

Koordinációs kémiai laboratóriumi mérések

**Összeállította:
Pannon Egyetem,
Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszékének oktatói**

2020. Veszprém

Megvalósult a EFOP-3.4.3-16-2016-00009 projekt támogatásával

Tartalomjegyzék

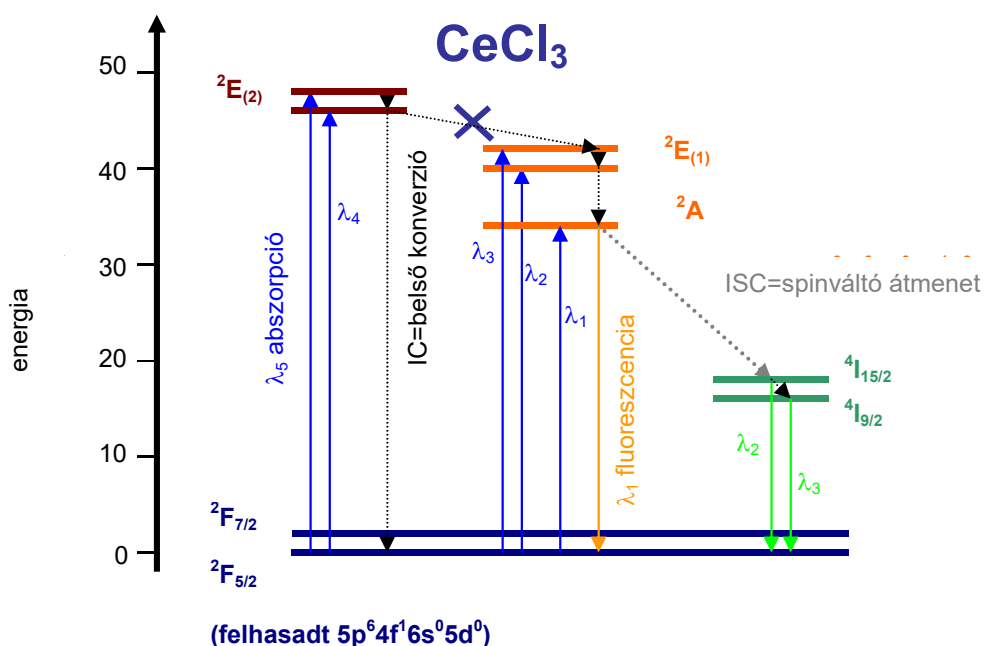
1. Cérium(III)-vegyületek spektrofluorimetriás vizsgálata	3
2. Aktinometria	7
3. A tallium(III)-porfirin képződési kinetikája	12
4. A tallium(III)-porfirin elsődleges fotokémiája	16
5. Elektronátadási reakció sebességi együtthatójának meghatározása lumineszcencia kioltással	24
6. Lumineszcencia élettartam és kioltás mérése lézervillanófény-fotolísissel	27
7. Kvantumhasznosítási tényező meghatározása	30
8. Réz(II)-glicin komplex-egyensúlyi reakcióinak vizsgálata MRA és PSEQUAD szoftverekkel	34
9. A <i>transz</i> -[Cr(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁻ izomerizációjának kinetikája	42
10. Kálium-hexaciano-ferrát(III) vizsgálata ciklikus voltammetriával	46
11. Oxálsav fotoakatlitikus lebontása TiO ₂ -on	52
12. HgCl ₃ ⁻ és HgCl ₄ ²⁻ komplexek egyedi elnyelési színekének és komplexképződési állandójának meghatározása vizes oldatban spektrofotometriás módszerrel	64

1. Cérium(III)-vegyületek spektrofluorimetriás vizsgálata

A mérés elméleti háttere

A lantanoida fémionok változatos elektromos, mágneses, optikai és nukleáris sajátságokkal rendelkeznek, melyek alapján alkalmazhatóságuk szerteágazó. Az elektromágneses színekép ibolyántúli, látható és infravörös tartományában jelentkező éles f-f (és f-d) átmeneteiknek köszönhetően használhatóak lumineszcencián alapuló eszközökben, optikai úton történő kommunikációban, de akár biokémiai kutatásokban, sőt a geokémiában is nyomjelzőként.

Ezen fémionok közül a cérium(III)ion az egyik legvizsgáltabb, hiszen a szimmetria-megengedett 4f-5d elektronátmenetéhez tartozó fényelnyelése sokkal erősebb, mint a többi lantanoidára általában jellemző, tiltott f-f abszorpciók valószínűsége. Továbbá az egyetlen 4f¹ elektront tartalmazó vegyértékhéja egyszerű modellként szolgál a több f elektronnal rendelkező ionok elektronszerkezetének, fotofizikai tulajdonságainak megértéséhez. Viszont már ennek az UV-látható színepe is összetett, mivel a spin-pálya csatolás révén a betöltött 4f alhéjból származó ²F alapterm 2000 cm⁻¹ nagyságú felhasadást szenved. Továbbá a fémionhoz koordinálódó ligandumok körülbelül 10000 cm⁻¹ nagyságú kristálytér-felhasadást okoznak az alapállapotban betöltetlen, 5d alhéjból származó, ²D termben, melynek az elfajultsága a szimmetria változásával tovább csökkenhet (1. ábra).



1. ábra. A cérium(III)-klorid vázlatos Jablonski-féle diagramja.

A mérés célja

Kiindulási vegyületként alkalmazzák a CeCl_3 -ot, mint a forgalomban lévő legegyszerűbb cérium(III)-vegyületet, és kövessék az elektronátmenetek változását, miközben a kloridionokat (pontosabban a koordinációs övezetben az azokat kiszorító vízmolekulákat) fluoridionokra cseréljük a központi atom koordinációs övezetében! A CeF_3 rosszul oldódó só ($\lg K_s=16,5$), de a keletkező csapadékrészecskék méretét nagyon befolyásolják a körülmények, így el lehet érni azt, hogy olyan méretű kolloidként legyen jelen, mely úgy viselkedik, mintha komplexként lenne oldatban (még a fényt sem szórja számottevő mértékben). Az elnyelési, kisugárzási és gerjesztési színeképek felvételével és elemzésével határozzák meg az 1. ábrán feltüntetett elektronátmenetek (abszorpciók, lumineszcenciák, belső konverziók és spinváltó átmenetek) energiáját, a kisugárzások Stokes-eltolódását, valamint az elnyelések oszcillátor-erősségét, a kisugárzások és a gerjesztések intenzitásának százalékos megoszlását az egyedi elektronátmenetek között, illetve a sajátságok változását a fluoridion komplexálódásának következtében! Vessék össze az elnyelési és a gerjesztési színeképeket mindkét komplex esetén; értelmezzék az eltéréseket!

A gyakorlat kivitelezése

- Készítsenek 5 cm^3 1 mM CeCl_3 oldatot a rendelkezésre álló törzsoldatból, illetve 5 cm^3 CeF_3 oldatot 1 mM CeCl_3 és 3,3 mM NaF alkalmazásával! Mindkét oldatban állítsák be az ionerősséget $I=0,1 \text{ M}$ -ra a NaClO_4 törzsoldat segítségével!
- Ezekből 3 ml-et finnpipetta segítségével juttassanak egy-egy 1,0 cm-es optikai úthosszú küvettába, zárják le azt, és vegyék fel az elnyelési színeképeket 190-350 nm tartományban az egyfényutas Specord S600-as diódasoros spektrofotométer segítségével! Olvassák le az elnyelési maximumok hullámhosszát!
- A kisugárzási és a gerjesztési színeképek felvételéhez a Perkin ELMER LS 50-B spektrofluorimétert fogjuk használni, de az éles mérések megkezdése előtt ismerkedjenek meg az eszköz használatakor lehetségesen felmerülő zavaró hatásokkal: a gerjesztő fény beszóródásával, felharmonikusának képződésével és az oldószer Raman-szórásával! Ehhez tegyenek egy küvettába desztillált vizet, és vegyék fel a színeképet 270, 280 és 290 nm-en gerjesztve úgy, hogy a gerjesztő hullámhossztól kezdve 600 nm-ig kövessék a fényintenzitást! A víz Raman-szórásának hullámszámát határozzák is meg!
- Ezen ismeretek tükrében a további mérésekhez alkalmazzák a spektrofluoriméter megfelelő digitális szűrőit, és vegyék fel mindkét komplex kisugárzási színeképeit az elsőt próbaképpen 290-800, a továbbiakat csak 290-450 nm tartományban mind az 5 elnyelési maximumon gerjesztve! Jegyezzék fel a kisugárzási maximumok hullámhosszát is!
- Vegyék fel mindkét komplex gerjesztési színeképeit 190-350 nm tartományban az

előbb leolvasott kisugárzási maximumokon követve!

- A műveletek befejeztével kapcsolják ki a műszereket!

A mérések kiértékelése

A felvett elnyelési színeképekből készítsék el mindkét komplex moláris abszorpciós spektrumát a Bouguer-Lambert-Beer törvény felhasználásával, a kisugárzási és gerjesztési színeképeket pedig korrigálják a detektor érzékenységének megfelelő tényezőkkel! Ezt követően lehet elvégezni a színeképelemzést, vagyis a spektrumok felbontását az egyedi elektronátmeneteknek megfelelő Gauss-görbékre (vagy szükség esetén Lorentz-görbékre):

$$A(\bar{\nu}) = \frac{A_{\max}(\bar{\nu}_0)}{\exp\left(\frac{(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)^2}{2\sigma^2}\right)} \quad \left(A(\bar{\nu}) = \frac{A_{\max}(\bar{\nu}_0)}{(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)^2 + \frac{\Delta^2}{4}} \right)$$

ahol $A(\nu)$ az abszorbancia (kisugárzásnál az intenzitás) értéke az adott hullámszámnál (ν), illetve a maximumánál (ν_0); a félértékszélességből (cm^{-1}) származtatott paraméterek pedig: $\sigma_{1/2} = \Delta = (2 \times) 1,18\sigma$.

A moláris elnyelési színeképek elemzéséből az alábbi összefüggés segítségével számolhatják ki az oszcillátor-erősséget a Gauss-görbék alatti területek segítségével:

$$f = \frac{8\pi^2 c m_e \omega_{1/2}}{3 h e^2} g_{12} [M]^2 = (4,32 \cdot 10^{-9} \text{ M cm}^2) F \int \varepsilon(\omega) d\omega \approx (4,6 \cdot 10^{-9} \text{ M cm}^2) F \varepsilon_{\max} \Delta \nu_{1/2}$$

ahol f az oszcillátorerősség, c a fénysebesség (299792 ms^{-1}), m_e az elektron nyugalmi tömege ($9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$), $\omega_{1/2}$ az átmenet hullámszáma (m^{-1}), h a Planck-állandó ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$), e az elemi töltés ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$), g a degeneráltság foka, $[M]$ az Einstein-féle átmeneti momentum, $F = 9n/(n^2+2)^2$ a törésmutatótól függő tényező ($n_{\text{víz}}=1,33$), $\varepsilon(\omega)$ az ω hullámszámnál a moláris elnyelési együttható ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) és $\Delta \nu_{1/2}$ a Gauss-görbe félértékszélessége (cm^{-1}) (vagyis a számszerűsített összevonás után a spektrofotometriában alkalmazott mértékegységekben kell megadni az adatokat).

Ezt vessék is össze a moláris elnyelési együttható maximumának és a félértékszélességnek a segítségével becsülhető adattal; adják meg a kétféle számolási mód közötti eltérést százalékosan!

A kisugárzási és a gerjesztési színeképek intenzitásának százalékos eloszlásához a görbék alatti területek arányát kell kiszámolniuk.

Az eredmények összefoglalása

Táblázatosan foglalják össze mindkét komplexre:

1. az egyedi elnyelések maximumának hullámhosszát, oszcillátor-erősségét és az előbbi eltérését a két komplex között energiaarányosan, vagyis cm^{-1} -ben kifejezve;
2. az egyedi kisugárzások maximumának hullámhosszát, Stokes-eltolódását, az intenzitás százalékos megoszlását és az első kettő adat eltérését a két komplex között (cm^{-1} -ben);
3. az egyedi gerjesztések maximumának hullámhosszát, az intenzitás százalékos megoszlását és az előbbi eltérését a két komplex között (cm^{-1} -ben);
4. a gerjesztett állapotok közötti távolságokat, vagyis a belső konverziók és a spinváltó átmenetek energiáját, illetve ezek eltérését a két komplex között (cm^{-1} -ben)!

Készítsenek ábrát, melyen mindkét komplexnek

5. az elnyelési és egyik gerjesztési színekét hasonlítják össze (célszerűen másik y-tengely alkalmazásával);
6. egyik kisugárzási színekét mutassák be!

Végül összegezzék, milyen változásokat eredményez, ha a cérium(III)ion koordinációs övezetében a kloridionokat, illetve vízmolekulákat fluoridionokra cseréljük; vázolják fel a CeF_3 Jablonski-diagramját a változások kihangsúlyozásával!

2. Aktinometria

A fotokémiai reakciók mennyiségi viszonyainak meghatározásához pontosan ismerni kell a fotokémiai reaktorba időegység alatt belépő fotonok mennyiségét. Erre alkalmas rendszerek a fizikai vagy kémiai aktinométerek. Az utóbbiak olyan szerves vagy szervetlen vegyületet tartalmaznak, amelyek fény hatására ismert kvantumhasznosítási tényezővel alakulnak át, s az átalakulás mértéke egyszerűen, gyorsan mérhető. Elvileg tehát az aktinometrázás egy pontosan ismert fotokémiai reakcióban elfogyó vagy keletkező részecske koncentrációjának mérésére vezethető vissza.

Ha a fényérzékeny, fotokémiai reakcióban eltűnő részecske koncentrációját követjük, akkor a reaktorban időegység alatt elnyelt fotonok mennyiségét az alábbi egyenlet alapján számíthatjuk ki:

$$d[A]/dt = -I_a \Phi_A / V. \quad (1)$$

Ahol $[A]$ = a besugárzott részecske koncentrációja az aktinométer oldatban, mól dm^{-3} , M , V az oldat térfogata, dm^3 , Φ_A az A részecske bomlására vonatkozó kvantumhasznosítási tényező, és I_a az időegység alatt elnyelt fény mennyisége, mól s^{-1} .

Ha a fotokémiai reakció végtermékének koncentrációját tudjuk könnyen és pontosan meghatározni, akkor a következő sebességi egyenletet használjuk fel számításainkhoz:

$$d[B]/dt = I_a \Phi_B / V. \quad (2)$$

Ahol $[B]$ az aktinométer oldatban az A anyag fotokémiai reakciója során képződő B stabilis végtermék koncentrációja, Φ_B a B termék képződésére vonatkozó kvantumhasznosítási tényező.

Az aktinométer oldatok fényelnyelésük alapján is csoportosíthatók. A reaktorba belépő és a reaktorban elnyelt fény mennyisége (I_a) közötti kapcsolatot, a Beer-Lambert törvény alapján, az alábbi összefüggés írja le.

$$I_a = I_0 (1 - 10^{-[A]\epsilon l}) \quad (3)$$

Ahol I_0 a gerjesztő fényforrásból származó, a reaktorba időegység alatt belépő fotonok mennyisége (mól s^{-1}), ϵ az A részecske moláris elnyelési együtthatója és l a fényt elnyelő oldatréteg vastagsága (az ún. optikai úthossz). Könnyen belátható, hogy az (1.3) egyenletet behelyettesítve (1.1), illetve (1.2) egyenletbe, csak akkor kapunk analitikusan, egyszerűen megoldható differenciálegyenletet, ha az $[A]\epsilon_A l$ szorzat nagyobb, mint kettő, vagy kisebb, mint 0,01. Az előbbi esetben, mivel az aktinométer ekkor csaknem teljesen elnyeli a belépő fényt, nagy fényelnyelésű aktinométerről beszélünk, vagyis $I_0 \approx I_a$. Ha ezt az (1.1), illetve az (1.2) egyenletbe behelyettesítjük, majd mindkét egyenletet a $t=0$ $[A]=[A]_0$ ill. $[B]=[B]_0$ kezdeti feltétel mellett megoldjuk, az alábbi egyszerű összefüggésekhez jutunk:

$$I_0 = V([A]_0 - [A]_t) / (\Phi_A t), \quad (4)$$

$$I_0 = V([B]_t - [B]_0) / (\Phi_B t). \quad (5)$$

Ahol $[A]_0$ az A részecske kezdeti koncentrációja, $[A]_t$ az A részecske koncentrációja az aktinóméter oldatban t besugárzási idő után, $[B]_0$ a B részecske kezdeti koncentrációja $[B]_t$ B részecske koncentrációja az aktinóméter oldatban t besugárzási idő után.

