
16. HyperChem™, Release 7.51 for Windows Molecular Modeling System; Hypercube, Inc., 2002
17. P. Hambright, The coordination chemistry of metalloporphyrins, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, 6, 247-280.
18. D.L. Akins, H.R. Zhu, C. Guo, Absorption and raman scattering by aggregated meso-tetrakis(p-sulfonatophenyl)porphine, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 3612-3618.
19. J. Barnes, G. Dorough, Exchange and replacement reactions of  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetraphenyl-metalloporphins, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4045-4050.

20. Gaussian 98, Revision A.11.4, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, N. Rega, P. Salvador, J.J. Dannenberg, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2002.
21. W. Huang, H. Xiang, Q. Gong, Y. Huang, C. Huang, J. Jiang, Large and ultrafast third-order optical nonlinearity of heteroleptic triple-decker (phthalocyaninato)- (porphyrinato)Sm(III) complexes, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 374, 639-644.
22. Valicsek Zs. Másodfajú fémionok vízdítható SAT porfirin-komplexeinek egyensúlyi, fotofizikai és kvantumkémiái vizsgálata, PhD disszertáció, Veszprém, 2007
23. K. Kalyanasundaram, Photochemistry of Polypyridine and porphyrin complexes, Academic Press, New York, **1992**
24. M. Eigen, R.G. Wilkins, The Kinetics and Mechanism of Formation of Metal Complexes, *Adv. Chem. Ser.* **1965**, 49, 55-67.
25. J. Turay, P. Hambright, Activation parameters and a mechanism for metal-porphyrin formation reactions, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 562-564.
26. S. Funahashi, Y. Inada, M. Inamo, Dynamic study of metal-ion incorporation into porphyrins based on the dynamic characterization of metal ions and on sitting-atop complex formation, *Anal. Sci.* **2001**, 17, 917-927.
27. R. Pasternack, G. Vogel, C. Skowronek, R. Harris, J. Miller, Copper(II) Incorporation into Tetraphenylporphine in Dimethyl Sulfoxide, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3763-3765.
28. Jászberényi Z., DTPA-amid származék ligandumok lantanida(III)-, réz(II)-, és cink(II)-ionokkal képzett komplexeinek egyensúlyi, szerkezeti és kinetikai sajátosságai, PhD disszertáció, Debrecen, 2005
29. Hajba L., Átmenetifém és ritkaföldfém komplexek rezgési spektroszkópiái szerkezetkutatása, PhD disszertáció, Veszprém, 2008
30. R.D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Cryst.* **1976**, A32, 751-767.
31. G. Ricciardi, A. Rosa, E.J. Baerends, S.A.J. van Gisbergen, Electronic Structure, Chemical Bond, and Optical Spectra of Metal Bis(porphyrin) Complexes: A DFT/TDDFT Study of the Bis(porphyrin)M(IV) (M = Zr, Ce, Th) Series, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12319-12334.
32. S. Lipstman, S. Muniappan, S. George, I. Goldberg, Framework coordination polymers of tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin and lanthanide ions in crystalline solids, *Dalton Trans.*, **2007**, 3273-3281.
33. D. L. Akins, H. R. Zhu, C. Guo, Absorption and raman scattering by aggregated meso-tetrakis(p-sulfonatophenyl)porphine, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 3612-3618
34. V. Bulach, F. Sguerra, M.W. Hosseini, Porphyrin lanthanide complexes for NIR emission, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, 256, 1468-1478.

35. H. He, Near-infrared emitting lanthanide complexes of porphyrin and BODIPY dyes, *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, nyomdában
36. R. Faure, R. Granet, P. Krausz, A kinetic study on the activating power of lithium ions on the porphyrin metallation by lanthanides and on a microwave specific effect *C. R. Chimie* **2009**, *12*, 506-510.
37. Zs. Valicsek, G. Eller, O. Horváth, Equilibrium, photophysical and photochemical examination of anionic lanthanum(III) mono- and bisporphyrins: the effects of the out-of-plane structure, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 13120–13131.
38. Kiss M., Vízoldható szamárium(III)-porfirinek képződésének vizsgálata, szakdolgozat, 2012
39. Szentgyörgyi Cs., Neodímiumion síkon kívüli porfirin-komplexeinek képződési egyensúlya, fotofizikai és fotokémiai vizsgálata vizes közegben; OTDK dolgozat, 2011
40. H.R. Jimenez, M. Julve, J. Faus, A solution study of the protonation and deprotonation equilibria of 5,10,15,20-tetra(para-sulphonatophenyl)porphyrin – Stability-constants of its magnesium(II), copper(II) and zinc(II) complexes, *J.C.S. Dalton Trans.* **1991**, *8*, 1945-1949.
41. M. Tabata, M. Tanaka, A new method for the determination of the stability constant of metalloporphyrins, use of the catalytic effect of Mercury(II) on metalloporphyrin formation, *J.C.S. Chem. Commun.* **1985**, 42–43.
42. G. Oczko, L. Macalik, J. Legendziewicz, J. Hanuza, Comparison of the spectroscopic behaviour of single crystals of lanthanide halides (X = Cl, Br), *J. Alloy. Comp.* **2004**, *380*, 327-336.
43. M. Tabata, K. Ozutsumi, Equilibrium and EXAFS studies of mercury(II) porphyrin in aqueous solution, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 1438-1444.
44. H. L. Ma, W. J. Jin, Studies on the effects of metal ions and counter anions on the aggregate behaviors of meso-tetrakis(p-sulfonatophenyl)porphyrin by absorption and fluorescence spectroscopy, *Spectrochim. Acta A*, **2008**, *71*, 153-160.
45. G. Peintler, I. Nagypál, A. Jancsó, I.R. Epstein, K. Kustin, Extracting Experimental Information from Large Matrices. Part I: A New Algorithm for the Application of Matrix Rank Analysis, *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 8013-8020.
46. L. Zékány, I. Nagypál, G. Peintler, PSEQUAD for Chemical Equilibria, Technical Software distributors, 1991
47. G. Peintler, Reference Manual ZITA Version 4.1, A Comprehensive Program Package for Fitting Parameters of Chemical Reaction Mechanisms; Attila József University, Szeged, 1997
48. K. Schwetlick, Reakciómechanizmusok kinetikai vizsgálata, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1978
49. I. Grente, H. Wanner, Guidelines for the extrapolation to zero ionic strength, Le Seine-St. Germain, France, 2000
50. K. A. Connors, Chemical kinetics: the study of reaction rates in solution; VCH Publishers, Inc. 1990
51. IUPAC Stability constants of metal-ion complexes, Part A: Inorganic Ligands, compiled by Erik Högföldt, IUPAC Chemical Data Series No. 21., Pergamon Press, 1982
52. P. Hambright, P. B. Chock, Metal-porphyrin interaction III. A dissociative-interchange mechanism for metal ion incorporation into porphyrin molecules, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3123.
53. <http://www.stenutz.eu/chem/solv22.php>