A kis fényelnyelésű aktinóméterek esetén - ekkor az oldat fényelnyelése kisebb, mint 1% - az I_a a fotokémiailag aktív részecske koncentrációjával arányos:

$$I_a = 2.303 I_0 \epsilon_A [A] l. \quad (6)$$

Ha az aktinóméter oldatban a fotokémiai reakció az alábbi sztöchiometria szerint megy végbe:



Ekkor az (1.6) egyenletet az (1.1) és a (1.2) egyenletekbe behelyettesítve, a következő összefüggéseket kapjuk:

$$[A]_t = [A]_0 \exp(-2.303 I_0 \epsilon_A l \Phi_A t / V), \quad (8)$$

$$[B]_t = [A]_0 n \{1 - \exp(-2.303 I_0 \epsilon_A l \Phi_B t / V n)\} + [B]_0. \quad (9)$$

A (1.8) és (1.9) egyenleteket linearizálva,

$$\ln([A]_t / [A]_0) = -2.303 I_0 \epsilon_A l \Phi_A t / V, \quad (10)$$

$$\ln\{(n[A]_0 + [B]_0 - [B]_t) / n[A]_0\} = -2.303 I_0 \epsilon_A l \Phi_B t / V n. \quad (11)$$

A besugárzási idő függvényében ábrázolva az (1.10), illetve az (1.11) egyenletek bal oldalának megfelelő mennyiségeket, olyan egyenest kapunk, melynek meredekségéből (m_A , illetve m_B) az I_0 fényintenzitás kiszámítható:

$$I_0 = -m_A V / (2.303 \epsilon_A l \Phi_A), \quad (12)$$

$$I_0 = -m_B V n / (2.303 \epsilon_A l \Phi_B). \quad (13)$$

Az ideális kémiai aktinómétereknek az alábbi követelményeknek kell eleget tenniük:

- A kvantumhasznosítási tényezőnek függetlennek kell lenni a fény intenzitásától, az aktinóméter koncentrációjától és a hőmérséklettől.
- Polikromatikus (összetett) fény esetén a vizsgált hullámhossztartományban az aktinóméternek közel azonos mértékben (lehetőleg teljesen) kell elnyelni a fényt, s a kvantumhasznosítási tényezőnek állandónak kell lenni, vagy az aktinóméter ún. hatásspektrumát kell jól ismerni.

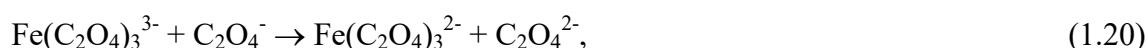
Azokat a rendszereket, amelyeknek keskeny elnyelési sávjuk van, csupán meghatározott hullámhosszknál – abban a tartományban, ahol jelentős a fényelnyelés - használhatjuk. Olyan hullámhossz tartományban, amelyen belül a kvantumhasznosítási tényező függ a hullámhossztól monokromatikus fényvel és a $\Phi(\lambda)$ függvény figyelembevételével végezzük a méréseket, illetve a számításokat.

Fényintenzitás mérése kálium-trioxaláto-ferrát(III) aktinométerrel

Hatchard-Parker-féle módszer

A mérés elve

A trioxaláto-ferrát(III) fényérzékeny komplex ion. Vizes oldatában látható és ultraibolya fény hatására fotoindukált redoxireakció megy végbe az alábbi mechanizmus szerint:



A vas(II)komplex fényelnyelése elhanyagolhatóan kicsi a vas(III)komplexé mellett, ezért a fotolízis alatt gyakorlatilag csak a trioxaláto-ferrát(III) nyeli el a reaktorba belépő fotonokat. A fotolízis alatt képződő vas(II)ionok koncentrációját az 1,10-fenantrolinnal képzett vas(II)komplex fényelnyelése alapján határozzuk meg:



Ahol, phen=1,10-fenantrolin. A $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ komplex vizes oldata vörös színű, az elnyelési sáv maximuma 510 nm hullámhossznál figyelhető meg. A fenantrolin komplex moláris elnyelési együtthatója 510 nm-nél $11000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Az 1-4 reakcióegyenletek szerint lejátszódó fotoredoxi folyamat $\varphi_{\text{Fe(II)}}$ kvantumhasznosítási tényezőjét különböző hullámhosszokra az I. táblázatban foglaltuk össze. A kvantumhasznosítási tényező megmutatja a fotokémiai reaktorban elnyelt 1 mól foton hatására keletkező vas(II)ionok mennyiségét (mól):

$$\varphi_{\text{Fe(II)}} = (d[\text{Fe}^{2+}]/dt)/I_{\text{av}}. \quad (1.23)$$

Ahol, $I_{\text{av}}=I_a/V_r$ a $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ által a reaktor egységnyi térfogatában (dm^3) időegység (s) alatt elnyelt fotonok mennyisége (mól), $V_r(\text{dm}^3)$ a reaktor térfogata.

A méréshez használt oldatok összetétele

1. Ferrioxalát aktinométer oldat; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $0.006 \text{ mól dm}^{-3}$ kénsavas ($0,05 \text{ mól dm}^{-3}$) vizes oldata.
2. Fenantrolin oldat; 1,10-fenantrolin 0.1% (m/m) vizes oldata.
3. Nátrium-acetát - ecetsav puffer oldat; 600 cm^3 1 mól dm^{-3} NaCH_3COO és 360 cm^3 $0,5 \text{ mól dm}^{-3}$ koncentrációjú kénsav oldat elegyét 1 dm^3 -re egészítjük ki desztillált vízzel.

Az 1.) és 2.) oldatok fényérzékenyek, ezért mindkettőt sötétben tároljuk!

A mérés kivitelezése

Az aktinométer oldatból, (1) 3 cm³-t bemérünk egy 1 cm optikai úthosszúságú 4 cm³ térfogatú kvarc küvetába. Az oldatot meghatározott ideig megvilágítjuk, majd a besugárzást követően az aktinométer oldat 2 cm³-ét egy 25 cm³-es normállombikba adagoljuk. Kevés vízzel, majd 5 cm³ acetát-pufferrel beállítjuk az oldat pH-ját és a fenantrolin reagenssel (2 cm³) a vas(II)ionokat trisz-fenantrolin komplexszé alakítjuk. Az oldatot ezután 25 cm³-re egészítjük ki, majd sötétben mintegy 20 percig állni hagyjuk, s ezt követően megmérjük az oldat fényelnyelését 510 nm-en, $D_{510\text{nm}}$. A mérést, legalább hat, különböző ideig végzett besugárzással megismételjük.

1.2.1.4. A mérési eredmények feldolgozása, értékelés

A mért fényelnyelés értékeket ábrázoljuk a besugárzási (megvilágítási) idő függvényében. Lineáris regresszióval egyenest illesztünk a mérési pontokra, s az egyenes meredekségéből, m (1/s) határozzuk meg a reaktor egységnyi térfogatában egységnyi idő alatt elnyelt fotonok mennyiségét, I (mól foton dm⁻³ s⁻¹). Ehhez természetesen figyelembe kell venni az analitikai eljárás során alkalmazott hígítást (2 cm³ mintát 25 cm³-re hígítottunk, tehát $V=12,5$), valamint a méréshez használt küvetta optikai úthosszát, $l=1$ cm és a fenantrolin komplex moláris elnyelési együtthatóját 510 nm-nél, $\varepsilon_{510}=11000$ mol⁻¹ dm³ cm⁻¹. A fenantrolin komplex koncentrációjával kifejezett meredekség:

$$m_{\text{fen}}=m/\varepsilon l \text{ (mól dm}^{-3} \text{ s}^{-1}\text{)}. \quad (1.24)$$

Figyelembe véve a hígítást az időegység alatt egységnyi térfogatban képződő Fe(II) mennyiségét kapjuk.

$$d[\text{Fe}^{2+}]/dt=12.5m_{\text{fen}} \text{ (mól dm}^{-3} \text{ s}^{-1}\text{)} \quad (1.25)$$

Ebből a kvantumhasznosítási tényező ismeretében I_{av} a (1.23) egyenlet alapján számítható ki.

A mérési jegyzőkönyvnek az alábbiakat kell tartalmazni

1. Az I. táblázat adatai alapján készített $I_a - \lambda$ és $\varphi_{\text{Fe(II)}} - \lambda$ grafikonokat.
2. Táblázatban összefoglalva a különböző (t_0 , t_1 , t_2 stb.) ideig megvilágított aktinométer és a fenantrolin reagens elegyítésekor kapott oldatok 510 nm-nél mért fényelnyelésének értékeit (D_1 , D_2 , D_3 , stb.), amelyek arányosak a fotoreakcióban képződő vas(II) ionok koncentrációjával.
3. A $D_{510\text{nm}} - t$ diagramot; mért és lineáris regresszióval illesztett adatokkal.
4. A számítás menetét, a számított I_a értéket, továbbá a reaktorba időegység alatt belépő összes fény mennyiségét (mól foton s⁻¹).

I. Táblázat. A vas(II) képződésének kvantumhasznosítási tényezője trioxalato-ferrát(III) kémiai aktinométer oldatban, szobahőmérsékleten a fotolízis hullámhosszának függvényében

Hullámhossz, nm	[Fe(C ₂ O ₄) ₃ ³⁻], M	Elnyelt fényhányad	Kvantumhasznosítási tényező
579	0,15	0,118	0,013
577	0,15	0,118	0,013
546	0,15	0,061	0,15
509	0,15	0,132	0,86
480	0,15	0,587	0,94
468	0,15	0,850	0,93
436	0,15	0,997	1,01
436	0,006	0,615	1,11
405	0,006	0,962	1,14
366	0,006	1,00	1,21
366	0,15	1,00	1,26
			1,20
			1,15
334	0,006	1,00	1,23
313	0,006	1,00	1,24
297	0,006	1,00	1,24
254	0,006	1,00	1,25

3. A tallium(III)-porfirin képződési kinetikája

A mérés elméleti háttere

A biokémia és a fotokémia egyik legjelentősebb vegyületcsaládját képezik a porfirin-származékok, hiszen az élettani szempontból legfontosabb bioszervetlen vegyületek tetemes része tartalmazza a négy pirrol-gyűrűből metilidin-hídon történő összekapcsolódásával létrejövő síkban konjugált kötésrendszert tartalmazó vázat, mely a közepén fémionok koordinatív megkötésére alkalmas. Az „élet színanyagainak” is nevezik őket, hiszen a legerősebb fényelnyeléssel rendelkező anyagok közé tartoznak; a porfirin név maga is erre utal: a görög pórpúra (bíbor) szóból származik.

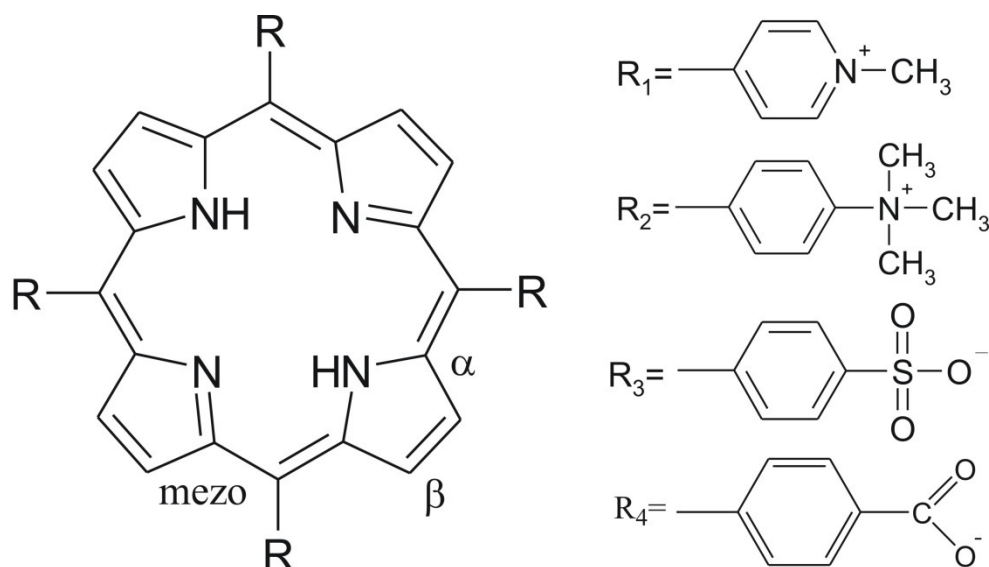
A tetrapirrolok szabad formában is megtalálhatóak a természetben feofitin, koproporfirin, uroporfirin I, III izomerjei, valamint a protoporfirin-IX formájában, de a különböző fémionokkal alkotott komplexeik teszik igazán változatosá az elterjedtségüket.

A természetes fém-porfirinek egyik, talán legfontosabb képviselője a klorofill-a és -b megjelenési formájában található, Mg^{2+} ionnal képzett klorinkomplex, mely a szárazföldi élet kialakulását lehetővé tevő O_2 gáznak a légkörben való feldúsulását segítette elő a zöld növényekben lejátszódó fotoszintézis katalízisének segítségével; a klorin fitolokkal kisegítve biztosítja a napfény energiájának összegyűjtését és átalakítását kémiaileg felhasználható formára, ami ebben a folyamatban elektronátadással valósul meg.

A hemoglobinban – a legtöbb keringési rendszerrel rendelkező élőlény vérének O_2 szállításáért felelős fehérjekomplexumban – a protoporfirin-IX-hez Fe^{2+} ion kapcsolódik, melynek az oxigénnel kialakuló koordinációs kötésre, illetve ennek megszüntetésére való hajlamát az összetett ligandum megfelelően képes befolyásolni, így a szervek egyenletes vérellátását biztosítani. A puhatestűek, lábasfejűek testnedvében a hemocianin (Cu), további néhány puhatestűben a hemovanádium (V) lát el hasonló feladatot. De a hem a proszтетikus csoportja a mioglobinnak is, ami pedig az oxigén tárolásáért felelős. Valamint a vas(II/III)-porfirinek elektronátadási hajlamának kiaknázásán alapulnak a citokrómokban lejátszódó redoxireakciók – melyekben azért Cu^{2+} ionok is részt vesznek –, de a katalitikus oxidációkért felelős oxidáz, peroxidáz, valamint a peroxidok bontásában közrejátszó kataláz enzimek alkotója is a hem. A metilreduktázok F430 kofaktora a legredukáltabb tetrapirrolok a természetben, melyben nikkell(II)ion kötődik egy módosult dodekahidroporfirinhez. De a korrin-vázás B_{12} -vitamin is tetrapirrolok-vegyület, csak a porfirinváz egyik metilidin-hídja helyett közvetlen kötés található benne két alfa-pirrol-szénatom között.

A természetes fém-porfirinek a pirrolok szubsztituáltak, mely oldalláncok biztosítják a kötődést a fehérjékhez. A porfirinkémiai kutatások megkönnyítésére vízoldható származékokat állítottak elő a metilidin-hidakon történő ionos szubsztitúciókkal. Így elkerülhető az emberi szervezetet gyakran károsító szerves oldószerek alkalmazása, amelyek a veszélyességük mellett, például a fotokémiai reakciókat is befolyásolhatják; és így a metalloporfirinek előállítására sem kell a fémionnak lipofil ligandumokkal alkotott drága komplexeit vagy fázistranszfert elősegítő komponenseket használni, hiszen a fémionok egyszerű szervetlen sói vizes közegben könnyebben alkalmazhatók, vizsgálhatók. Azért

érdeemes az anionos formákkal koordinációs kémiai vizsgálatokat végezni, mivel negatív töltésük megkönnyítheti a pozitív fémion megkötődését; ebben a laboratóriumi gyakorlatban a $\text{H}_2\text{TSPP}^{4-}$ aniont (jelölése a továbbiakban: H_2P^{4-}) fogjuk használni.

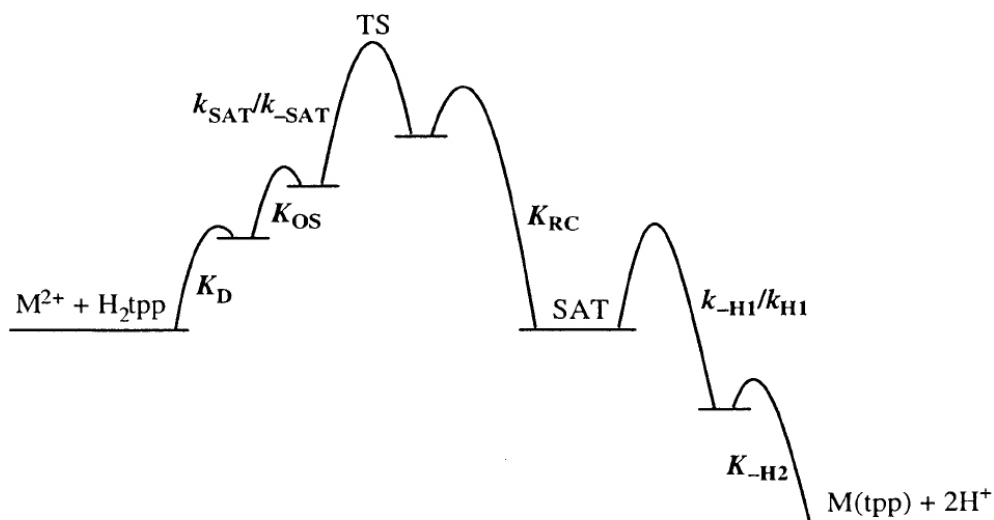


1. ábra. A metilidin-hidakon helyettesített porfirin-váz és a vízdoldhatóságot biztosító, leg-gyakrabban alkalmazott szubsztituensek; a keletkező vegyületek elnevezése: R_1 esetén $\text{H}_2\text{TMPYP}^{4+}$ =5,10,15,20-tetrakis(N-metil-piridinium-4-il)-porfirin-kation, R_2 esetén $\text{H}_2\text{TAPP}^{4+}$ =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-szulfonát-fenil)-porfirin-anion, jelölése, R_4 esetén $\text{H}_2\text{TCPP}^{4-}$ =5,10,15,20-tetrakis(4-karboxifenil)-porfirin-anion.

A szénatomok számozása az egyik pirrolgyűrű α , vagyis nitrogén melletti szénénél kezdődik, és a gyűrű β , azaz másik szénatomja felé indul, így kapják a mezo, vagyis a metilidin-híd szenei minden ötödik sorszámot.

A fémionoknak a porfirin koordinációs üregébe történő beépülése összetett folyamat, mely az alábbi hat feltételezhető részlépés eredője:

1. A szabad porfirin torzulása (K_D előegyensúlyi állandóval);
2. $L_x\text{M-PH}_2$ külsőszféra-komplex képződése (K_{OS});
3. $L_{x-1}\text{M-PH}_2$ a tényleges köztitermék (intermediate sitting-atop, i-SAT) kialakulása a fémion első oldószerének (vagy ligandumának) elvesztésével (K_{SAT});
4. $L_{x-2}\text{M-PH}_2$ a fémion második oldószerének elvesztésével (K_{RC} egyensúlyi állandóval);
5. $L_{x-2}\text{M-PH}$ a fémion a következő oldószerét a porfirin első protonjával együtt egy külső oldószermolekula hatására veszíti el (K_{H1});
6. MP a fémion maradék oldószerrei a második protonnal együtt távoznak egy újabb külső oldószermolekula segítségével (K_{H2}).



1. séma. A fémion beépülésének feltételezhető mechanizmusa.

A mérés célja

A másodfajú fémionok közül a háromszorosan pozitív töltésű és 95 pm-es sugárral rendelkező tallium(III)ion alakítja ki az egyik legstabilabb, 1:1-es összetételű koordinációs vegyületet az anionos porfirinnel, de a fémion erős hidrolízisének megakadályozására érdemes vízben jól oldódó komplex-ionjának formájába hozni: esetünkben Cl^- ionok 1 M koncentrációban történő alkalmazásával döntően tetrakloro-tallát(III) formát kialakítani. Ez a komplex megfelel a kísérleteinkhez, hiszen a porfirin képes kiszorítani a Cl^- ionokat a $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}$ elektronkonfigurációjú Tl^{3+} ion koordinációs szférájából, így létre tud jönni a kívánt fém-porfirin:



A gyakorlati feladat során több tallium(III)-koncentráció mellett vizsgálják meg a komplexképződési folyamatot, hogy eldönthessék: a sebességmeghatározó-lépésben szerepet játszik-e a fémion, és ha igen, akkor milyen rendű az adott lépés a fémion koncentrációjára nézve. Ennek ismeretében adják meg a bruttó képződés sebességi állandóját is!

A gyakorlat kivitelezése

1. A rendelkezésre álló törzsoldatokból készítsenek egy 10 cm³-es mérőlombikban porfirin alapoldatot, mely 1,5×10⁻⁶ M koncentrációban tartalmazza az anionos porfirint és 1 M-osban a NaCl-ot!
2. Ebből 3 ml-et finnpipetta segítségével juttassanak 3 darab 1,0 cm-es optikai úthosszú küvettába, melybe kisméretű mágneses keverőt is helyezzenek!
3. Vegyék fel az elnyelési színeképüket 350-800 nm tartományban a Specord S100 egyfényutas, diódasoros spektrofotométerrel, miután az Aspect Plus nevű kezelőprogramjában a mérési paramétereket beállították: a készülék 30 ms-os időintervallumokon mérjen, és ebből 30 eredményt átlagoljon –

c:\BevKemKut\labor1.par fájl behívásával elérhető -, így a mérés hibája elvileg 0,001 abszorbanciánál kisebb – de erről meggyőződhetünk magának a referenciának a megméréseivel!

- Ezután állítsák a spektrofotométert sorozatos mérési üzemmódba, még hozzá úgy, hogy tízszer mérjen kezdetben 10, majd tízszer 20, 40, 80 másodpercenként (c:\BevKemKut\labor2.par)! A mérés megkezdése előtt kapcsolják be a kevertetést, majd juttassanak a küvettába a tallium(III)-törzsoldatból annyit, hogy a koncentrációja 1, 2, ill. 3×10^{-5} M legyen! Ha valamelyik sorozatos mérés végére nem tűnt volna el a kiindulási szabad porfirin elnyelési sávja (413 nm körül), akkor annak az oldatnak a színeképét mérjék meg valamivel később is, akár a következő sorozatos mérés után!
- A művelet befejeztével kapcsolják ki a műszert!

A mérések kiértékelése

A mérési eredményeket a c:\BevKemKut\on belül az aktuális dátummal jelzett könyvtárba helyezzzük el!

- Az első színekép felvételéből és a bemérési porfirin-koncentrációból meghatározható a szabad porfirin moláris elnyelési színeképe a Bouguer-Lambert-Beer törvény felhasználásával; majd a kinetikai mérések utolsó színeképe (vagy a sorozatos mérések utolsó eleme vagy az utánmérés eredménye) alapján a kialakuló tallium(III)-komplex moláris abszorpciós spektruma.
- Ezek ismeretében a kinetikai mérésorozatokat a teljes hullámhossz-tartományon elemezhetők, vagyis az aktuális koncentrációk minden időpillanatban kiszámolhatóak:

$$A_{\lambda}^t = I^* \left\{ \varepsilon_{\lambda, H_2P^{4-}} \times \left(c_{H_2P^{4-}} - [(Cl)Tl^{III}P^{4-}]^t \right) + \varepsilon_{\lambda, (Cl)Tl^{III}P^{4-}} \times [(Cl)Tl^{III}P^{4-}]^t \right\}$$

- Az idő függvényében ábrázolva a komplex aktuális koncentrációját a görbe kezdeti meredeksége alapján a reakció kezdeti sebessége (v_0) meghatározható. Ha ezt elvégezzük mindhárom sorozatos mérésre, és a kapott, kezdeti reakciósebességek logaritmusát az alkalmazott fémion-koncentráció logaritmusának függvényében ábrázoljuk, akkor az így kapott görbe meredeksége a folyamat rendősége lesz a tallium(III)ionra nézve:

$$v = \frac{d[(Cl)Tl^{III}P^{4-}]^t}{dt} = k_+ [H_2P^{4-}]^x [Tl^{III}Cl_4^-]^y$$

$$\lg v_0 = \lg k_+ + x \times \lg c_{H_2P^{4-}} + y \times \lg c_{Tl^{3+}}$$

Továbbá a komplex képződésének bruttó sebességi állandója (k_+) is kiszámolható, ha elfogadjuk, hogy a sebesség-meghatározó lépés a reagensek asszociációja, mely a porfirinre nézve is elsőrendű ($x=1$).

4. A tallium(III)-porfirin elsődleges fotokémiája

Bevezetés a porfirin-kémiába

A biokémia és a fotokémia egyik legjelentősebb vegyületcsaládját képezik a porfirin-származékok, hiszen az élettani szempontból legfontosabb bioszervetlen vegyületek tetemes része tartalmazza a négy pirrol-gyűrűből metilidin-hídon történő összekapcsolódásával létrejövő, síkban konjugált kötésrendszerrel rendelkező vázát, mely a közepén fémionok koordinatív megkötésére alkalmas. Az „élet színanyagainak” is nevezik őket, hiszen a legerősebb fényelnyeléssel rendelkező anyagok közé tartoznak; a porfirin név maga is erre utal: a görög pórhüra (bíbor) szóból származik.

A tetrapirrolok szabad formában is megtalálhatóak a természetben feofitin, koproporfirin, uroporfirin I, III izomerjei, valamint a protoporfirin-IX formájában, de a különböző fémionokkal alkotott komplexeik teszik igazán változatosá az elterjedtségüket.

A hemoglobinban – a legtöbb keringési rendszerrel rendelkező élőlény vérének O_2 szállításáért felelős fehérjekomplexumban – a protoporfirin-IX-hez Fe^{2+} ion kapcsolódik, melynek az oxigénnel kialakuló koordinációs kötésre, illetve ennek megszüntetésére való hajlamát az összetett ligandum megfelelően képes befolyásolni, így a szervek egyenletes vérellátását biztosítani. Néhány puhatestűben a hemovanádium (V), illetve alacsonyabbrendű élőlényekben a pinnaglobin (Mn) és a koboglobin (Co) lát el hasonló feladatot. De a hem a prosztetikus csoportja a mioglobinnak is, ami pedig az oxigén tárolásáért felelős. Valamint a vas(II/III)-porfirinek elektronátadási hajlamának kiaknázásán alapulnak a citokrómokban lejátszódó redoxireakciók – melyekben azért Cu^{2+} ionok is részt vesznek –, de a katalitikus oxidációkért felelős oxidáz, peroxidáz, valamint a peroxidok bontásában közrejátszó kataláz enzimek alkotója is a hem. A metilreduktázok F430 kofaktora a legredukáltabb tetrapirrol a természetben, melyben nikkell(II)ion kötődik egy módosult dodekahidroporfirinhez. De a korrin-vázás B_{12} -vitamin is tetrapirrol-vegyület, csak a porfirinváz egyik metilidin-hídja helyett közvetlen kötés található benne két alfa-pirrol-szénatom között.

Azonban a természetes fém-porfirinek egyik, talán legfontosabb képviselője a klorofill-a és -b megjelenési formájában található, Mg^{2+} ionnal képzett klorinkomplex, mely a szárazföldi élet kialakulását lehetővé tevő O_2 gáznak a légkörben való feldúsulását segítette elő a zöld növényekben lejátszódó **fotoszintézis** katalízisének segítségével. Két szintestrendszer együttes működése tehető felelőssé a teljes folyamatért, melyek közül az egyikben (PS-I.) a szén-dioxid fotoindukált redukciója, míg a másikban a (PS-II.) víz fotooxidációja zajlik – ám némely baktérium utóbbira képtelen, így szerves vegyületeket, legtöbbször kéntartalmúakat használ elektrondonorként. Ebben, a földi élet ilyenformájú kialakulása és fennmaradása szempontjából létfontosságú biokémiai reakciósorban a klorofilok végzik döntően a fotonok elnyelését és a gerjesztési energia szállítását a fitollokkal együtt kialakított antennarendszerben, majd a reakciócentrumban elektronleadás is bekövetkezhet a feofitin irányába.

A napenergia mesterséges hasznosításában az emberiség energiaigénye szempontjából a víz redukciója hasznosabb, hiszen a megfelelően vezetett reakciójának

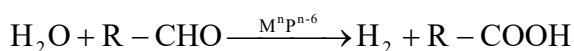
terméke az üzemanyagként remekül alkalmazható hidrogéngáz, melyhez a fotoszintézis „katódján” zajló félreakcióban pedig a víznek, pontosabban az O_2 képződését követően a hidrogén- vagy oxónium-ionnak kell redukálódnia. A mesterséges porfirin-komplexekben a gyűrű-szubsztituensek, a központi fémionok, illetve azok axiális ligandumainak változtatásával az abszorpciós érzékenységük a látható fény szinte egész tartományára kiszélesíthető, így a napsugárzás földfelszínre érkező energiájának döntő többsége átalakítható ezen vegyületek segítségével kémiai energiává.

A hidrogén fotokémiai előállítására kezdetben fémionok oldatának besugárzásával keletkező fotoelektronok révén történő redukcióval próbálkoztak, ehhez viszont általában 360 nm alatti, azaz ibolyántúli sugárzásra volt szükség, viszont a ciklizáláshoz felhasznált nemesfém (általában Pt) és elektrondonorok (általában aszkorbinsav, EDTA, cisztein vagy merkaptotanol) jelenléte ellenére sokszor a nemkívánt, visszafelé irányuló reakció nagyban rontotta a hozamot. Majd különböző színezőanyagokat (pl. akridin-festékeket) is elegyítettek a fémionok oldatához, és a regeneráláshoz, vagyis ezek visszaoxidálásához viologén-származékokat is bevetettek, de a folyamat összehatékonyságát nem tudták megfelelő szintre hozni. A Shilov-rendszerben kromoforként ruténiumionok piridilszármazékokkal alkotott komplexeit használva érték el a kívánt eredményeket, de a porfirinek és a ftalocianinok az UV-látható és még a közeli infravörös tartományban is jelentkező nagyobb együttthatójú elnyelésüket is tekintve jobban megfelelnek erre a célra – előbbiek a napfény akár 40-45 %-át, míg utóbbiak 50 %-ánál is nagyobb hányadát abszorbeálhatják. Ezen két vegyületcsalád közül pedig a porfirinek azért terjedtek el jobban az ilyenirányú kísérletekben, mert a ftalocianinoknál kevésbé hajlamosak az inaktivitást is okozó aggregációra, a redoxipotenciáljaik is megfelelőbbek a vízbontási igényekhez, és a fényérzékenyítésben szerepet játszó triplétt állapotuk élettartama is hosszabb. Továbbá a porfirinekben a vízdoldhatóságot biztosító ionos szubsztituensek negatív töltése azzal segíti elő a gerjesztési energia vagy az elektron átadását, hogy a pozitív töltésekkel szemben delokalizáció is fellép, így az elektronszállásuk jobban is érvényesül – főleg ha a pirrolokön történik a helyettesítés, de a delokalizáció megvalósulása miatt könnyebb a metilidin-hidak hidrogénjeit lecserélni. Azonban a kationos porfirinek esetén a gyökion képződése, azaz a töltésszeparáció hatékonyabb, ami a metil-violéggel történő reakció esélyét megnövelve mégis megfelelő alkalmazhatóságot eredményezett.

A fényenergia hasznosítása mellett a fotoszenzibilizációban, fényérzékenyítésben is elterjedten használatosak a porfirin-vegyületek legfőképpen a szinglett oxigén előállítása területén, melyet az orvosi gyakorlatban (a fotodinamikus terápiában és sterilizálásban) is bevetnek. A preparatív szerves kémiában is előszeretettel alkalmazzák őket szenzibilizátorként, a szerves kémiai reakciók közül pedig pl. az oxoanion redukciók utánzásában.

Ezeket a sajátságokat az ún. síkon-belüli vagy normál fém-porfirinek körében vizsgálták mélyrehatóbban, melyekben a fémion a porfirin koordinációs üregébe koplánárisan képes beilleszkedni. Mert ha a fémion sugara, ionrádiusza meghaladja a kritikus 80 pm körüli

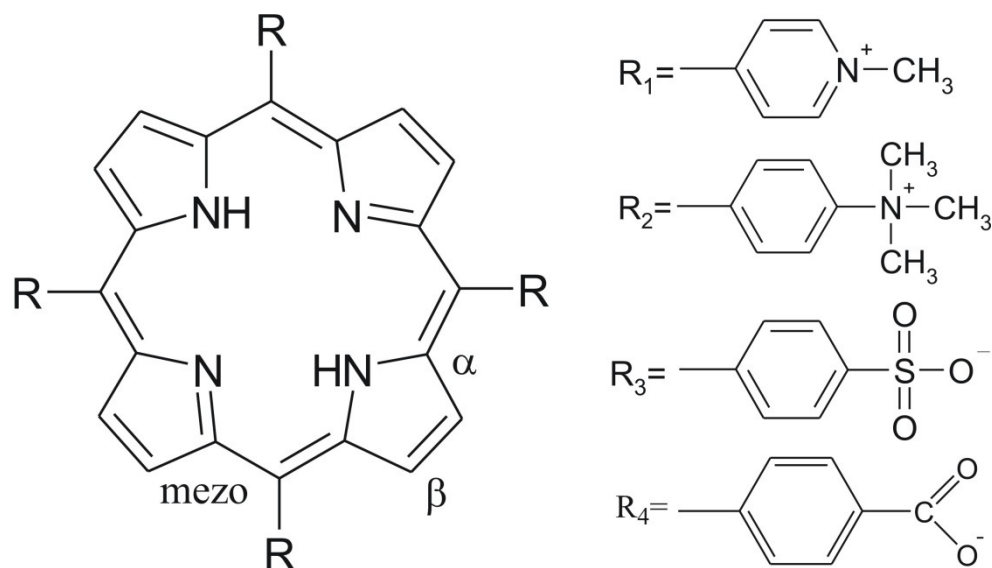
értéket, vagy ha akörüli mérettel rendelkezik, de nem hajlamos a síknégyzetes orientációra, akkor – a koordinációs üreg korlátozott mérete miatt – csak a ligandum síkja felett tud elhelyezkedni benyúlva a pirrol-nitrogének közötti térbe, miközben a ligandumot torzítja, így erősebben kötődik két átlósan elhelyezkedő nitrogénatomhoz, míg a másik átló mentiek – az sp^3 hibridizációs jellegük felerősödése következtében – a felület ellentétes oldalán válnak támadhatóbbá. Így jönnek létre **az ún. síkon-kívüli (out-of-plane=OOP) vagy sitting-atop=SAT (tetején ülő) komplexek**, melyek általában kisebb termodinamikai stabilitással és kinetikai inertséggel bírnak, vagyis a normál metalloporfirinekhez képest gyorsabban képződnek, de gyorsabban is alakulnak át, ami alkalmassá teszi őket normál társaik előállításának katalízisére; ez például abban nyilvánul meg, hogy nyomnyi mennyiségű Hg^{2+} ion jelenléte nagyságrendileg meggyorsítja a közepes méretű fémion beépülését a vázba. De a planáris komplexek képződésének mechanizmusában is kimutatták már az átmeneti SAT szerkezetet, ami azzal magyarázható, hogy a fémion megkötődése és az üregbeli protonok leszorulása kissé elkülönül időben. Továbbá a napenergia tárolására szolgáló energiagazdag vegyületek (például H_2 , H_2O_2) fotoindukált körfolyamatokban történő képzésének katalízisére azért alkalmasak ezen nem-planáris fém-porfirinek, mivel a fémion síkon kívüli elhelyezkedése a közvetett, ám hatékony ligandumról fémionra irányuló töltésátvitel irreverzibilitásának valószínűségét megsokszorozza, ezáltal a reakció olyan megfelelő redoxi reagensek jelenlétében is ciklizálható, melyek alapállapotban egymással nem lépnének reakcióba, így pedig értékes terméké alakulhatnak, pl.