## 7. Függelék

|                                      | NaClO <sub>4</sub> |        |        |        | NaAc   |        |        | NaCl   |        |        |
|--------------------------------------|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| c (25°C) /M                          | 0,1                | 0,5    | 1,0    | 1,5    | 0,1    | 0,5    | 1,0    | 0,1    | 0,5    | 1,0    |
| c <sub>R</sub> /mol kg <sup>-1</sup> | 0,1004             | 0,5118 | 1,0482 | 1,6434 | 0,0987 | 0,5032 | 1,0488 | 0,1005 | 0,5060 | 1,0219 |
| ρ(5°C) /g cm <sup>-3</sup>           |                    |        | 1,0874 |        |        |        | 1,0398 |        |        | 1,0431 |
| ρ(15°C) /g cm <sup>-3</sup>          |                    |        | 1,0823 |        |        |        | 1,0374 |        |        | 1,0404 |
| ρ(25°C) /g cm <sup>-3</sup>          | 1,0083             | 1,0381 | 1,0765 | 1,0965 | 1,0218 | 1,0345 | 1,0355 | 1,0012 | 1,0173 | 1,0371 |
| ρ(35°C) /g cm <sup>-3</sup>          |                    |        | 1,0721 |        |        |        | 1,0327 |        |        | 1,0333 |
| ρ(45°C) /g cm <sup>-3</sup>          | 1,0041             | 1,0339 | 1,0697 | 1,0957 | 1,0207 | 1,0239 | 1,0291 | 0,9942 | 1,0098 | 1,0290 |
| ρ(55°C) /g cm <sup>-3</sup>          |                    |        | 1,0618 |        |        |        | 1,0279 |        |        | 1,0242 |
| ρ(65°C) /g cm <sup>-3</sup>          | 0,9902             | 1,0206 | 1,0560 | 1,0889 | 1,0189 | 1,0226 | 1,0260 | 0,9846 | 1,0000 | 1,0189 |
| ρ(75°C) /g cm <sup>-3</sup>          |                    |        | 1,0515 |        |        |        | 1,0232 |        |        | 1,0131 |
| ρ(85°C) /g cm <sup>-3</sup>          | 0,9666             | 0,9985 | 1,0351 | 1,0810 | 1,0160 | 1,0220 | 1,0234 | 0,9724 | 0,9879 | 1,0068 |

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

| <b>t /°C</b> | <b>A /(kg mol<sup>-1</sup>)<sup>1/2</sup></b> | <b>B /10<sup>10</sup> kg<sup>1/2</sup>mol<sup>-1/2</sup>m<sup>-1</sup></b> |
|--------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| <b>5</b>     | 0,494                                         | 0,3254                                                                     |
| <b>15</b>    | 0,501                                         | 0,3268                                                                     |
| <b>25</b>    | 0,509                                         | 0,328                                                                      |
| <b>35</b>    | 0,518                                         | 0,330                                                                      |
| <b>45</b>    | 0,529                                         | 0,332                                                                      |
| <b>55</b>    | 0,539                                         | 0,334                                                                      |
| <b>65</b>    | 0,551                                         | 0,335                                                                      |
| <b>75</b>    | 0,564                                         | 0,3371                                                                     |
| <b>85</b>    | 0,578                                         | 0,339                                                                      |

**2. kiegészítő táblázat:** A Brönsted-Guggenheim-Scatchard-egyenlet Debye-Hückel hőmérsékletfüggő állandói [49]

|                                    | <b>Sm<sup>3+</sup></b> | <b>[SmCl]<sup>2+</sup></b> | <b>[SmAc]<sup>2+</sup></b> | <b>[SmAc<sub>2</sub>]<sup>+</sup></b> | <b>[SmAc<sub>3</sub>]</b> | <b>Na<sup>+</sup></b> |
|------------------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------------|---------------------------|-----------------------|
| <b>Ac<sup>-</sup></b>              |                        | -                          |                            |                                       |                           | 0,08                  |
| <b>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup></b> | 0,49                   | 0,26                       | 0,28                       | 0,22                                  | 0,18                      | 0,01                  |
| <b>Cl<sup>-</sup></b>              | 0,23                   | 0,13                       | 0,15                       | 0,13                                  | 0,12                      | 0,03                  |