A szerkezetben bekövetkező változások a porfirin-aggregációknak korábban ismeretlen fajtájára is rávilágítottak: a már jól ismert fej-farok (melyben az egyik porfirin ürege fölé a másik gyűrű szubsztituense kerül), a helyettesítő alkil-láncokon, ill. a fémionok közti hídon keresztül létrejövő kovalens kapcsolaton túl SAT komplexekben a fémion maga is összekötheti a két ligandumot úgy, hogy egyszerre mindkettőhöz koordinálódik – ún. fej-fej kapcsolatban –, ezeket „szendvics” szerkezetként szokták említeni.

A metalloporfirinek elsődleges fotokémiájának vizsgálata során – vagyis a fentemlített folyamatban a katalitikus ciklus zárásához szükséges reagensek hiányában – a fémion sík feletti elhelyezkedése lehetővé teszi, hogy az elektronátmenettel járó töltéscsökkenése és méretnövekedése (együttesen erőteljes töltéssűrűség-esése) következtében meggyengülő koordinációs kötés nagyobb valószínűséggel szűnjön meg, ezzel végképp megakadályozva az MLCT-t és előmozdítva a további gyűrűoxidációt. Így nyíltláncú dioxo-tetrapirrol-származék (bilinon) jön létre, mely a látható fény tartományában sokkal kisebb eséllyel abszorbeál, tehát a porfirin-komplexre jellemző intenzív elnyelési sáv eltűnését tapasztaljuk. Ennek a reakciónak a kiismerését követően tervezhető a fentemlített fotoindukált katalitikus ciklus. Azonban a fém-porfirinek gerjesztett állapotában nem csak redoxi folyamatok mehetnek végbe, hanem fotoindukált disszociációs, valamint szerkezeti változással járók is. Előbbiek köréhez tartozik a fémion lehetséges axiális ligandumának lelépése – mely egyben szerkezeti

változást is okoz a fémion síkon kívüli elhelyezkedésére kifejtett hatása révén –, illetve a SAT komplexek körében magának a fémion és porfirin közötti koordinatív kötésnek az egyszerű felbomlása, továbbá szendvics komplexeknél az összetett szerkezetek darabolódása. A szerkezeti változások kategóriájához tartozik még a fény hatására, a ligandum torzulásának mértékében vagy módjában bekövetkező változás.



1. ábra. A metilidin-hídon helyettesített porfirin-váz és a vízdoldhatóságot biztosító, leggyakrabban alkalmazott szubsztituensek; a keletkező vegyületek elnevezése:

- R_1 esetén H_2TMPYP^{4+} =5,10,15,20-tetrakis(N-metil-piridinium-4-il)-porfirin-kation,
 R_2 esetén H_2TAPP^{4+} =5,10,15,20-tetrakis(4-trimetil-ammónium-fenil)-porfirin-kation,
 R_3 esetén H_2TSPP^{4-} =5,10,15,20-tetrakis(4-szulfonátofenil)-porfirin-anion,
 R_4 esetén H_2TCPP^{4-} =5,10,15,20-tetrakis(4-karboxifenil)-porfirin-anion.

A szénatomok számozása az egyik pirrolgyűrű α , vagyis nitrogén melletti szénénél kezdődik, és a gyűrű β , azaz másik szénatomja felé indul, így kapják a mezo, vagyis a metilidin-híd szenei minden ötödik sorszámot.

A természetes fém-porfirinek a pirrolokön szubsztituáltak, mely oldalláncok biztosítják a kötődést a fehérjékhez. A porfirinkémiai kutatások megkönnyítésére **vízdoldható származékokat** állítottak elő a metilidin-hidakon történő ionos szubsztitúciókkal. Így elkerülhető az emberi szervezetet gyakran károsító szerves oldószerek alkalmazása, amelyek a veszélyességük mellett, például a fotokémiai reakciókat is befolyásolhatják; és így a metalloporfirinek előállítására sem kell a fémionnak lipofil ligandumokkal alkotott drága komplexeit vagy fázistranszfert elősegítő komponenseket használni, hiszen a fémionok egyszerű szeretlen sói vizes közegben könnyebben alkalmazhatók, vizsgálhatók. Azért érdemes az anionos formákkal koordinációs kémiai vizsgálatokat végezni, mivel negatív töltésük megkönnyítheti a pozitív fémion megkötődését, a fotokémiai mérésekben pedig ez az elektronikus tényező megnövelheti az elektronátmenetek hatékonyságát; ebben a laboratóriumi gyakorlatban a H_2TSPP^{4-} aniont (jelölése a továbbiakban: H_2P^{4-}) fogjuk használni.

A gyakorlat elve

A fotokémiai reakciók kiváltásához a folytonos besugárzások alatt a nagyteljesítményű, 200 W-os Xe-Hg-gőzlámpát és monokromátort tartalmazó AMKO LTI fotolízis-berendezést használják, melynek fényintenzitását kálium-trioxalato-ferrát(III) komplexszel történő aktinometrációkon keresztül mérhető ki az adott optikai úthosszú küvettákra több hullámhosszon is, amelyekből extra- vagy intrapolálhatnak az aktuális paraméterekre. A besugárzások hatására bekövetkező színképi változások követésével meghatározhatjuk, hogy a fotonok milyen valószínűséggel, mekkora kvantumhasznosítási tényezővel váltják ki a fotokémiai folyamatokat.

$$I_0 \Phi (1 - 10^{-A}) = \frac{dc}{dt} = -\frac{dA}{\epsilon l dt}$$
$$I_0 \Phi \epsilon l (1 - 10^{-A_0}) t = A_0 - A$$

ahol I_0 a fény intenzitásának megfelelő, a küvettában időegység alatt elnyelt fotonok koncentrációja (Ms^{-1}), Φ a fotokémiai kvantumhasznosítási tényező, A a besugárzott oldat aktuális, A_0 a kezdeti abszorbanciája az adott hullámhosszon, dc/dt az időegység alatt bekövetkező koncentrációváltozás (Ms^{-1}), a termék esetében növekedés, a kiindulási anyag esetében csökkenés, ϵ a kiindulási komplex moláris abszorbanciája a besugárzási hullámhosszon ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), l a küvettahossz (cm), dA/dt az abszorbancia idő szerinti változása.

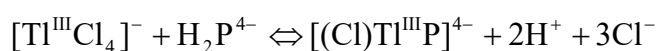
Egyszerű esetben elterjedten alkalmazzák az ún. kezdeti meredekség módszert, mely végülis nem számol azzal, hogy a besugárzás alatt az anyag bomlása miatt csökken a fényelnyelés, hanem a kezdeti A_0 abszorbanciának megfelelő értéket használja fel, és így az A vs. t függvény kezdeti meredekségéből adja meg Φ -t. Így gyakorlatilag az első besugárzási időintervallumon bekövetkező abszorbancia-változás a domináns a kiértékelésben. Ám ha az összes pontot figyelembe akarjuk venni a pontosabb meghatározáshoz, akkor olyan megfontolást tehetünk, mely alapján egy differenciál-egyenlet írható fel, illetve integrálással oldható meg; és ezen a módon a fényelnyelés folyamatos csökkenésével is számolunk. Bár a linearizálási módszerek a hibákat felerősíthetik, ez esetben mégis indokoltabb az alkalmazásuk, mert a további mérési pontok sokkal nagyobb hangsúlyt kapnak a kiértékelésben:

$$\Phi \int_0^t dt = -\frac{1}{I_0 \epsilon l} \int_{A_0}^A \frac{1}{1 - 10^{-A}} dA$$
$$\Phi t = \frac{A_0 - A + \lg \frac{1 - 10^{-A_0}}{1 - 10^{-A}}}{I_0 \epsilon l}$$

Ebben a képletben a logaritmusos tag végülis a kezdeti meredekség módszerének korrekciójaként is értelmezhető; ezt az összefüggést a fotoredoxi kvantumhasznosítási tényező „illesztett módszerrel” történő meghatározásának nevezzük. Ezzel a módszerrel

eldönthető, hogy tényleg egyetlen részecskefajta felelős a besugárzási hullámhosszon a fényelnyelésért, valamint hogy csak annak a koncentrációjától függ a kiváltott fotokémiai folyamat, mert ha mégsem, akkor az idő függvényében ábrázolva az egyenlet jobb oldalát nem fogunk egyenest kapni. Ennek oka lehet az is, hogy a fotokémiai folyamatnak a mechanizmusa változik meg.

A másodfajú fémionok közül „A tallium(III)-porfirin képződési kinetikája” című Koordinációs kémiai laboratóriumi gyakorlat kapcsán ismertetett okoknál fogva a háromszorosan pozitív töltésű és 95 pm-es sugárral rendelkező tallium(III)iont használjuk, mely az egyik legstabilabb, 1:1-es összetételű, síkon-kívüli koordinációs vegyületet alakítja ki az anionos porfirinnel. Azonban a fémion erős hidrolízisének megakadályozására ugyebár érdemes vízben jól oldódó komplex-ionjának formájába hozni: esetünkben Cl^- ionok 1 M koncentrációban történő alkalmazásával döntően tetrakloro-tallát(III) formát kialakítani:



A mérés kivitelezése

4. A rendelkezésre álló törzsoldatokból készítsenek egy-egy 5 cm³-es mérőlombikban tallium(III)-porfirin oldatot, mely 1,5×10⁻⁶ M koncentrációban tartalmazza az anionos porfirint, 1 M-osban a NaCl-ot, valamint 1,5×10⁻⁶ M, ill. 1,5×10⁻⁵ M legyen Ti^{3+} -ra nézve!
5. Ezekből 3-3 ml-et finnpipetta segítségével juttassanak 1,0 cm-es optikai úthosszú küvetákba, melyekbe kisméretű mágneses keverőt is helyezzenek!
6. Kapcsolják be az AMKO LTI fotolízis-berendezést, hogy kellően bemelegedhessen: ez akkor következik be, ha a 6 A áramerősség mellett a feszültség elérte a 22 V-ot!
7. A Koordinációs kémiai laboratóriumi gyakorlat tapasztalata alapján a nagyobb fémion-koncentráció esetén a komplexképződési egyensúly kb. félóra alatt áll be, így ennyi idő elteltével vegyék fel az elnyelési szinképét 350-1100 nm tartományban a Specord S600 egyfényutas, diódasoros spektrofotométerrel! Ehhez az Aspect Plus nevű kezelőprogramjában a mérési paramétereket állítsák be úgy, hogy a készülék 6 ms-os időintervallumokon mérjen, és ebből 30 eredményt átlagoljon – c:\BevKemKut\labor1.par fájl behívásával elérhető –, így a mérés hibája elvileg 0,001 abszorbanciánál kisebb, de erről meggyőződhetnek magának a referenciának a megméréseivel! A mérési eredményeket a c:\BevKemKut\on belül az aktuális dátummal jelzett könyvtárba helyezték el!
8. Állítsák be a besugárzó-berendezés monokromátorát a tallium(III)-porfirin elnyelési maximumához tartozó hullámhosszra (~427 nm), és mérjék meg a fényáram energiájával arányos feszültségjelét a Se-fényelem segítségével! Indítsák be a mágneses kevertetőt is, majd kezdjék meg a fotolízist! A folyamat során a mintát helyezték át kezdetben négyszer 1, majd négyszer 2, 4, ill. 8 percenként a

spektrofotométerbe, és mérjék meg a színeképét!

9. Ezt követően, a másik, kevesebb fémiont tartalmazó oldattal is hasonlóan járjanak el!
10. A művelet befejeztével kapcsoljuk ki a műszereket!

A mérések kiértékelése

1. A két besugárzási kísérletet értékeljük ki a kezdeti meredekség és az illesztett módszerrel is! Előbbihez ábrázoljuk a 427 nm-en mért abszorbanciókat a besugárzási idő függvényében, és határozzák meg a kezdeti meredekségét, melynek abszolútértékéből számítható a fotokémiai folyamatok bruttó kvantumhasznosítási tényezője! Ehhez a fotolízis-berendezés fényintenzitását kell az aktinometrási eredményekből aktualizálni:

$$I_0 = I_{akt} \times \frac{U_0}{U_{akt}} \times \frac{\lambda_0}{\lambda_{akt}}$$

ahol I_0 [M/s] a besugárzás alatt a fényintenzitás U_0 [mV] feszültségjel mellett λ_0 [nm] hullámhosszon, I_{akt} (M/s) pedig az aktinometráls során meghatározott fényintenzitás U_{akt} (mV) feszültségjel mellett $\lambda_{akt}=436$ nm hullámhosszon.

Az alkalmazott besugárzási, 427 nm-es hullámhossz a 436nm-es aktinometráláshoz áll közelebb, de azért számolják ki a másik, 366 nm-es aktinometráls eredményéből is a fényintenzitást. Valamint szükség lesz ugyebár a komplex moláris elnyelési együtthatójára az alkalmazott hullámhosszon, melyhez a Koordinációs kémiai laboratóriumi gyakorlat eredményét használhatják.

2. Az illesztett módszerhez a felírt egyenletének jobb oldalát kell minden időpillanatra kiszámolni és ábrázolni a besugárzási idő függvényében. Ha így origóból induló egyenest kapunk, akkor a kiváltott fotokémiai folyamatért csak a tallium(III)-porfirin gerjesztése a felelős, és az egyenes meredeksége maga a keresett kvantumhasznosítási tényező.
3. Ha mégsem kapunk egyenest, akkor egy másik, a „Komplexek stabilitási állandóinak meghatározása numerikus módszerrel” című koordinációs kémiai laboratóriumi gyakorlat során megismert, Gauss-Jordan féle eliminációs lépéseket alkalmazó mátrixrang-analízis módszerrel (MRA) meghatározhatjuk, hány fényelnyeléssel rendelkező részecske van jelen a besugárzások során. Ha a tallium(III)-porfirinen kívül csak a szabad ligandum jelenik meg, akkor ezek moláris elnyelési színeképének ismeretében a mérésorozat(ok) a teljes hullámhossz-tartományon elemezhető(ek), vagyis az aktuális koncentrációk minden időpillanatban kiszámolhatóak:

$$A_{\lambda}^t = 1 \times \sum_{i=1}^n \varepsilon_{\lambda,i} \times c_i^t$$

4. Továbbá ezáltal az adott részecske által ténylegesen elnyelt fényhányad is meghatározható:

$$I_i = I_0 \times (1 - 10^{-A_{\delta}}) \times \frac{1 - 10^{-A_i}}{n - \sum_{j=1}^n 10^{-A_j}}$$

ahol i az adott részecske indexe, j pedig az összes részecske futóindexe, n a részecskék száma, A_{δ} a besugárzási hullámhosszon az összes, A_i , ill. A_j -k pedig az egyedi abszorbanciák.

Viszont ezt a képletet behelyettesítve a felírt differenciálegyenletbe az integrálásra analitikus formula már nem hozható ki, tehát numerikus módon kell az integrálásokat elvégeznünk a különböző részecskékre, melyekből viszont az azokra egyedileg jellemző fotokémiai kvantumhatásfokokat számolhatjuk.

Beadandó a két hullámhosszon végzett besugárzásnak a kezdeti meredekség, ill. az illesztett módszerrel végzett – szükséges esetben az összetettebb – kiértékelések adatai táblázatosan és az azokhoz tartozó ábrák a következtetésekkel, a meghatározott fotokémiai kvantumhasznosítási tényezőkkel, azok összehasonlításával együtt.

5. Elektronátadási reakció sebességi együtthatójának meghatározása lumineszcencia kioltással

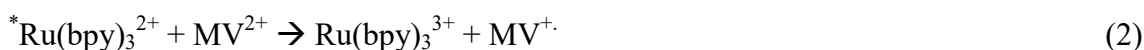
A mérés elve

A fényérzékeny komplexek megvilágítása töltésátviteli sávjaiknak megfelelő energiájú fotonokkal gyakran olyan lumineszkáló gerjesztett állapotú molekulák kialakulásához vezet, amelyeknek mind oxidációs, mind redukációs potenciálja nagyobb az alapállapotú komplexénél. Ennek általában az a következménye, hogy a gerjesztett komplexek redoxireakciói sokkal gyorsabbak, mint az alapállapotú komplexeké. Hatékony elektronátadási reakció esetén a gerjesztett molekula sugárzásos energiavesztési folyamatának hatékonysága csökken. A reakciók sebességi együtthatóját egyfelől villanófény-fotolízis berendezéssel, másfelől állandó intenzitású fényforrást alkalmazva, a lumineszcencia fény intenzitásának csökkenése alapján lehet meghatározni. Az utóbbi esetben azonban ismerni kell a gerjesztett részecske élettartamát. A mérés különösen gyorsan, és viszonylag egyszerűen elvégezhető lumineszcencia spektrofotométerrel, amelyen jól kiválasztható az a hullámhossz amelynél a lumineszcencia színek maximumot mutat. Ha biztosítjuk, hogy a fényérzékeny molekula koncentrációja állandó, miközben a redoxireakció reaktánsának koncentrációja változik azt tapasztaljuk, hogy a lumineszcencia színek intenzitása a reaktáns (kioltó) koncentrációjának növekedésével csökken, azaz lumineszcencia kioltás következik be. Ideális esetben ez a csökkenés a következő összefüggéssel írható le:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV} [Q] \quad (1)$$

ahol I_0 a zérus kioltó koncentrációnál mért lumineszcencia intenzitás ($[Q]=0$), I a $[Q] \neq 0$ koncentrációnál mért lumineszcencia intenzitás, $[Q]$ a kioltó koncentrációja és $K_{SV} = k_q \tau_0$.