**3. kiegészítő táblázat:** Az irodalmi [49] és a számolt kölcsönhatási együtthatók (10. egyenlet)

A porfirin-komplexekre irodalmi értékek nem találhatók.

| sorszám | t /°C | c(Sm <sup>3+</sup> ) /M | c(szabályzó ion) /M                                 | I /M | t /h | v <sub>0</sub> /Ms <sup>-1</sup> | k <sub>+</sub> /M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> | k <sub>-</sub> /s <sup>-1</sup> | K' /M <sup>-1</sup>  |
|---------|-------|-------------------------|-----------------------------------------------------|------|------|----------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------|----------------------|
| 1.      | 65    | 2,90×10 <sup>-3</sup>   | 0,1 Ac <sup>-</sup>                                 | 0,12 | 15   | 7,26×10 <sup>-11</sup>           | 1,93×10 <sup>-2</sup>                           | 8,85×10 <sup>-5</sup>           | 2,18×10 <sup>2</sup> |
| 2.      | 65    | 5,81×10 <sup>-3</sup>   | 0,1 Ac <sup>-</sup>                                 | 0,14 | 15   | 9,23×10 <sup>-11</sup>           | 2,28×10 <sup>-2</sup>                           | 6,91×10 <sup>-5</sup>           | 3,30×10 <sup>2</sup> |
| 3.      | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 0,1 Ac <sup>-</sup>                                 | 0,17 | 15   | 1,56×10 <sup>-10</sup>           | 1,60×10 <sup>-2</sup>                           | 1,31×10 <sup>-5</sup>           | 1,23×10 <sup>3</sup> |
| 4.      | 65    | 1,47×10 <sup>-3</sup>   | 1,0 Ac <sup>-</sup>                                 | 1,01 | 15   | 2,67×10 <sup>-10</sup>           | 2,59×10 <sup>-1</sup>                           | 1,89×10 <sup>-4</sup>           | 1,37×10 <sup>3</sup> |
| 5.      | 65    | 2,90×10 <sup>-3</sup>   | 1,0 Ac <sup>-</sup>                                 | 1,02 | 15   | 3,09×10 <sup>-10</sup>           | 1,16×10 <sup>-1</sup>                           | 1,01×10 <sup>-4</sup>           | 1,15×10 <sup>3</sup> |
| 6.      | 65    | 5,80×10 <sup>-3</sup>   | 1,0 Ac <sup>-</sup>                                 | 1,04 | 15   | 3,60×10 <sup>-10</sup>           | 6,08×10 <sup>-2</sup>                           | 2,48×10 <sup>-4</sup>           | 2,45×10 <sup>2</sup> |
| 7.      | 65    | 8,67×10 <sup>-3</sup>   | 1,0 Ac <sup>-</sup>                                 | 1,05 | 15   | 3,14×10 <sup>-10</sup>           | 4,73×10 <sup>-2</sup>                           | 3,78×10 <sup>-5</sup>           | 1,25×10 <sup>3</sup> |
| 8.      | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 1,0 Ac <sup>-</sup>                                 | 1,07 | 15   | 1,55×10 <sup>-10</sup>           | 8,44×10 <sup>-3</sup>                           | 1,40×10 <sup>-4</sup>           | 6,03×10              |
| 9.      | 65    | 1,45×10 <sup>-2</sup>   | 1,0 Ac <sup>-</sup>                                 | 1,09 | 15   | 1,80×10 <sup>-10</sup>           | 2,13×10 <sup>-2</sup>                           | 5,84×10 <sup>-5</sup>           | 3,65×10 <sup>2</sup> |
| 10.     | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 0,01 Ac <sup>-</sup> /ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 1,00 | 15   | 1,46×10 <sup>-11</sup>           | 1,41×10 <sup>-3</sup>                           | 2,24×10 <sup>-5</sup>           | 6,28×10              |
| 11.     | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 0,05 Ac <sup>-</sup> /ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 1,00 | 15   | 4,36×10 <sup>-11</sup>           | 5,29×10 <sup>-3</sup>                           | 9,92×10 <sup>-5</sup>           | 5,33×10              |
| 12.     | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 0,1 Ac <sup>-</sup> /ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 1,00 | 15   | 6,80×10 <sup>-11</sup>           | 3,55×10 <sup>-3</sup>                           | 9,38×10 <sup>-5</sup>           | 3,78×10              |
| 13.     | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 0,4 Ac <sup>-</sup> /ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 1,00 | 15   | 2,36×10 <sup>-10</sup>           | 3,52×10 <sup>-2</sup>                           | 1,99×10 <sup>-4</sup>           | 1,77×10 <sup>2</sup> |
| 14.     | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 0,7 Ac <sup>-</sup> /ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 1,00 | 15   | 3,16×10 <sup>-10</sup>           | 8,00×10 <sup>-2</sup>                           | 1,67×10 <sup>-4</sup>           | 4,79×10 <sup>2</sup> |
| 15.     | 25    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 1,0 Ac <sup>-</sup>                                 | 1,07 | 63   | 8,68×10 <sup>-11</sup>           | 7,97×10 <sup>-3</sup>                           | 2,14×10 <sup>-5</sup>           | 3,72×10 <sup>2</sup> |
| 16.     | 45    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 1,0 Ac <sup>-</sup>                                 | 1,07 | 15   | 1,85×10 <sup>-11</sup>           | 2,17×10 <sup>-2</sup>                           | 2,48×10 <sup>-5</sup>           | 8,75×10 <sup>2</sup> |
| 17.     | 5     | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 1,0 Ac <sup>-</sup>                                 | 1,07 | 15   | 3,64×10 <sup>-11</sup>           | 4,32×10 <sup>-3</sup>                           | 1,33×10 <sup>-11</sup>          | 3,26×10 <sup>8</sup> |
| 18.     | 15    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 1,0 Ac <sup>-</sup>                                 | 1,07 | 15   | 1,01×10 <sup>-10</sup>           | 9,34×10 <sup>-3</sup>                           | 4,11×10 <sup>-6</sup>           | 2,27×10 <sup>3</sup> |
| 19.     | 65    | 2,90×10 <sup>-3</sup>   | 0,01 Ac <sup>-</sup> /ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 1,00 | 15   | 5,31×10 <sup>-11</sup>           | 2,11×10 <sup>-2</sup>                           | 8,64×10 <sup>-6</sup>           | 2,44×10 <sup>3</sup> |
| 20.     | 65    | 1,47×10 <sup>-3</sup>   | 0,01 Ac <sup>-</sup> /ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 1,00 | 15   | 5,32×10 <sup>-11</sup>           | 3,61×10 <sup>-2</sup>                           | 1,79×10 <sup>-5</sup>           | 2,01×10 <sup>3</sup> |

| sorszám | t /°C | c(Sm <sup>3+</sup> ) /M | c(szabályzó ion) /M                                 | I /M | t /h | v <sub>0</sub> /Ms <sup>-1</sup> | k <sub>+</sub> /M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> | k <sub>-</sub> /s <sup>-1</sup> | K' /M <sup>-1</sup>  |
|---------|-------|-------------------------|-----------------------------------------------------|------|------|----------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------|----------------------|
| 21.     | 65    | 5,80×10 <sup>-3</sup>   | 0,01 Ac <sup>-</sup> /ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 1,00 | 15   | 4,90×10 <sup>-11</sup>           | 9,97×10 <sup>-3</sup>                           | 2,70×10 <sup>-6</sup>           | 3,69×10 <sup>3</sup> |
| 22.     | 65    | 8,67×10 <sup>-3</sup>   | 0,01 Ac <sup>-</sup> /ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 1,00 | 15   | 7,60×10 <sup>-11</sup>           | 6,57×10 <sup>-3</sup>                           | 7,82×10 <sup>-6</sup>           | 8,41×10 <sup>2</sup> |
| 23.     | 65    | 2,90×10 <sup>-3</sup>   | 0,1 Ac <sup>-</sup> /ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 1,00 | 15   | 9,46×10 <sup>-11</sup>           | 6,58×10 <sup>-2</sup>                           | 2,34×10 <sup>-5</sup>           | 2,81×10 <sup>3</sup> |
| 24.     | 65    | 1,47×10 <sup>-3</sup>   | 0,1 Ac <sup>-</sup> /ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 1,00 | 15   | 1,73×10 <sup>-10</sup>           | 1,47×10 <sup>-1</sup>                           | 3,16×10 <sup>-5</sup>           | 4,67×10 <sup>3</sup> |
| 25.     | 65    | 8,67×10 <sup>-3</sup>   | 0,1 Ac <sup>-</sup> /ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 1,00 | 15   | 1,45×10 <sup>-10</sup>           | 2,27×10 <sup>-2</sup>                           | 2,51×10 <sup>-5</sup>           | 9,05×10 <sup>2</sup> |
| 26.     | 65    | 5,80×10 <sup>-3</sup>   | 0,1 Ac <sup>-</sup> /ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 1,00 | 15   | 1,46×10 <sup>-10</sup>           | 3,60×10 <sup>-2</sup>                           | 2,85×10 <sup>-5</sup>           | 1,26×10 <sup>3</sup> |
| 27.     | 65    | 1,47×10 <sup>-3</sup>   | 0,4 Ac <sup>-</sup> /ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 1,00 | 15   | 1,37×10 <sup>-10</sup>           | 2,74×10 <sup>-1</sup>                           | 3,11×10 <sup>-5</sup>           | 8,81×10 <sup>3</sup> |
| 28.     | 65    | 2,90×10 <sup>-3</sup>   | 0,4 Ac <sup>-</sup> /ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 1,00 | 15   | 1,53×10 <sup>-10</sup>           | 1,24×10 <sup>-1</sup>                           | 2,84×10 <sup>-5</sup>           | 4,37×10 <sup>3</sup> |
| 29.     | 65    | 5,80×10 <sup>-3</sup>   | 0,4 Ac <sup>-</sup> /ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 1,00 | 15   | 1,68×10 <sup>-10</sup>           | 7,71×10 <sup>-2</sup>                           | 3,99×10 <sup>-5</sup>           | 1,94×10 <sup>3</sup> |
| 30.     | 65    | 8,67×10 <sup>-3</sup>   | 0,4 Ac <sup>-</sup> /ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 1,00 | 15   | 3,27×10 <sup>-11</sup>           | 2,47×10 <sup>-2</sup>                           | 1,11×10 <sup>-5</sup>           | 2,23×10 <sup>3</sup> |