A kísérletek során a



oxidatív kioltási reakció sebességi együtthatóját határozzuk meg (bpy=2,2'-bipiridil, MV^{2+} =1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinium-kation).

A mérés kivitelezése

Oldatkészítés

A méréshez a Ru(II) és MV jelű törzsoldatokat használjuk. Az előbbi a ruténium(II) komplex 10^{-4} mol dm^{-3} koncentrációjú, az utóbbi a MV^{2+} $0,2$ mol dm^{-3} koncentrációjú oldata. A Ru(II) oldatból finnpipettával $300 \mu\text{l}$ -t mérünk be egy 4 cm^3 -es $1 \times 1 \text{ cm}$ optikai úthosszú kvarc küvetába. Az oldatot $2700 \mu\text{l}$ ioncserélt kétszer desztillált vízzel $3000 \mu\text{l}$ -re egészítjük ki. (A Ru(II) oldatban az oldott anyag koncentrációja olyan kicsi, hogy sűrűsége alig

különbözik a vízétől, ezért a két térfogatot additívnek tekinthetjük.) Ezután az így összemért oldaton lassú áramban argon gázt vezetünk át, hogy az ugyancsak hatásos kioltót, az oldott oxigént kiűzzük a mintából. Egy száraz, tiszta kis üvegedénybe 500-1000 µl MV oldatot mérünk és azon is argont vezetünk át az előbb leírtak szerint. Az oxigénmentesített mintát tartalmazó küvetta légmentesen lezárjuk, majd megmérjük a minta elnyelési színeképét. Ebből meghatározzuk az abszorpciós maximumot, majd ezen a hullámhosszon gerjesztve felvesszük a lumineszcencia kisugárzási színeképet, valamint lumineszcencia élettartamot a 2.2 pontban leírtak szerint. Miután a MV-t nem tartalmazó minta tranziens lumineszcencia jelét rögzítettük, a küvetta zárókupakját óvatosan eltávolítjuk és gyors, de óvatos mozdulattal ismét a vizsgálandó folyadékba merítjük az argont bevezető üveg kapillárist. Ezt követően a mérésvezető által pontosan meghatározott 20-50 µl oxigénmentesített MV oldatot pipettázunk a mintába, majd a kapilláris eltávolítása után ismét lezárjuk azt. A spektrofluoro fotometer berendezéssel ismét felvesszünk a lumineszcencia kisugárzási színeképet. A mérést további MV adagolást követően még legalább ötször megismételjük.

Színeképek felvétele

Elnyelési színekép felvétele

Az elnyelési (abszorpciós) színeképet Specord M40 vagy Specord S100 spektrofotométerrel vesszük fel 300-700 nm tartományban.

Lumineszcencia kisugárzási színekép felvétele

A lumineszcencia kisugárzási (emissziós) színeképet LS 50B típusú spektrofluoro fotometer berendezéssel vesszük fel. A készüléket vezérvő program (fldm) betöltése után az F7 billentyű leütésével juthatunk ahhoz az ablakhoz, ahol a lumineszcencia színeképek felvételéhez szükséges paramétereket állíthatjuk be. Először kattintsunk az "Emission" feliratra, majd a gerjesztési hullámhosszhoz írjuk be az elnyelési színeképről leolvasott maximumot, a mérési tartományt 500 nm-től 800 nm-ig állítsuk be, a réseket 5 mm-re, a felvétel sebességét 300-ra, a párhuzamosok számát 3-ra a növekményt pedig 0-ra állítsuk. Ezt követően a híg oldatok mérésére alkalmas küvetta tartóba helyezük be a mintát, és indítsuk el a mérést.

A mérés végeztével olvassuk le a színekép maximumának értékét (ALT + V), majd mentjük el a színeképet. Ehhez jegyezzük fel a spektrum fejlécén olvasható file nevet (*.SP), kattintsunk az Options menüben a List ASCII almenüre, adjuk meg az SP file nevét és az elmenteni kívánt file nevét és útvonalát. Az OK gombra kattintva a file elmentése megtörténik, de az ablak nem tűnik el. Ezt külön a Cancel gombra kattintva tehetjük meg. Az elmentett file-ban két oszlopot találhatunk, az első a hullámhossz adatokat, míg a második az intenzitás adatokat tartalmazza.

A mérést metilviologén hozzáadását és újabb 5 perc buborékoltatást követően még legalább hatszor megismételjük.

Lumineszcencia élettartam meghatározása

A küvettát az előre beállított lézervillanófény-fotolízis berendezés mintatartójába helyezzük, majd ellenőrizzük a készülék számunkra legfontosabb paramétereit. A monokromátor hullámhosszát a **Laser/WaveLength** menüben a lumineszcencia kisugárzási színeképből megállapított emissziós maximumra állítjuk. A monokromátor réseit 0,7-0,7 mm-re állítjuk. A digitális tároló oszcilloszkóp képernyőjén a függőleges felbontás (ATT) 20 mV/div, a vízszintes 200 ns/div, a függőleges eltolás (OFS) 60 mV. Ha az oszcilloszkóp képernyőjén bármilyen jel található az [F2] billentyű leütésével töröljük le azt. Ha mindent rendben találunk, trigger parancsot adunk a lézernek [CTRL+F5]. Ekkor a képernyőn megjelenik egy tranziens jel, amely az első 200 ns-on belül 150 mV-tal a szátkereszt vízszintes tengelye felett fut, majd – a lézer gerjesztés hatására – meredeken lefelé halad. Ezt követően – szemmel láthatóan is – exponenciális jelleggel tér vissza a kiindulási szakasz magasságába. A jel tulajdonképpen a lumineszcencia keletkezését, majd eltűnését mutatja. Ezt követően az [F1] billentyű lenyomásával az oszcilloszkóp a számítógép memóriájába továbbítja az adatokat (500 pont függőleges kitérésének értékét), majd ha az adatátvitel hiba nélkül megtörtént, a program automatikusan felajánlja az adatok lemezre mentését. Itt a Windows programoknál megszokott ablakot láthatjuk, ahol beállítható a mentés útvonala (H:\LASER\filenév). Három párhuzamos jelet vegyünk fel (F2, F5, F1).

A mérési eredmények értékelése

A lumineszcencia tranziens jeleket MS Excel táblázatkezelő program segítségével értékeljük ki. Gyűjtsük össze a mért kisugárzási színeképeket egy Excel táblában. Az első oszlopban lévő hullámhosszadatokat számoljuk át energiaarányos hullámszámmá (cm^{-1} egységbe). Ábrázoljuk a színeképsorozatot, és az ábra alapján határozzuk meg az integrálni kívánt területet („lábtól lábíg”) figyelve arra, hogy lehetőség szerint a Raman-szórást és az esetleges felharmónikus csúcsokat ne vegyük bele az integrálandó területbe. Végezzük el az integrálást, amiből meghatározhatjuk az (1) egyenletben szereplő I értékeket. Az I0/I értékeket ábrázoljuk a számolt metil-viologén-koncentráció függvényében, majd illesszünk egyenest a kapott pontokra. A meredekségből megkapjuk a Stern-Volmer állandót. A kapott értékekből a mért lumineszcencia élettartamot felhasználva a kioltási állandó számolható.

6. Lumineszcencia élettartam és kioltás mérése lézervillanófény-fotolízissel

A mérés elve

A kinetikailag inert komplexek egyik jellegzetes redoxireakciója során a koordinációs övezet változatlan, miközben a központi atom oxidációfoka nő, vagy csökken. Az elektronátadás ekkor ún. külsőszféra-mechanizmussal (alagúteffektussal) megy végbe. A külsőszféra redoxireakciók sebességi együtthatóját két tényező határozza meg. Az elektronátadás során ütköző részecskék kölcsönös diffúziójának sebessége és az elektronátadás potenciálgátjának nagysága. Ha mindkettő kicsi, akkor a reakció diffúzió-ellenőrzött, ellenkező esetben az aktiválási energia nagysága határozza meg a sebességi együttható értékét. A komplexek megvilágítása töltésátviteli sávjaiknak megfelelő energiájú fotonokkal rendszerint olyan gerjesztett állapotú molekulák kialakulásához vezet, amelyeknek mind oxidációs, mind redukációs potenciálja nagyobb az alapállapotú komplexénél. Ennek általában az a következménye, hogy a kinetikailag inert gerjesztett komplexek redoxireakciói sokkal gyorsabbak, mint az alapállapotú komplexeké. Az ilyen reakciók sebességi együtthatóját ps-ns időfelbontású lézervillanófény-fotolízissel lehet megmérni. A mérés különösen gyorsan, s viszonylag egyszerűen elvégezhető, ha a reaktív gerjesztett állapot lumineszcenciát mutat. Ekkor ugyanis a lumineszcencia intenzitás változása elsőrendű kinetika szerint következik be;

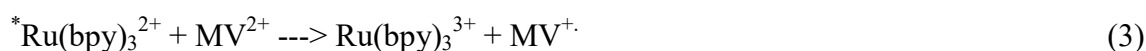
$$I_{\lambda}(t) = I_{\lambda 0} \exp(-kt) \quad (1)$$

ahol $I_{\lambda}(t)$ a lumineszcencia intenzitás a lézervillanás után t időpillanatban, $I_{\lambda 0}$ a lumineszcencia intenzitás a közvetlenül a lézer villanás után ($t=0$) és k a lumineszcencia lecsengési együttható, aminek reciproka a gerjesztett részecske élettartama, $\tau_0 = 1/k$. Elektron donor, vagy elektron akceptor molekulák jelenlétében a lumineszcencia élettartam csökken, elektronátadásos kioltási reakció megy végbe. Az élettartam a kioltó (donor vagy akceptor) koncentrációjától és a kioltási reakció sebességi együtthatójától függ a Stern-Volmer egyenlet szerint:

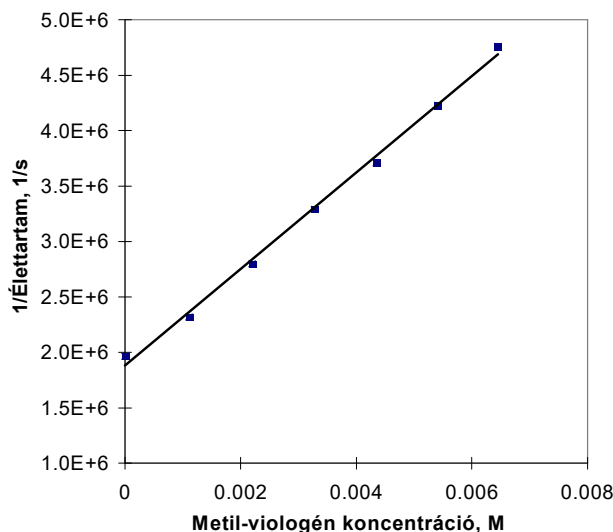
$$1/\tau = 1/\tau_0 + k_q[Q] \quad (2)$$

ahol τ a $[Q]$ kioltó koncentrációnál mért élettartam, k_q pedig a kioltási reakció sebességi együtthatója. Megmérve a lumineszcencia élettartamot legalább 6 különböző kioltó koncentrációnál és azokat a (2) szerint ábrázolva olyan pontsort kapunk, amelyre k_q meredekségű egyenes illeszthető (lásd 1. ábra). Az illesztés - célszerűen lineáris regresszió - közvetlenül adja a kioltási reakció sebességi együtthatóját, annak hibáját, továbbá a $[Q]=0$ koncentrációnál mérhető élettartamot annak hibájával együtt.

A kísérletek során a



oxidatív kioltási reakció sebességi együtthatóját határozzuk meg (bpy=2,2'-bipiridil, MV^{2+} =1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinium-kation).



1. ábra. Stern-Volmer diagram

A mérés kivitelezése

Oldatkészítés

A méréshez a Ru(II) és MV jelű törzsoldatokat használjuk. Az előbbi a ruténium(II) komplex 10^{-4} mol dm^{-3} koncentrációjú, az utóbbi a MV^{2+} $0,2$ mol dm^{-3} koncentrációjú oldata. A Ru(II) oldatból finnpipettával $300 \mu l$ -t mérünk be egy 4 cm^3 -es $1 \times 1 \text{ cm}$ optikai úthosszú kvarc küvettába. Az oldatot $2700 \mu l$ ioncserélt kétszer desztillált vízzel $3000 \mu l$ -re egészítjük ki. (A Ru(II) oldatban az oldott anyag koncentrációja olyan kicsi, hogy sűrűsége alig különbözik a víztől, ezért a két térfogatot additívnek tekinthetjük.) Ezután az így összemért oldaton lassú áramban argon gázt vezetünk át, hogy az ugyancsak hatásos kioltót, az oldott oxigént kiűzzük a mintából. Egy száraz, tiszta kis üvegedénybe 500 - $1000 \mu l$ MV oldatot mérünk és azon is argont vezetünk át az előbb leírtak szerint. Az oxigénmentesített mintát tartalmazó küvettát légmentesen lezárjuk, majd megmérjük a lumineszcencia élettartamot az alább leírtak szerint. Miután a MV-t nem tartalmazó minta tranziens lumineszcencia jelét rögzítettük, a küvetta zárókupakját óvatosan eltávolítjuk és gyors, de óvatos mozdulattal ismét a vizsgálandó folyadékba merítjük az argont bevezető üveg kapillárist. Ezt követően a mérésvezető által pontosan meghatározott 20 - $50 \mu l$ oxigénmentesített MV oldatot pipettázunk a mintába, majd a kapilláris eltávolítása után ismét lezárjuk azt. A villanófény-fotolízis berendezéssel ismét felvesszük a lumineszcencia változását az idő függvényében a lézer gerjesztést követően. A mérést további MV adagolást követően még legalább ötször megismételjük.

A mérés kivitelezése


A küvettát az előre beállított lézervillanófény-fotolízis berendezés mintatartójába

helyezzük, majd ellenőrizzük a készülék számunkra legfontosabb paramétereit. Mivel a gerjesztett komplex lumineszcencia maximuma 600 nm-nél érzékelhető a monokromátor homlokfalán látható skálán ezt az értéket kell látnunk. Ha nem, a számítógépen keresztül a **Laser/WaveLength** menüben állíthatjuk be ezt az értéket. A monokromátor réseit 0,5-0,5 mm-re állítjuk. A digitális tároló oszcilloszkóp képernyőjén a függőleges felbontás (ATT) 50 mV/div, a vízszintes 200 ns/div, a függőleges eltolás (OFS) 150 mV. Ha az oszcilloszkóp képernyőjén bármilyen jel található az [F2] billentyű leütésével töröljük le azt. Ha mindent rendben találunk, trigger parancsot adunk a lézernek [Ctrl + F5]. Ekkor a képernyőn megjelenik egy tranziens jel, amely az első 200 ns-on belül 150 mV-tal a szálkereszt vízszintes tengelye felett fut, majd – a lézer gerjesztés hatására – meredeken lefelé halad. Ezt követően – szemmel láthatóan is – exponenciális jelleggel tér vissza a kiindulási szakasz magasságába. A jel tulajdonképpen a lumineszcencia keletkezését, majd eltűnését mutatja. Ezt követően az [F1] billentyű lenyomásával az oszcilloszkóp a számítógép memóriájába továbbítja az adatokat (500 pont függőleges kitérésének értékét), majd ha az adatátvitel hiba nélkül megtörtént, a program automatikusan felajánlja az adatok lemezre mentését. Itt a Windows programoknál megszokott ablakot láthatjuk, ahol beállítható a mentés útvonala (H:\LASER\filenév). Minden mintánál három párhuzamos jelet vegyünk fel (F2, Ctrl+F5, F1). A filenév megadásakor javasolt a következő rendszer betartása, ami megkönnyíti a kiértékelést: a névben szerepeljen két számjegy, amely közül az egyik arra utal, hogy hányadik minta (0-6), míg a másik arra, hogy hányadik párhuzamos (1-3). Pl. RUMVnm, ahol $n=0..6$; $m=1, 2, 3$. (Mj.: A program a kiterjesztés nélküli filenevek után automatikusan „.DAT” kiterjesztést ad.)

A mérési eredmények értékelése

A lumineszcencia tranziens jeleket MS Excel táblázatkezelő program segítségével értékeljük ki. A RUMV3.XLS file Sheet2 munkalapja tartalmazza az élettartamok számításához szükséges képleteket. Ha az adatfileok első oszlopát a lap B oszlopába másoljuk, akkor a megfelelő lumineszcencia élettartamot a H2-es cellából, a hozzá tartozó hibanégyzetet pedig az I2-es cellából olvashatjuk ki. A Module1 nevű makró segítségével ez a kiértékelés egyszerre elvégezhető valamennyi mérési adatra. Ennek eredményeképpen az élettartamok és a hibanégyzetek a Sheet5-re, az emissziós jelek pedig a Sheet4-re másolódnak. A kapott értékekkel végezzük el az 1. fejezetben leírtak szerint a további kiértékelést, majd készítsük el a Stern-Volmer diagramot. (Mj.: Ha a számolást úgy végezzük, hogy a koncentráció a D15-D21 cellákba, az élettartam reciproka pedig az I15-I21 cellákba kerül, akkor a Stern-Volmer diagram a Chart8 nevű lapon látható.)

[Ru(bpy)₃]Cl₂: **R- S 22-24/25**;

MVCl₂: **R 24/25-36/37/38 S 22-36/37/39-45** Veszélyjel:  (T)

7. Kvantumhasznosítási tényező meghatározása

Fotofizikai folyamatok

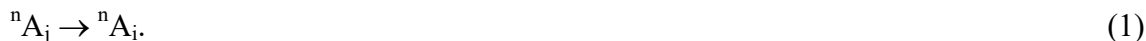
A foton elnyelés hatására egy molekula és környezete közötti termodinamikai egyensúly megbomlik, s a molekula többlet energiájától különböző módon, spontán folyamatok révén „igyekszik megszabadulni”. A különböző kémiai reakciók mellett fizikai folyamatok is lejátszódnak. Az utóbbiakat két csoportra oszthatjuk; lehetnek sugárzásos (d-e.) és sugárzásmentes (a-c.) fotofizikai folyamatok. A sugárzásmentes fotofizikai folyamatok három típusát különböztetjük meg; a vibrációs relaxációt, a belső konverziót és a spinváltó átmenetet.

a.) Vibrációs relaxáció

A nem egyensúlyi geometriájú gerjesztett molekula vibrációs kvantumszáma nagyobb zérusnál. Kondenzált fázisban a $v=0$ vibrációs állapot kialakulása nagyon gyors folyamat, 10^{13} - 10^{11} s alatt lezajlik. A $v=0$ vibrációs szintre jutva a molekula környezetével termikus egyensúlyba kerül, ún. "thexi" részecskévé alakul. Energiája jelentősen különbözhet a foton elnyelése során közvetlenül képződő Frank-Condon állapotú részecskéétől. A thexi állapot két lehetséges unimolekulás fotofizikai átalakulása a belső konverzió és a spin-váltó átmenet

b.) Belső konverzió

A belső konverzió két elektronállapot között a spinkvantumszám megmaradása mellett megy végbe.



A folyamat tehát spin-megengedett, ezért nagyon gyors; $k_{IC} > 10^9 \text{ s}^{-1}$. A belső konverzió során az elektrongerjesztési energia vibrációs energiává alakul át; kisebb energiájú elektronállapot nagy vibrációs kvantumszámú szintje képződik.

c.) Spinváltó átmenet

A spinváltó átmenet, különösen kisrendszámú atomokból felépült molekulák esetében, sokkal lassabb folyamat. Ez természetesen abból adódik, hogy a különböző spinkvantumszámú állapotok közötti átmenet spin-tiltott.



Ahol $n = m \pm 2$. A folyamat sebességét döntően a spin-pálya csatolás mértéke határozza meg. Ezért tapasztalható viszonylag gyors és nagy hatásfokú ISC folyamat nehéz atomokat tartalmazó molekuláknál és aromás vegyületeknél. A gerjesztett molekulák fotonkissugárzás révén is elveszíthetik többlet energiájukat. Ezt a jelenséget **lumineszcenciának** nevezzük. Kasha szerint *valamely lumineszkáló állapot a legkisebb energiájú az adott multiplicitású gerjesztett állapotok között*. A lumineszcencia alapvetően kétféle lehet; fluoreszcencia és foszforeszcencia. Ezért pl. egy szingulett alapállapotú (1S_0) molekula esetében a legkisebb energiájú szingulett állapot (1S_1), fluoreszkál, míg a legkisebb energiájú gerjesztett tripllett

állapot (3T_1) foszforeszcenciát mutat.

d.) Fluoreszcencia

A fluoreszcencia az alapállapottal azonos spinmultiplicitású legkisebb energiájú gerjesztett állapotra jellemző sugárzásos átmenet. A többatomos molekulák, így számos átmenetifém komplexe is jellegzetes fluoreszcenciát mutat. A lumineszcencia színekép maximuma általában kisebb energiáknál észlelhető, mint az elnyelési színekép megfelelő abszorpciós sávjáé. A két maximumhely különbsége (hullámszám, vagy más energia egységben kifejezve) az ún. Stokes-féle eltolódás.

e.) Foszforeszcencia

Foszforeszcencia esetében a gerjesztett állapot spinmultiplicitása különbözik az alapállapottól, tehát spin-tiltott átmenet. Éppen ezért általában sokkal lassabb folyamat, mint a fluoreszcencia. Mivel a foszforeszcencia esetében is érvényes a Kasha-féle, illetve a Demas-Crosby szabály (ld. Szervetlen fotokémia jegyzet 59-60. o.), a foszforeszkáló állapot gyakran azonos magkonfigurációjú az alapállapotú molekulával. A két részecske elektronkonfigurációja ugyanis csak a párosítatlan elektronok számában különbözik. Ezzel szemben a $Ru(L)_3^{2+}$ komplexek esetében (L=2,2'-bipiridil, 1,10-fenantrolin és különböző szubsztituált származékaik) a lumineszkáló állapot konfigurációja $(t_g)^5(t_{1u})^1$, ahol a t_{1u} döntően a megfelelő ligandumpályából származó lazító molekulapálya. A komplexek finomszerkezetű foszforeszcenciája spin-tiltott LMCT átmenethez tartozik.

A lumineszcenciával járó fotofizikai folyamatokat a sebességükkel jellemezhetjük. A sugárzásos folyamatok sebességét a sugárzó részecske élettartama és a kvantumhatásfoka ismeretében határozhatjuk meg. Fluoreszcencia kvantumhatásfokát a következő egyenlettel definiálhatjuk

$$\varphi_{fl} = k_{fl} / (k_{fl} + k_n + k_{ISCr}), \quad (3)$$

ahol k_{fl} a sugárzó folyamat, k_{nr} pedig a sugárzásmentes folyamatok sebességi együtthatója. Mivel a fluoreszkáló részecske élettartama $\tau_{fl} = 1 / (k_{fl} + k_n + k_{ISCr})$,

$$k_{fl} = \varphi_{fl} / \tau_{fl}. \quad (4)$$

Foszforeszcencia esetén hasonló összefüggésekkel számolhatunk, $k_{ph} = \varphi_{ph} / \tau_{ph}$, ahol φ_{ph} a foszforeszcencia lépés kvantumhatásfoka, τ_{ph} a foszforeszkáló részecske élettartama. Az elnyelt és a kisugárzott fénymennyiség pontos mérésével a fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezője határozható meg:

$$\Phi_{fl} = n_{fl} / n_a, \quad (5)$$

ahol n_{fl} a gerjesztett részecskék által kisugárzott fotonok száma, n_a pedig az alapállapotú részecskék által elnyelt gerjesztő fotonok száma. Ha a fluoreszkáló részecske képződésének kvantumhasznosítási tényezője egységnyi, akkor $\varphi_{fl} = \Phi_{fl}$. Hasonló összefüggés írható fel a foszforeszcencia esetén is, ha az előbbi feltétel teljesül. Míg számos fluoreszcenciát mutató

rendszer esetében a fluoreszkáló állapot valóban egységnyi hatás-fokkal képződik, a kisenergiájú foszforeszkáló gerjesztett állapotok ritkán képződnek 100%-os hatásfokkal.

Lumineszcencia kvantumhasznosítási tényező meghatározása

A mérés elve

A ruténium(II) α, α' -diimin kétfogú ligandumokkal képzett, szingulett alapállapotú trisz- és vegyesligandumú bisz-, illetve mono- α, α' -diimin komplexeinek gerjesztésekor általában egységnyi hatásfokkal keletkezik a legkisebb energiájú, foszforeszkáló triplett gerjesztett állapot. A foszforeszcencia kvantumhasznosítási tényezőt ismert kvantumhasznosítási tényezőjű molekula lumineszcencia színeke és az általunk vizsgált molekula azonos körülmények között felvett színeke alapján határozzuk meg. Azonos körülmények alatt értjük a következőket; mintatartó, mintatartó helye, helyzete, a minták közel azonos elnyelése a gerjesztés hullámhosszán, ionerősség és a spektrofluorofotométer paramétere; mintavételezési sebesség, mintavételezés száma, résszélességek, stb. Ezen feltételek teljesülése esetén a minta kvantumhasznosítási tényezője a következőképpen számítható

$$\Phi_m = \Phi_{ref} \left(\frac{I_m}{I_{ref}} \right) \left(\frac{F_{ref}}{F_m} \right) \left(\frac{n_m}{n_{ref}} \right)^2, \quad (6)$$

ahol, Φ_m és Φ_{ref} a minta és a referencia kvantumhasznosítási tényezője, I_m és I_{ref} a minta és a referencia korrigált kisugárzási színekeinek integráljai, F_m és F_{ref} a minta és a referencia által elnyelt fényhányad, n_m és n_{ref} a minta és a referencia törésmutatója. Mivel a kvantumhasznosítási tényező meghatározása híg oldatokban történik a minta és a referencia törésmutatóját a tiszta oldószerével azonosnak tekinthetjük. Így azonos hőmérséklet és oldószer esetében a törésmutatókkal nem kell számolnunk.

A méréshez használt anyagok és eszközök

- Komplexek: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mint referencia anyag, melynek lumineszcencia kvantumhasznosítási tényezője, szobahőmérsékleten, vizes, oxigénmentesített oldatban 0.042), $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{L})(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ahol $\text{L} = \alpha, \alpha'$ -diimin
- Oldószer: ioncserélt kétszer desztillált víz
- Eszközök: mérőlombikok, küvetták, mikropipetták
- A méréshez használt készülékek: precíziós analitikai mérleg, Perkin-Elmer LS 50B Lumineszcencia Spektrométer, Zeiss SPECORD S100 spektrofotométer

A mérés kivitelezése

A komplexekből előbb $25 \text{ cm}^3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ törzsoldatokat készítünk és 0,1, 0,2 és 0,5 cm-es küvettákban felvesszük az elnyelési színekeket. A törzsoldatokból olyan oldatokat készítsünk minden egyes oldószerrel, hogy a hígított oldatok elnyelése a látható színeke

tartományán belül az elnyelési maximumnál 1 cm-es küvettában ne legyen nagyobb, mint 0,05 és a gerjesztés hullámhosszán közel azonos legyen a referencia anyag vizes oldatban mért elnyelésével. Az oldatokból 3 cm³-t bemérünk egy-egy 1 cm optikai úthosszúságú kvarc küvettába, majd a küvettában lévő oldaton 25 percig oxigéntől mentesített Ar gázt buborékoltatunk át, hogy az oldatokban elnyelt oxigént kiűzzük. Az így elkészített oldatok gerjesztő fény hullámhosszánál mérhető fényelnyelését ellenőrizzük a Zeiss SPECORD S100 spektrofotométerrel, majd a vegyűk fel a vegyesligandumú komplexek és a referencia vegyület foszforeszcencia színeképét a Perkin Elmer LS50B készüléken.

A mérési eredmények kiértékelése

A lumineszcencia színeképeket (Relatív intenzitás a hullámhossz függvényében) mágneslemezen tároljuk, majd a készülékhez mellékelt leírás szerint előállítjuk a korrigált lumineszcenciás színeképeket, elvégezzük a $\lambda \rightarrow \nu$ (hullámhossz \rightarrow hullámszám) transzformációt és meghatározzuk a $\int I_m(\nu) d\nu$ és $\int I_R(\nu) d\nu$ integrálok értékét Excel vagy más táblázatkezelő programmal. Azonos oldószerek esetében a referencia anyag kvantumhasznosítási tényezője alapján a (3.6) képlet segítségével kiszámítjuk az ismeretlen kvantumhasznosítási tényezőket.

A jegyzőkönyvnek az alábbiakat kell tartalmazni

- 1.) A különböző komplexek egy adott hullámhossznál gerjesztett és az adott gerjesztési hullámhossznál azonos fényelnyelésű oldatával felvett lumineszcencia színeképeit és a korrigált színeképeket (ábra).
- 2.) A minták által elnyelt fényhányadot, a korrigált foszforeszcencia színeképek integrálját és a kvantumhasznosítási tényezőket.

8. Réz(II)-glicin komplex-egyensúlyi reakcióinak vizsgálata MRA és PSEQUAD szoftverekkel

A mérés célja

A már jól ismert spektrofotometriás mérés gyors kivitelezése után két, az egyensúlyi folyamatok magas szintű, nagy pontosságú kiértékelésére alkalmas szoftver bemutatása és a rendelkezésre álló időhöz mérten megtanítása.

A mérés elve

A négyes koordinációjú központi réz(II) ion a glicin protonátlan amin-csoportjának és karboxilát-csoportjának nemkötő elektronpárjaival koordinatív kötést alakít ki. Ennek következtében $[\text{Cu}(\text{gly})_2]$ (gly^- = egyszer deprotonált glicin: $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COO}^-$) vegyület alakul ki, amelyben a gly^- kétfogú ligandumként szerepel. Az így kialakult komplex mellett egyéb részecskék is képződnek, mint $[\text{Cu}(\text{gly})]^+$, $[\text{Cu}(\text{glyH})]^{2+}$ és $[\text{Cu}(\text{gly})(\text{glyH})]^+$, valamint számolni kell a glicin protonálódásával is, ami további két részecskét eredményezhet: $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$ és $\text{CH}_2\text{NH}_3\text{COOH}^+$. E két protonálódási folyamatnak irodalomból jól ismertek a stabilitási állandói, amelyek rendre $\lg\beta_1 = 9,83$ és $\lg\beta_2 = 12,30$.

A mérés alapját az képezi, hogy a komplex-képződés során az oldat elnyelési színe jelentős változást mutat, így ha különböző összetételű oldatokra mért elnyelési színekből (spektrofotometriás titrálás) kiszámítható az oldatban található különböző anyagi minőségű fényelnyeléssel rendelkező részecskék (un. „színes részecskék”) száma, az egyensúlyi állandó valamint a keletkezett komplex(ek) színe és moláris elnyelési együtthatója.

A mérés kivitelezése

Az elnyelési színeket Specord S100-as vagy Perkin-Elmer Lambda 25 abszorpciós fotométeren kell felvenni. A Cu^{2+} -ion koncentrációját állandó 0,005 M értéken kell tartani. A gly-koncentrációt $\sim 8 \times 10^{-4}$ M-től 1,0 M-ig változtatjuk. Ezzel azonban az ionerősség is jelentősen változik, ami befolyásolja az egyensúlyi állandók értékét. Ezt kiküszöbölendő a mérés során az ionerősséget is állandó 1,0 M értéken tartjuk, amit KNO_3 -tal vagy NaClO_4 -tal állítunk be. A titrálást közvetlenül 1 cm-es kvarc küvettában végezzük, így az oldatok elkészítését követően a színek azonnal felvehetők.

A méréshez az alábbi oldatok állnak rendelkezésre:

A: 0.005 M CuSO_4 + 1,000 M KNO_3 vagy NaClO_4 .

B: 0.005 M CuSO_4 + 1,000 M glicin (glyH).

Az elkészítendő titráló oldatok:

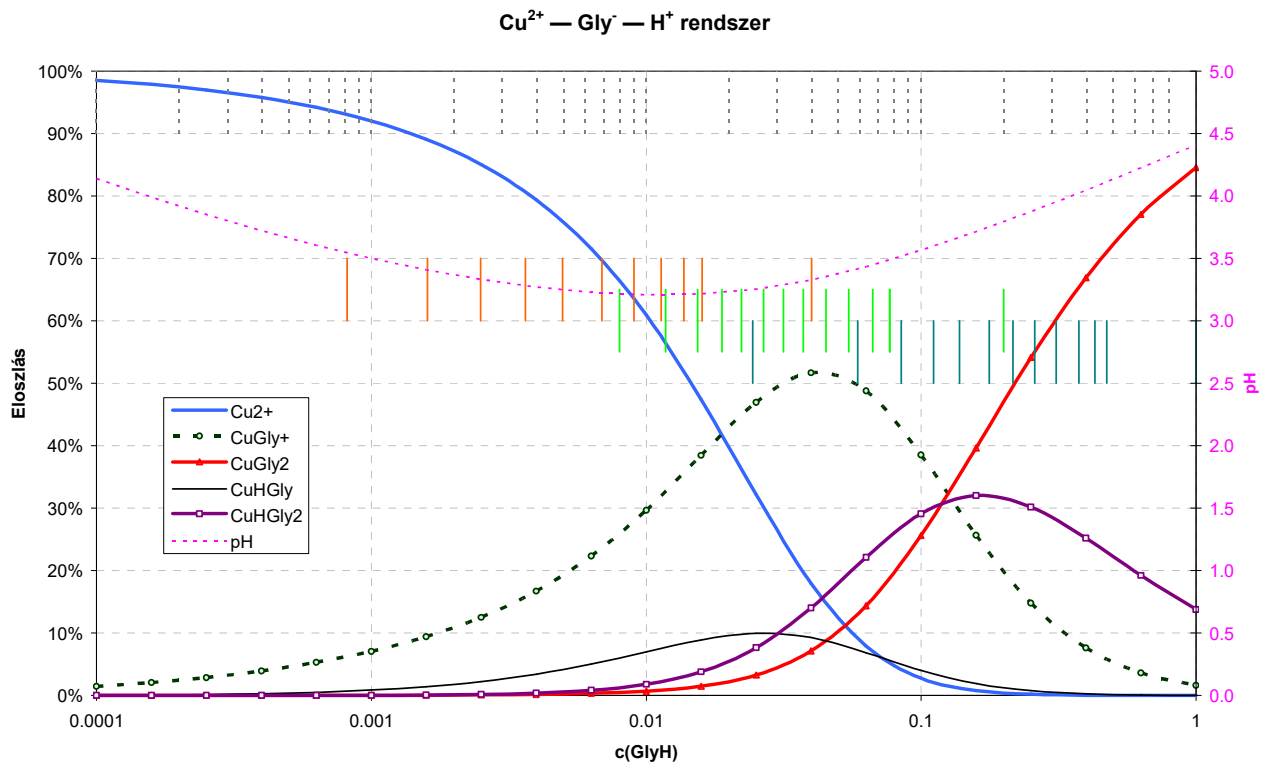
B1: 4800 μl „A” oldat + 200 μl „B” oldat

B2: 4000 μl „A” oldat + 1000 μl „B” oldat

A titrálást három különböző küvettában kell elvégezni. Minden esetben az „A”-oldathoz

(2000-2400 μl) kell adagolni a „B”, „B1” ill. a „B2” oldatokat a mérésvezető által megadott mennyiségekben. Minden esetben fel kell venni a kiindulási oldat és a titráló oldat színeképeit is.