**4. kiegészítő táblázat:** Szamárium(III)-porfirin képződésének vizsgálata acetátos közegben – a kezdeti meredekség módszerével kapott reakciósebességgel és a ZITA által számolt sebességi és látszólagos stabilitási állandókkal a 25. egyenlet jelölései alapján  
{c (porfirin) = 1,1×10<sup>-6</sup> M = állandó}

| sorszám | t /°C | c(Sm <sup>3+</sup> ) /M | c(szabályzó ion) /M                                | I /M  | t /h | v <sub>0</sub> /Ms <sup>-1</sup> | v <sub>0</sub> (monoporf.) /Ms <sup>-1</sup> | v <sub>0</sub> (biszporf.) /Ms <sup>-1</sup> |
|---------|-------|-------------------------|----------------------------------------------------|-------|------|----------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 1.      | 65    | 9,68×10 <sup>-4</sup>   | 0,01 Cl <sup>-</sup>                               | 0,016 | 15   | 7,14×10 <sup>-11</sup>           |                                              |                                              |
| 2.      | 65    | 5,81×10 <sup>-3</sup>   | 0,01 Cl <sup>-</sup>                               | 0,045 | 15   | 3,98×10 <sup>-11</sup>           | 2,06×10 <sup>-11</sup>                       | 9,25×10 <sup>-11</sup>                       |
| 3.      | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 0,01 Cl <sup>-</sup>                               | 0,079 | 15   | 4,67×10 <sup>-11</sup>           | 2,84×10 <sup>-11</sup>                       | 2,55×10 <sup>-11</sup>                       |
| 4.      | 65    | 2,32×10 <sup>-2</sup>   | 0,01 Cl <sup>-</sup>                               | 0,15  | 15   | 3,58×10 <sup>-11</sup>           | {SmP <sup>3+</sup> } elhanyagolható          | 1,11×10 <sup>-11</sup>                       |
| 5.      | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 0,1 Cl <sup>-</sup>                                | 0,17  | 15   | 4,94×10 <sup>-11</sup>           | 2,01×10 <sup>-11</sup>                       | 6,35×10 <sup>-11</sup>                       |
| 6.      | 65    | 1,47×10 <sup>-3</sup>   | 1,0 Cl                                             | 1,01  | 15   | 2,71×10 <sup>-10</sup>           | 1,64×10 <sup>-11</sup>                       | 5,60×10 <sup>-13</sup>                       |
| 7.      | 65    | 2,90×10 <sup>-3</sup>   | 1,0 Cl <sup>-</sup>                                | 1,02  | 63   | 1,33×10 <sup>-11</sup>           | kismértékű átalakulás                        |                                              |
| 8.      | 65    | 5,80×10 <sup>-3</sup>   | 1,0 Cl <sup>-</sup>                                | 1,04  | 15   | 2,75×10 <sup>-11</sup>           | kismértékű átalakulás                        |                                              |
| 9.      | 65    | 8,67×10 <sup>-3</sup>   | 1,0 Cl <sup>-</sup>                                | 1,05  | 15   | 8,27×10 <sup>-11</sup>           |                                              |                                              |
| 10.     | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 1,0 Cl <sup>-</sup>                                | 1,07  | 15   | 2,10×10 <sup>-10</sup>           |                                              |                                              |
| 11.     | 65    | 1,45×10 <sup>-2</sup>   | 1,0 Cl <sup>-</sup>                                | 1,09  | 15   | 1,06×10 <sup>-10</sup>           |                                              |                                              |
| 12.     | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 0,01Cl <sup>-</sup> /ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 1,00  | 63   | 3,31×10 <sup>-11</sup>           |                                              |                                              |
| 13.     | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 0,1Cl <sup>-</sup> /ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 1,00  | 15   | 2,93×10 <sup>-11</sup>           | kismértékű átalakulás                        |                                              |
| 14.     | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 0,4Cl <sup>-</sup> /ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 1,00  | 15   | 1,57×10 <sup>-10</sup>           | 2,01×10 <sup>-10</sup>                       | 3,33×10 <sup>-11</sup>                       |
| 15.     | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 0,7Cl <sup>-</sup> /ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 1,00  | 15   | 1,55×10 <sup>-10</sup>           | 1,42×10 <sup>-10</sup>                       | 1,06×10 <sup>-11</sup>                       |
| 16.     | 25    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 1,0 Cl <sup>-</sup>                                | 1,07  | 63   | 1,10×10 <sup>-12</sup>           |                                              |                                              |
| 17.     | 35    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 1,0 Cl <sup>-</sup>                                | 1,07  | 15   | 2,96×10 <sup>-11</sup>           |                                              |                                              |
| 18.     | 85    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 1,0 Cl <sup>-</sup>                                | 1,07  | 15   | 1,17×10 <sup>-10</sup>           |                                              |                                              |
| 19.     | 55    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 1,0 Cl <sup>-</sup>                                | 1,07  | 15   | 5,47×10 <sup>-11</sup>           |                                              |                                              |

**5. kiegészítő táblázat:** Szamárium(III)-porfirinek képződésének vizsgálata kloridos közegben - a kezdeti meredekség módszerével kapott reakciósebességgel

{c (porfirin) = 1,1×10<sup>-6</sup> M = állandó}

| sorszám | $k_{1+} / M^{-1}s^{-1}$ | $k_{1-} / s^{-1}$     | $k_{2+} / M^{-1}s^{-1}$ | $k_{2-} / s^{-1}$      | $K'_{1:1} / M^{-1}$   | $K'_{1:2} / M^{-1}$   | $B'_{1:2} / M^{-2}$   |
|---------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1.      | $7,52 \times 10^{-2}$   | $4,01 \times 10^{-4}$ | $9,71 \times 10$        | $4,88 \times 10^{-5}$  | $1,87 \times 10^2$    | $1,99 \times 10^6$    | $3,73 \times 10^8$    |
| 2.      | $1,51 \times 10^{-3}$   | $3,48 \times 10^{-5}$ | 3,5                     | $4,31 \times 10^{-10}$ | $4,35 \times 10$      | $8,29 \times 10^9$    | $3,61 \times 10^{11}$ |
| 3.      | $3,99 \times 10^{-3}$   | $4,87 \times 10^{-5}$ | $7,86 \times 10^5$      | $3,25 \times 10$       | $8,21 \times 10$      | $2,42 \times 10^4$    | $1,99 \times 10^6$    |
| 4.      | $1,44 \times 10^{-2}$   | $8,20 \times 10^{-2}$ | $3,16 \times 10^3$      | $4,10 \times 10^{-5}$  | $1,76 \times 10^{-1}$ | $7,71 \times 10^7$    | $1,36 \times 10^7$    |
| 5.      | $4,68 \times 10^{-3}$   | $2,70 \times 10^{-6}$ |                         |                        | $1,73 \times 10^3$    |                       |                       |
| 6.      | $7,37 \times 10^{-2}$   | $8,31 \times 10^{-4}$ |                         |                        | $8,87 \times 10$      |                       |                       |
| 8.      | $3,88 \times 10^{-3}$   | $8,14 \times 10^{-5}$ |                         |                        | $4,77 \times 10$      |                       |                       |
| 9.      | $1,37 \times 10^{-3}$   | $3,73 \times 10^{-5}$ |                         |                        | $3,67 \times 10$      |                       |                       |
| 10.     | $1,38 \times 10^{-2}$   | $7,52 \times 10^{-6}$ |                         |                        | $1,83 \times 10^3$    |                       |                       |
| 11.     | $1,56 \times 10^{-3}$   | $3,01 \times 10^{-5}$ |                         |                        | $5,18 \times 10$      |                       |                       |
| 12.     | $4,26 \times 10^{-4}$   | $1,35 \times 10^{-4}$ | $2,03 \times 10^5$      | $2,91 \times 10^{-10}$ | 3,15                  | $6,96 \times 10^{14}$ | $2,20 \times 10^{15}$ |
| 13.     | $1,90 \times 10^{-3}$   | $3,76 \times 10^{-5}$ |                         |                        | $5,06 \times 10$      |                       |                       |
| 14.     | $2,45 \times 10^{-4}$   | $1,27 \times 10^{-4}$ | $5,96 \times 10^2$      | $7,80 \times 10^{-5}$  | 1,92                  | $7,63 \times 10^6$    | $1,47 \times 10^7$    |
| 15.     | $4,87 \times 10^{-2}$   | $4,26 \times 10^{-3}$ | $3,10 \times 10^2$      | $2,23 \times 10^{-4}$  | $1,14 \times 10$      | $1,39 \times 10^6$    | $1,59 \times 10^7$    |
| 16.     | $1,96 \times 10^{-4}$   | $1,14 \times 10^{-5}$ |                         |                        | $1,72 \times 10$      |                       |                       |
| 17.     | $1,42 \times 10^{-3}$   | $3,71 \times 10^{-5}$ |                         |                        | $3,81 \times 10$      |                       |                       |
| 18.     | $7,33 \times 10^{-3}$   | $8,19 \times 10^{-5}$ |                         |                        | $8,95 \times 10$      |                       |                       |
| 19.     | $3,29 \times 10^{-3}$   | $2,48 \times 10^{-5}$ |                         |                        | $1,33 \times 10^2$    |                       |                       |

**6. kiegészítő táblázat:** Szamárium(III)-porfirinek képződésének vizsgálata kloridos közegben - a ZITA által számolt sebességi és látszólagos stabilitási állandókkal (a kísérletek sorszáma megegyezik az 5. kiegészítő táblázatbelivel) a 25. egyenlet jelölései alapján