Az alábbi ábrán látható az egyes színes részecskék eloszlás-görbéi. Az ábrán függőleges vonalak jelzik az egyes titráló oldatokkal elkészített minták glicin-koncentrációit.



Kiértékelés

A kiértékelést az alábbiakban részletesebben ismertetett MRA és PSEQUAD szoftverekkel végezzük. Segéd szoftverként Excel XP vagy Excel 97-t valamint Kedit editort alkalmazunk.

Röviden az MRA és a PSEQUAD szoftverekről

Az MRA⁴

Az MRA rövidítés a lineáris algebrából jól ismert Mátrix Rang Analízis módszert jelöli. Ez a módszer Gauss-Jordan féle eliminációs lépéseket használ, ahhoz, hogy meghatározza a diagonálban található nullától különböző értékek számát azaz a mátrix rangját (teljes főelem kiválasztás).

A mérési színek sorozat gyakorlatilag egy „titráltsági fok” oszlop számú (színeképek száma) és „hullámhossz” sor számú (mentett hullámhosszak száma adott intervallumban) mátrixot alkot. A mérési mátrixon futtatott MRA eredményeként megkapjuk a diagonálban maradt nullától eltérő értékeket, azok hibáját és eredeti sor és oszlopszámukat. Az eredmény fotokémiai tartalma az, hogy a mátrix rangja megadja a vizsgált oldatban található egymástól

lineárisan függetlenül elnyelő részecskék számát. Ennek jelentősége abban rejlik, hogy az egyensúlyi állandó számításához a PSEQUAD szoftverben meg kell fogalmaznunk egy összetétel mátrixot, amelyben közöljük a PSEQUAD-dal a komponensek számát és a részecskék összetételét.

Az MRA DOS alatt fut, Pascalban programozott szoftver. Lépünk MS-DOS módba, majd lépünk az MRA könyvtárba. Másoljuk ide az előzetesen, ascii formátumban elkészített, abszorbancia mátrixot (pl.: zntpp.txt) és írjuk be a következő parancssort:

C:\PG\MRA\mra zntpp.txt,tor,toc nul* 8:4 0.002 9

ahol az egyes DOS paraméterek jelentése a következő:

mra= az mra.exe alkalmazás program futtatása

zntpp.txt,tor,toc= az input file az első oszlop és az első sor nélkül

tor= title of rows

toc= title of columns

nul*= ha nem kívánunk output file generáltatni

amennyiben a futtatást output fileban is rögzíteni kívánjuk, adjunk meg egy file nevet (pl.: zntpp.mra a nul* helyett)

8:4= az eredmények kiírásának módja: 8 karakter helyen 4 tizedes jeggyel

0.002= a mérőműszer hibája, amely abszorpciós fotométernél általában 0.002

9= maximális iterációs lépések száma

A PSEQUAD⁵

A PSEQUAD egy olyan segédprogram, amely Newton-Raphson féle iterációt alkalmazva képes potenciometriai és/vagy spektrofotometriai módszerrel végzett egyensúlyi mérések kiértékelésére. Folyadék fázisú egyensúlyi rendszerek egyensúlyi vizsgálataihoz leggyakrabban alkalmazott két mérési módszer a potenciometria és a spektrofotometria.

Az egyensúlyi rendszert az anyag mérleggel lehet leírni:

$$C_t = \sum_{j=1}^n \alpha_{jt} [S_j] = \sum_{j=1}^n \alpha_{jt} \beta_j \prod_{i=1}^k [c_i]^{\alpha_{ji}} \quad (t = 1 \dots k) \quad (1)$$

ahol

C_t a t-edik komponens összkoncentrációja,

n a rendszerben lévő részecskék száma, a komponensekkel együtt,

S_j a j-edik részecske, amely jelen van a rendszerben,

k a komponensek száma a rendszerben,

$[c_i]$ az i-edik komponens egyensúlyi (szabad) koncentrációja,

β_j a j-edik részecske stabilitási állandója, ($\beta_j = [S_j] / \prod_{i=1}^k [c_i]^{\alpha_{ji}}$ és definíció szerint a komponensek egyensúlyi állandóinak értéke egységnyi) és

α_{ji} sztöchiometriai számok, amelyek a j-edik részecskében lévő i-edik komponens számát adják meg.

Spektrofotometriás mérés esetén a következő általános összefüggés használatos:

$$X_l^A = \sum_{j=1}^n \epsilon_{jl} \beta_j \prod_{i=1}^k [c_i]^{\alpha_{ji}} \quad (l = m + 1 \dots p) \quad (2)$$

ahol

p-m a vizsgált hullámhosszak száma,

X_l^A az l-edik hullámhosszon mért abszorbancia és

ϵ_{jl} a j-edik részecske moláris abszorbanciája az l-edik hullámhossznál.

A PSEQUAD az (1) egyenletet oldja meg az ismeretlen szabad koncentrációkra és az

$$F = \sum_{q=1}^{n_d} F_q \quad (3a)$$

összefüggés minimalizálásával adja meg az ismeretlen (keresett) egyensúlyi állandókat és/vagy a moláris abszorbanciákat

ahol

$$F_q = \sum_{i=1}^{r_q} (w_1 (\Delta X_1^V)^2 + \sum_{l=2}^m w_l (\Delta X_l^P)^2 + w_A \sum_{l=m+1}^p (\Delta X_l^A)^2) \quad (3b)$$

és

w_1 a titrálandó térfogatának vagy az össz-koncentrációk súlyozó tényezője,

w_l (l=2 ... m) a potenciometriás mérések súlyozó tényezője,

w_A az abszorbancia mérések súlyozó tényezője és

F_q bármely függvény, amely a mérési adatokból „megfelelően összerakható”.

A Psequad input file elkészítéséhez elemi fontosságú az un. összetétel mátrix megfogalmazása a vizsgált rendszerre. Ez a mátrix tartalmazza az oldatban található komponenseket és a komponensekből képződő komplexek sztöchiometriai összetételét. Egy "M" fémből és "L" ligandumból, mint kiindulási komponensekből, álló fém-ligandum rendszer esetén, amelyben "ML", "ML₂" és "ML₃" összetételű komplexek képződhetnek az összetétel mátrix a következőképpen néz ki:

			M	L
M	1	0	1	0
L	2	0	0	1
ML	3	1	1	1
ML₂	4	1	1	2
ML₃	5	-1	1	3
<i>Az oldatban lévő különböző részcscék</i>	Sorszám	<i>Modell szelekciós szám</i>	<i>Az adott, részecskek (komplexek) összetételének definálása</i>	

A modell szelekciós szám három érték lehet; 0, -1, 1, amelyek jelentése rendre a következő:

- 0** a részecskét bevesszük a modellbe, viszont egyensúlyi állandóját konstans értéken tartjuk ($\log\beta = \text{const.}$),
- 1** a $\log\beta$ változó érték és
- 1** bár az adott részecske szerepel a modellben, a PSEQUAD nem számol vele.

Ahhoz, hogy a PSEQUAD-ot futtatni tudjuk el kell készítenünk a program számára értelmezhető input file-t. Ezt a következő lépésekben tehetjük.

I) Az abszorbanca mátrix transzponálása ($A \rightarrow A^*$).

A műveletet MS Excel 97-ben írt makró végzi el.

II) A változó bázis koncentrációk beírása a transzponált mátrixba.

A műveletet MS Excel 97-ben írt makró végzi el.

III) A szükséges PSEQUAD parancssorok beírása.

Ehhez valamilyen editort (Notepad vagy Kedit) alkalmazunk. Érdemes egy régebbi .ps file-t megnyitni és az Excel által előállított fájlból bemásolni a színeképeket és a koncentrációkat a megfelelő helyre.

Ha Windowsos editort használunk célszerű olyan betűtípus beállítása, amelynél a betűk azonos szélességűek (Courier típusok), ugyanis a psequad program érzékeny az inputfájlban az adatok soron belüli pozíciójára!

Írjuk át a szükséges paramétereket.

Az adat mátrix előtti és utáni parancssorok, amelyek közül a gyakrabban változtatottak magyarázattal is el vannak látva:

Az adat mátrix előtti parancssorok:

```

(I2,2A4,10I3,5F8.0)
97 FREEOUT      ha hiányzik írjuk be (Alt+S = sorbeszúrás)
91 SUPERVI    1  1                5.0E-10 1.0        1.0E-6
92 SUPERVI    25 75                5.0E-9  5.0E-9  1.0        1.0
1.0
10 DATAIN
01 SET1       9  titrálási színeképek száma
02 TOTAL      1    2 definiálja a komponensek számát és helyét
05 ABS        1550 a figyelembe vett hullámhossz intervallum sorszámai (1-550!)
10 ENDSET     1  a következő 1 sort lépje át (Megjegyzés sor lesz)
Megjegyzés (rendszer, datum, hőmérséklet)

```

A **97 FREEOUT** input parancs jelentősége, hogy hatására a PSEQUAD az output fájlban külön kigyűjtve feltünteti a számolási adatsorokat (pl. számolt abszorbanciák, eloszlási görbe adatai stb.) így téve egyszerűbbé az output adatok további feldolgozását, kinyerését egyéb programokhoz (pl. Excel-hez, ha grafikont akarunk készíteni).

Az adat mátrix utáni parancssorok:

```

10 ENDDATA 1 2
Tartomány: 460-660 nm.
11 TASK 2 3 30 ← a számoláshoz figyelembe vett hullámhossz-
                2 2 1550 intervallum sorszámai (1-550)
                ↑
                komponensek száma, max. részecskék száma, max. iterációk száma,
00 A      1 0 1 0 } össze-      0.0
00 B      2 0 0 1 } tétel      0.0
00 AB     3 1 1 1 } mátrix     2.00 ← megbecsült Igβ
15 ST1.DEV 1                1.0
10 ENDTASK 2                1 61.0
                1 3 ← a színes részecskék sorszámai
82 STOP

```

IV) A PSEQUAD futtatása.

Az előkészített .ps file-on a PSEQUAD a következő parancssor megadásával futtatható:

C:\PG\PSEQUAD\ps input.ps output.out

ahol az egyes DOS paraméterek jelentése a következő:

ps ps.exe alkalmazás file behívása

input.ps input file neve

output.out output file neve

V) A PSEQUAD eredmények kinyerése.

Hívjuk be az output file-t valamely editor programok egyikébe. Keressük meg az utolsó iterációs lépés végét, ahol megtaláljuk az egyensúlyi állandó értékét log β alakban és a standard deviációt is. Ezen értékek alatt található a különböző részecskékre számolt elnyelési színeképek, hullámhosszakra számolt moláris abszorbancia értékekkel kifejezve valamint az eloszlási görbék és az azokhoz tartozó számértékek, ez utóbbira pl. a következő formában található az adatok:

```
#####
#      Free Output of the Distribution Diagram in Set 1, Curve 1:      #
#####
      Ratio of      ZnTPP      komplex
No.   pC( 1)   spec( 1)   spec( 3)
  1 .   5.5607   1.0000   9.69843E-16
  2 .   5.6361   0.84048   0.15952
  3 .   5.7004   0.72484   0.27516
  4 .   5.7560   0.63775   0.36225
  5 .   5.8499   0.51380   0.48620
  6 .   5.9445   0.41319   0.58681
  7 .   6.0207   0.34671   0.65329
  8 .   6.1451   0.26038   0.73962
  9 .   6.3846   0.14999   0.85001
 10 .   6.6162   8.79942E-02   0.91201
#####
#      End of Free Output      #
#####
```

Amely adatokból diagramot kell készíteni, azokat mindig a „Free Output of ...” és az „End of Free Output” feliratok között található számértékek közül másoljuk ki.

Beadandó.

- A mérés címe, dátuma, a hallgatók neve.
- A kivitelezett mérés rövid leírása (használt anyagok, koncentrációk, hőmérséklet, műszerek, mit számol ki az MRA és a PSEQUAD)
- 1. ábra: A titrálási görbesereg, legyen feltüntetve a réz(II)-koncentráció, a hőmérséklet és az egyes glicin koncentrációk.
- 1. táblázat: az MRA futtatás eredménye, színes részecskék száma.
- 2. táblázat: az MRA futtatásból kikövetkeztetett összetétel mátrix.
- 2. ábra: A psequad .out file -ből kimásolt eloszlási görbék.
- 3. ábra: A psequad .out file -ből kimásolt számolt moláris elnyelési színeképek.
- A számolt egyensúlyi állandó log β + stand. dev. illetve ennek átszámolása normál

skálára, szintén a mérés hibájával együtt megadva.

- A mérés eredményeinek összefoglalása:
 - Színes részecskék száma (pl. 2db) és minősége.
 - Egyensúlyi állandó (pl. $K_{\text{Cu}(\text{gly})} = 107 \pm 7 \text{ M}$)

9. A *transz*-[Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂]⁻ izomerizációjának kinetikája

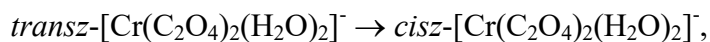
A mérés elvi alapjai

Az [M(LL)₂X₂] típusú oktaéderes komplexek (LL=kétfogú ligandum, X=egyfogú ligandum) *transz* (OC-6-12) és *cisz* (OC-6-22) szerkezeti izomereket képeznek, amelyek általában különböző stabilitásúak. Oldatokban az oldószer és a komplex molekulák között működő erők hatást gyakorolhatnak a komplexek stabilitására. A *transz*-[Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂]⁻ komplex pl. vizes oldatban, szobahőmérsékleten is viszonylag gyorsan, csaknem teljesen *cisz*-dioxalátó-diakva-kromát(III) komplexszé alakul. Az izomerizációt az oxóniumionok (protonok) katalizálják.

A d³ konfigurációjú átmenetifém-ionokkal képzett komplexek a látható fény tartományán jellegzetes elnyelési színeképet mutatnak. A két izomer megfelelő elektronállapotainak energiaszintje általában különböző, ezért színeképek is jelentősen eltérnek egymástól. Mivel a komplex izomereinek színeképe a látható fény tartományában különböző, az izomerizációt színváltozás kíséri. Ez lehetőséget ad a reakció kinetikájának spektrofotometriás vizsgálatára.

A vizsgált reakció

A mérés során az alábbi savkatalizált *transz* → *cisz* átalakulást vizsgáljuk. Bár a spontán lejátszódó reakció,



egyensúly kialakulásához vezet, egyensúlyi állapotban a reaktáns koncentrációja sokkal kisebb, mint a terméké.

A reakció kinetikája

Az OC-6-12 térszerkezetű *transz*-[Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂]⁻ komplex izomerizációja vizes oldatban tipikus egymolekulás folyamat, következésképpen a *transz*-*cisz* átalakulás elsőrendű kinetikát követ. Mivel a visszaalakulás (*cisz*-*transz* izomerizáció) is elsőrendű folyamat, a *transz* komplex átalakulásának sebességét az alábbi differenciálegyenlet írja le.

$$-dc_t/dt = k_1c_t - k_{-1}c_c \quad (2)$$

ahol c_t a *transz*-, c_c pedig a *cisz*-komplex koncentrációja. Ha a *cisz* izomer kezdeti koncentrációja zérus ($c_c^0 = 0$) és $c_t = c_t^0$, a tömegmérleg ($c_t^0 = c_t + c_c$) figyelembevételével,

$$-dc_t/dt = (k_1 + k_{-1})c_t - k_{-1}c_t^0 \quad (3)$$

Egyensúlyi állapot elérésekor $-dc_t/dt = 0$, azaz $(k_1 + k_{-1})c_t^e = k_{-1}c_t^0$, ahol c_t^e a *transz* izomer egyensúlyi koncentrációja. Kifejezve ebből az összefüggésből c_t^0 -t, majd behelyettesítve (3) egyenletbe a következő egyenlethez jutunk.

$$-dc_t/dt=(k_1+k_{-1})(c_t-c_t^e) \quad (4)$$

A változók szétválasztása, majd integrálás után kapjuk a sebességi egyenlet egyszerű alakját, amely a *transz* komplex koncentrációjának változását mutatja az idő függvényében.

$$\ln[(c_t-c_t^e)/(c_t^0-c_t^e)]=-(k_1+k_{-1})t \quad (5)$$

Az egyenlet $c_t^e=0$ és $k_{-1}=0$ határesetben pontosan megegyezik az elsőrendű reakció lefutását leíró egyenlettel ($\ln(c_t/c_t^0)=-k_1t$). Ez egyben arra is felhívja a figyelmet, hogy az egyensúly kialakulása lényegében elsőrendű folyamatnak megfelelően zajlik az egyensúly eléréséig, s a sebességi együttható nem más mint a két ellentétes irányú folyamat sebességi együtthatójának összege! $K=k_1/k_{-1} \gg 1$, estben pedig $k_1+k_{-1} \sim k_1$.