| sorszám | t /°C | c(Sm <sup>3+</sup> ) /M | c(szabályzó ion) /M                        | I /M | t /h | v <sub>0</sub> /Ms <sup>-1</sup> | k <sub>+</sub> /M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> | k <sub>-</sub> /s <sup>-1</sup> | K' /M <sup>-1</sup>  |
|---------|-------|-------------------------|--------------------------------------------|------|------|----------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------|----------------------|
| 1.      | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 1,00 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>         | 1,00 | 63   | 1,97×10 <sup>-11</sup>           | 1,51×10 <sup>-3</sup>                           | 3,48×10 <sup>-5</sup>           | 4,35×10              |
| 2.      | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 0,006 glikol/ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 1,00 | 15   | 3,67×10 <sup>-11</sup>           | 2,38×10 <sup>-3</sup>                           | 1,37×10 <sup>-5</sup>           | 1,74×10 <sup>2</sup> |
| 3.      | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 0,024 glikol/ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 1,00 | 15   | 4,93×10 <sup>-11</sup>           | 3,33×10 <sup>-3</sup>                           | 1,01×10 <sup>-5</sup>           | 3,30×10 <sup>2</sup> |
| 4.      | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 0,10 glikol/ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 1,00 | 15   | 8,18×10 <sup>-11</sup>           | 7,60×10 <sup>-3</sup>                           | 1,36×10 <sup>-5</sup>           | 5,57×10 <sup>2</sup> |
| 5.      | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 0,39 glikol/ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 1,00 | 15   | 7,91×10 <sup>-11</sup>           | 1,01×10 <sup>-2</sup>                           | 2,25×10 <sup>-4</sup>           | 4,49×10              |
| 6.      | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 0,88 glikol/ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 1,00 | 15   | 5,24×10 <sup>-11</sup>           | 5,69×10 <sup>-3</sup>                           | 3,92×10 <sup>-6</sup>           | 1,45×10 <sup>3</sup> |
| 7.      | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 1,55 glikol/ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 1,00 | 15   | 6,22×10 <sup>-11</sup>           | 5,46×10 <sup>-3</sup>                           | 5,18×10 <sup>-6</sup>           | 1,05×10 <sup>3</sup> |
| 8.      | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 3,10 glikol/ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 1,00 | 15   | 4,55×10 <sup>-11</sup>           | 3,45×10 <sup>-3</sup>                           | 3,25×10 <sup>-6</sup>           | 1,06×10 <sup>3</sup> |
| 9.      | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 4,60 glikol/ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 1,00 | 15   | 1,54×10 <sup>-11</sup>           | 1,49×10 <sup>-3</sup>                           | 5,17×10 <sup>-7</sup>           | 2,88×10 <sup>3</sup> |
| 10.     | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 5,70 glikol/ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 1,00 | 15   | 1,38×10 <sup>-11</sup>           | 1,46×10 <sup>-3</sup>                           | 1,52×10 <sup>-6</sup>           | 9,61×10 <sup>2</sup> |
| 11.     | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 6,20 glikol/ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 1,00 | 15   | 1,27×10 <sup>-11</sup>           | 1,32×10 <sup>-3</sup>                           | 2,99×10 <sup>-6</sup>           | 4,42×10 <sup>2</sup> |
| 12.     | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 0,006 etanol/ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 1,00 | 15   | 7,01×10 <sup>-11</sup>           | 6,74×10 <sup>-3</sup>                           | 1,34×10 <sup>-5</sup>           | 5,02×10 <sup>2</sup> |
| 13.     | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 0,025 etanol/ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 1,00 | 15   | 5,22×10 <sup>-11</sup>           | 5,43×10 <sup>-3</sup>                           | 8,98×10 <sup>-6</sup>           | 6,04×10 <sup>2</sup> |
| 14.     | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 0,10 etanol/ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 1,00 | 15   | 3,65×10 <sup>-11</sup>           | 3,60×10 <sup>-3</sup>                           | 9,35×10 <sup>-6</sup>           | 3,85×10 <sup>2</sup> |
| 15.     | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 0,40 etanol/ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 1,00 | 15   | 3,75×10 <sup>-11</sup>           | 4,23×10 <sup>-3</sup>                           | 9,63×10 <sup>-6</sup>           | 4,39×10 <sup>2</sup> |
| 16.     | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 1,60 etanol/ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 1,00 | 15   | 1,9×10 <sup>-11</sup>            | 2,19×10 <sup>-3</sup>                           | 8,48×10 <sup>-6</sup>           | 2,59×10 <sup>2</sup> |
| 17.     | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 3,50 etanol/ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 1,07 | 15   | 1,35×10 <sup>-11</sup>           | 1,11×10 <sup>-3</sup>                           | 5,36×10 <sup>-6</sup>           | 2,07×10 <sup>2</sup> |
| 18.     | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 6,50 etanol/ClO <sub>4</sub>               | 1,00 | 15   | 4,46×10 <sup>-12</sup>           | 6,55×10 <sup>-4</sup>                           | 4,15×10 <sup>-6</sup>           | 1,58×10 <sup>2</sup> |

**7. kiegészítő táblázat:** Szamárium(III)-porfirin képződésének vizsgálata alkoholos közegben – a kezdeti meredekség módszerével kapott reakciósebességgel és a ZITA által számolt sebességi és látszólagos stabilitási állandókkal a 25. egyenlet jelölései alapján  
{c (porfirin) = 1,1×10<sup>-6</sup> M = állandó}

| sorszám | t /°C | c(Sm <sup>3+</sup> ) /M | c(szabályzó ion) /M               | I /M | t /h | v <sub>0</sub> /Ms <sup>-1</sup> |
|---------|-------|-------------------------|-----------------------------------|------|------|----------------------------------|
| 1.      | 65    | 1,47×10 <sup>-3</sup>   | 1,0 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 1,01 | 15   | 2,34×10 <sup>-10</sup>           |
| 2.      | 65    | 2,9×10 <sup>-3</sup>    | 1,0 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 1,02 | 15   | 3,34×10 <sup>-11</sup>           |
| 3.      | 65    | 5,8×10 <sup>-3</sup>    | 1,0 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 1,04 | 15   | 1,72×10 <sup>-10</sup>           |
| 4.      | 65    | 8,67×10 <sup>-3</sup>   | 1,0 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 1,05 | 15   | 9,14×10 <sup>-11</sup>           |
| 5.      | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 1,0 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 1,07 | 15   | 7,77×10 <sup>-11</sup>           |
| 6.      | 65    | 1,45×10 <sup>-2</sup>   | 1,0 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 1,09 | 15   | 1,49×10 <sup>-10</sup>           |
| 7.      | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 0,1 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 0,17 | 15   | 4,86×10 <sup>-11</sup>           |
| 8.      | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 0,5 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 0,57 | 15   | 5,21×10 <sup>-11</sup>           |
| 9.      | 65    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 1,5 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 1,57 | 15   | 1,54×10 <sup>-10</sup>           |
| 10.     | 25    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 1,0 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 1,07 | 63   | 2,14×10 <sup>-11</sup>           |
| 11.     | 45    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 1,0 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 1,07 | 63   | 2,81×10 <sup>-11</sup>           |
| 12.     | 85    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 1,0 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 1,07 | 15   | 1,3×10 <sup>-10</sup>            |
| 13.     | 5     | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 1,0 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 1,07 | 15   | 1,15×10 <sup>-11</sup>           |
| 14.     | 15    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 1,0 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 1,07 | 15   | 1,26×10 <sup>-11</sup>           |
| 15.     | 55    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 1,0 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 1,07 | 15   | 3,91×10 <sup>-11</sup>           |
| 16.     | 75    | 1,16×10 <sup>-2</sup>   | 1,0 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 1,07 | 15   | 7,12×10 <sup>-11</sup>           |

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

{c (porfirin) = 1,1×10<sup>-6</sup> M = állandó}

| sorszám | $k_{1+} / M^{-1}s^{-1}$ | $k_{1-} / s^{-1}$     | $k_{2+} / M^{-1}s^{-1}$ | $k_{2-} / s^{-1}$      | $K'_{1:1} / M^{-1}$   | $K'_{1:2} / M^{-1}$   | $B'_{1:2} / M^{-2}$   |
|---------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1.      | $7,86 \times 10^{-1}$   | $9,11 \times 10^{-3}$ | $2,12 \times 10^2$      | $1,39 \times 10^{-4}$  | $8,63 \times 10^1$    | $1,53 \times 10^6$    | $1,32 \times 10^8$    |
| 2.      | $1,10 \times 10^{-2}$   | $9,67 \times 10^{-5}$ | $1,43 \times 10^3$      | $2,01 \times 10^{-3}$  | $1,14 \times 10^2$    | $7,10 \times 10^5$    | $8,10 \times 10^7$    |
| 3.      | $4,10 \times 10^{-3}$   | $3,98 \times 10^{-5}$ | $2,23 \times 10^3$      | $9,52 \times 10^{-4}$  | $1,03 \times 10^2$    | $2,34 \times 10^6$    | $2,41 \times 10^8$    |
| 4.      | $6,60 \times 10^{-3}$   | $3,40 \times 10^{-4}$ | $6,54 \times 10^2$      | $6,80 \times 10^{-5}$  | $1,94 \times 10^1$    | $9,62 \times 10^6$    | $1,87 \times 10^8$    |
| 5.      | $2,88 \times 10^{-3}$   | $7,10 \times 10^{-3}$ | $2,60 \times 10^6$      | $2,39 \times 10^{-2}$  | $4,06 \times 10^{-1}$ | $1,09 \times 10^8$    | $4,40 \times 10^7$    |
| 6.      | $3,73 \times 10^{-3}$   | $7,09 \times 10^{-5}$ | $9,33 \times 10^4$      | $2,40 \times 10^{-1}$  | $5,26 \times 10^1$    | $3,89 \times 10^5$    | $2,05 \times 10^7$    |
| 7.      | $7,88 \times 10^{-3}$   | $1,27 \times 10^{-3}$ | $1,98 \times 10^8$      | $6,40 \times 10^1$     | 6,21                  | $3,09 \times 10^6$    | $1,92 \times 10^7$    |
| 8.      | $1,65 \times 10^{-3}$   | $2,39 \times 10^{-5}$ | $3,13 \times 10^2$      | $5,76 \times 10^{-4}$  | $6,88 \times 10^1$    | $5,43 \times 10^5$    | $3,74 \times 10^7$    |
| 9.      | $6,27 \times 10^{-3}$   | $8,54 \times 10^{-5}$ | $1,68 \times 10^5$      | $1,84 \times 10^{-1}$  | $7,34 \times 10^1$    | $9,16 \times 10^5$    | $6,73 \times 10^7$    |
| 10.     | $2,64 \times 10^{-4}$   | $4,14 \times 10^{-4}$ | $1,45 \times 10^3$      | $8,78 \times 10^{-10}$ | $6,37 \times 10^{-1}$ | $1,66 \times 10^{12}$ | $1,05 \times 10^{12}$ |
| 11.     | $1,52 \times 10^{-3}$   | $4,81 \times 10^{-5}$ | $2,16E \times 10^2$     | $8,79 \times 10^{-5}$  | $3,16 \times 10^1$    | $2,45 \times 10^6$    | $7,76 \times 10^7$    |
| 12.     | $7,38 \times 10^{-3}$   | $5,55 \times 10^{-5}$ | $4,33 \times 10^5$      | 4,43                   | $1,33 \times 10^2$    | $9,77 \times 10^4$    | $1,30 \times 10^7$    |
| 16.     | $7,39 \times 10^{-3}$   | $1,87 \times 10^{-5}$ | $5,49 \times 10^6$      | $3,07 \times 10$       | $3,95 \times 10^2$    | $1,79 \times 10^5$    | $7,06 \times 10^7$    |

**9. kiegészítő táblázat:** Szamárium(III)-porfirinek képződésének vizsgálata perklorátos közegben - a ZITA által számolt sebességi és látszólagos stabilitási állandókkal (a kísérletek sorszáma megegyezik a 8. kiegészítő táblázatbelivel) a 25. egyenlet jelölései alapján