A kinetikai paraméterek meghatározásának elvi alapjai

A reakció, mint már utaltunk rá, spektrofotometriásan követhető. A reaktáns koncentrációja és fényelnyelése közötti kapcsolatot a Beer-Lambert törvény írja le,

$$D_t=lc_t\varepsilon_t \quad (6)$$

ahol l a mérés során használt mintatartó (küvetta) optikai úthossza a cm-ben (a mérőfény által a vizsgált oldatban megtett távolság), c a vizsgált fényelnyelő anyag koncentrációja M és ε a vizsgált anyag moláris fényelnyelési együtthatója a mérőfény hullámhosszán $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Ha mind a reaktáns(ok), mind a termék(ek) fényelnyelési együtthatója zérusnál nagyobb a kérdéses hullámhosszon, a mért fényelnyelés a reakcióban résztvevő anyagok elnyelésének összege. Esetünkben a *transz* (D_t) és *cisz* izomer fényelnyelésének (D_c) összege

$$D=D_t+D_c \quad (7)$$

Figyelembe véve, hogy egyensúly elérésekor $D=D_e=D_t^e+D_c^e$ és $t=0$ időpillanatban $D=D_t^0=D_o$, (5) egyenlet a következővé alakítható át,

$$\ln[(D-D_e)/(D_o-D_e)]=-(k_1+k_{-1})t \quad (8)$$

Ha az egyensúlyi állapothoz tartozó fényelnyelés, D_e nem ismert (nagyon hosszú idő szükséges a teljes átalakuláshoz) akkor az elsőrendű reakció sebességi együtthatóját a **Guggenheim-féle** módszerrel határozzuk meg. Ennek lényege a következő.

A spektrofotometriás adatok ismeretében, $k=k_1+k_{-1}$ helyettesítés mellett a fényelnyelés változását az idő függvényében az alábbi egyenlet írja le

$$[D(t)-D_e]=(D_o-D_e)\exp(-kt) \quad (9)$$

Ugyanerre a reakcióra $(t+\Delta t)$ időkre

$$[D(t+\Delta t)-D_e]=(D_o-D_e)\exp(-k(t+\Delta t)), \quad (10)$$

ahol Δt állandó időintervallumot jelöl. Kivonva (9) egyenletet (10) egyenletből átrendezés

után kapjuk a következő egyenletet:

$$[(D(t+\Delta t)-D_t)=(D_e-D_o)\exp(-kt)[1-\exp(-k\Delta t)]. \quad (11)$$

Természetes alapú logaritmust képezve;

$$\ln[D(t+\Delta t)-D_t]=-kt+\ln\{(D_e-D_o)[1-\exp(-k\Delta t)]\}. \quad (12)$$

Mivel Δt állandó (12) egyenlet jobboldalának második tagja is állandó, s ezért $\ln[D(t+\Delta t)-D_t]$ -t ábrázolva t függvényében olyan egyenest kell kapnunk, melynek meredeksége éppen a keresett sebességi együttható.

A reakciósebesség változása a hőmérséklet függvényében

Az Arrhenius-féle elmélet értelmében valamely reakció sebességi együtthatója és a hőmérséklet közötti kapcsolatot az alábbi, jól ismert egyenlet fejezi ki.

$$k=A\exp(-\Delta E_a/RT), \quad (13)$$

ahol E_a az aktiválási energia, A az ún. preexponenciális tényező, R az egyetemes gázállandó. A (13) egyenlet mindkét oldalának természetes alapú logaritmusát képezve:

$$\ln k=-E_a/RT+\ln A. \quad (14)$$

A sebességi együtthatót ábrázolva $1/T$ függvényében tehát olyan egyenest kapunk, amelynek meredeksége $-E_a$.

A termikusan aktivált folyamatok sebessége az "Abszolút sebesség elmélet" szerint termodinamikai paraméterekkel fejezhető ki;

$$\ln(kh/k_B T)=-\Delta H^\ddagger/RT+\Delta S^\ddagger/R, \quad (15)$$

ahol h , a Planck-féle állandó, k_B a Boltzmann-féle állandó, ΔH^\ddagger a reakció aktiválási entalpiája, ΔS^\ddagger pedig az aktiválási entrópiája. A (15) egyenlet alapján tehát meghatározható az aktiválási entrópia, ami alapján a reakció mechanizmusára vonatkozóan lényeges megállapításokat tehetünk. A negatív aktiválási entrópia, pl. azt mutatja, hogy az aktivált állapot "rendezettebb" mint a reaktáns molekulák és környezetük, ami akkor következhet be, ha az aktivált komplexhez több oldószer molekula koordinálódik, mint a reaktáns(ok)hoz.

Kísérleti rész

A kísérlet során először az izomerizáció sebességi együtthatóját kell meghatározni különböző hőmérsékleten mért fényelnyelés-ido görbék kiértékelésével. Ezt követően a reakció aktiválási entalpiáját és entrópiáját kell kiszámítani.

A kinetikai mérések kivitelezése

A száraz elporított *transz*-K[Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂].H₂O komplexből 5 adag 12 mg-os mintát

bemérünk kis főzőpoharakba Az első mérés sorozathoz 20 °C-ot állítunk be a termosztáton. (A többi négy mérési hőmérsékletet úgy válasszuk meg, hogy az utolsó mérést 40 °C-on végezzük majd.) A szilárd mintát 5 cm³ desztillált vízben feloldjuk, majd 2700 µl oldatot 1 cm úthosszúságú küvettába pippettázuk. A diódasoros fotométeren a sötétáramot és a desztillát víz referenciát megmérjük majd a küvettát a termosztálható küvettatartóba helyezzük és felvesszük annak elnyelési színeképét 350-750 nm tartományban. Meghatározzuk azokat a hullámhosszakot, amelyekenél az elnyelési színekép maximumot mutat, majd a fotométer vezérlő szoftverét sorozatmérésre állítjuk át. Az oldat hőmérséklete kb. 2-3 perc alatt éri el a termosztáton beállított hőmérsékletet. Ezután 300 µl 0.1 M koncentrációjú HCl oldatot adagolunk a küvettába és elindítjuk meghatározott mintavételezési idővel a sorozatmérést (20 °C-on 40 percig mérünk 40 secundumonként). A mérés alapján kiválasztjuk azt a hullámhosszt, amelyenél a legnagyobb változás észlelhető és a további hőmérsékleteken csak ennél a hullámhossznál végezzük a méréseket.

Beadandók

1. A mérés elvének leírása.
2. A kísérleti munka menetének ismertetése.
3. Eredmények bemutatása; az 5 kinetikai görbe egy ábrán.
4. Az eredmények értékelése;
 - a. A különböző hőmérsékleten meghatározott sebességi együtthatók táblázatosan.
 - b. Az aktiválási paraméterek és hibáik.
5. A kísérleti adatok alapján levont következtetések.

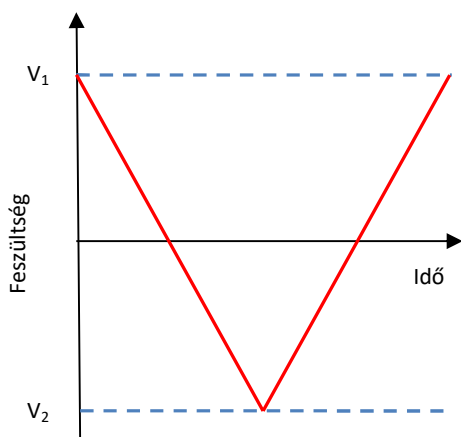
10. Kálium-hexaciano-ferrát(III) vizsgálata ciklikus voltammetriával

Bevezetés

A ciklikus voltammetria (CV) a potenciodynamikus elektrokémiai módszerek egyike, mely a mérés egyszerűsége és sokoldalú használhatósága folytán nagy népszerűségnek örvend mind az analitikai, mind a szerves és biokémikusok körében. A fémkomplexek jelentős hányada átmenetifém-iont tartalmaz, melyek jellemzően többféle oxidációs állapotban is stabilak lehetnek. A CV méréssel információt nyerhetünk arra vonatkozóan, hogy milyen hatással vannak a ligandumok a központi fémion oxidációs/redukációs potenciáljára. Ezen információ rendkívül fontos lehet pl. napenergiás alkalmazásokban vagy bioaktív anyagok tanulmányozásánál.

CV kísérlet alapelvei

A kísérlet során a munkaelektrodra adott feszültség egy háromszög alakú pulzusnak felel meg. Az 1. ábrán egy olyan potenciálprogram látható, amelyben negatív irányú a potenciál változtatása az idő függvényében. V_1 kezdeti értékről indulva a V_2 váltópotenciálra lineárisan csökken a potenciál, amivel párhuzamosan az elektród egyre inkább redukáló sajátságú. A váltópotenciálra áthaladva a munkaelektrodra adott feszültség ismét növekedik (egyre oxidálóbb sajátságú az elektród) és a ciklus végén a kiindulási V_1 potenciál értékre tér vissza. A készülék a potenciál változtatása közben a munkaelektrodon átfolyó áramot méri, így egy áramerősség-potenciál függvényt kapunk. A potenciál által lefutott körök/ciklusok száma egytől különböző is lehet és általában az egymást követő ciklusok eredményei között kicsi különbség van. Amennyiben jelentékeny eltérés mutatkozik, az fontos információval szolgálhat az elektród felületén lejátszódó reakció mechanizmusáról.



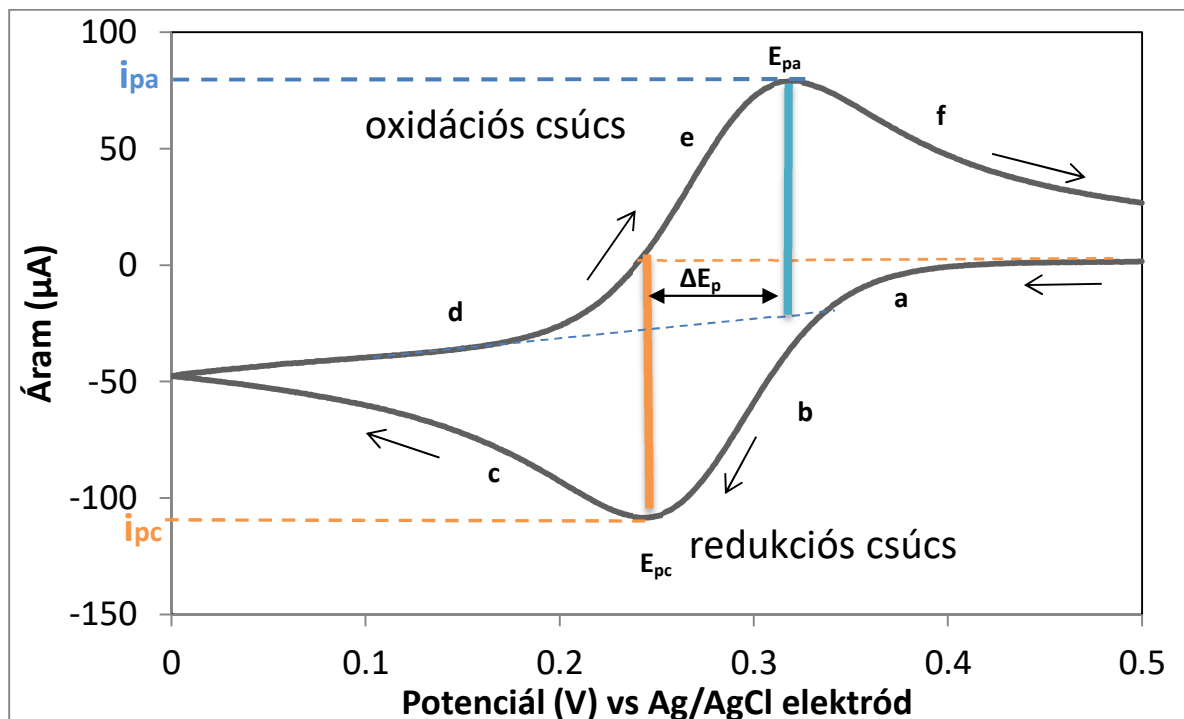
1. ábra. A CV tipikus potenciál programja egy ciklus esetén.

A 2. ábrán egy reverzibilis rendszer tipikus ciklikus voltammogramja látható. A elektrokémiaileg reverzibilis rendszer egyik kritériuma, hogy az elektronátadás sebessége sokkal nagyobb, mint a diffúzióé, ezért az elektródon lejátszódó folyamatok diffúzió

kontrolláltak. A ciklus induló feszültsége 0,5 V, ahol nagyon kicsi a mérhető áram (a). A potenciál csökkenésével kb. 0,4 V-nál elkezdi a mért katódos áram növekedni, azaz megindul a hexaciano-ferrát(III)-ionok redukciója az (1) egyenlet szerint.



(Mj.: Az áram mérése az elektród szempontjából történik, azaz redukció során az áram negatív előjelű, míg oxidáció esetén pozitív.) A potenciál növelésével a redukció reakciósebessége is nő (b), de végül 0,25 V-nál maximumot mutat. A potenciál további csökkentése nyilván a reakció további gyorsulását és az áram további növekedését okozná, de az elektród környezetéből egyre inkább kiürül a redukálható vas(III) komplex (c) és az áram abszolútértéke el kezd csökkenni. A váltófeszültséget (0 V) követően a munkaelektrodra adott potenciál még mindig elegendően negatív a redukcióhoz (d), majd megközelítőleg 0,25 V-nál megindul az elektród felületén feldúsult hexaciano-ferrát(II)-ionok visszaoxidálása (e), ami nagy meredekségű anódos áram változást eredményez. Az anódos csúcsáram kialakulása ugyanazon okokkal magyarázható, mint azt fent a katódos folyamatnál leírtuk, a ciklus első felében generált és az elektród felületéről eldiffundált hexaciano-ferrát(II)-ionok visszadiffundálásának sebessége határozza meg az áram nagyságát (f).



2. ábra. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 10 mM-os oldatának ciklikus voltammogramja (szkennelési sebesség 50 mV/s), referencia: Ag/AgCl

A CV görbe jellemző paraméterei a következők: katódos (E_{pc}) és anódos (E_{pa}) csúcsfeszültség, katódos (i_{pc}) és anódos (i_{pa}) csúcsáram illetve a csúcsfeszültségek különbsége

(ΔE_p). Amennyiben az elektródreakció reverzibilis és feltehető, hogy az oxidált és redukált forma diffúziós együtthatója közel azonos, akkor a ΔE_p értéke $58/n$ mV körüli. Ez az összefüggés használható a reakcióban résztvevő elektronok (n) számának meghatározására is. A csúcsfeszültségek értékéből a formális *redukciós potenciál* egyszerűen származtatható:

$$E^{0'} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

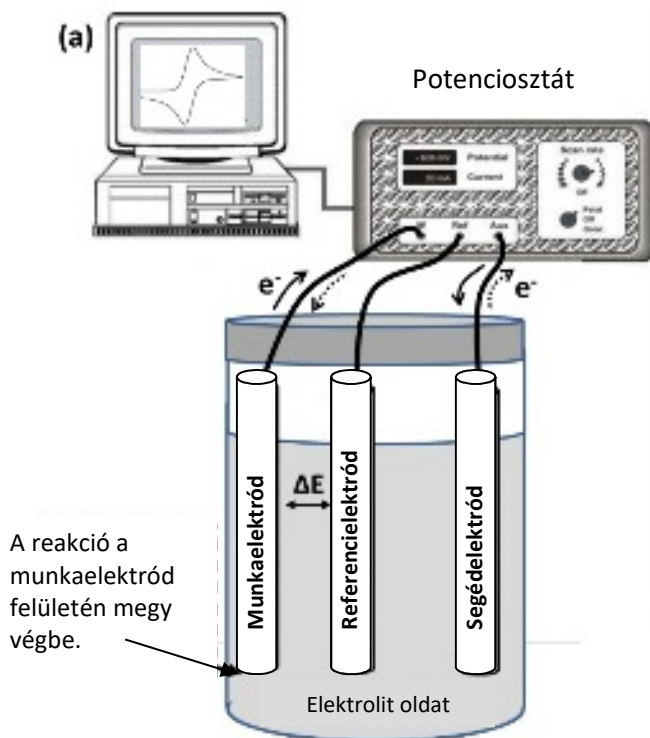
A reverzibilis rendszerek másik jellemzője, hogy a csúcsáram magassága lineárisan függ a szkennelési sebesség gyökétől a Randles-Ševčík egyenlet szerint:

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} \nu^{1/2} c_0$$

A az elektród felülete (cm^2), D_0 diffúziós együttható (cm^2/s), ν a szkennelés sebessége (V/s), c_0 az oldat koncentrációja (mol/cm^3). Ez az összefüggés alkalmas arra, hogy a különböző szkennelési sebességek mellett kapott áram értékekből meghatározzuk a diffúziós állandó értékét. Ez az összefüggést csak a szkennelés váltópotenciálja előtt kapott csúcsáram értékére alkalmazható, ami a 2. ábrán a katódos áram maximumát jelenti.

A kísérleti berendezés

A ciklikus voltammetriához használt mérőcellában (3. ábra) három elektród található: a *munkaelektrod*, a *referenciaelektrod* és a *segédelektrod*. A *munkaelektrod* felületén játszódik le a vizsgált reakció, anyagát tekintve leggyakrabban platina, arany vagy üveg-szén. Gyakran előfordul, hogy felülete a mérés során szennyeződik, ezért minden mérés előtt polírozni kell, hogy a mérés eredménye reprodukálható legyen. A munkaelektrodra adott feszültséget a potenciosztát a referencia elektródhoz viszonyítva változtatja. Referenciaként leggyakrabban *telített kalomel* ($E=+0.241$ V vs NHE) vagy *Ag/AgCl elektródot* ($E=+0.197$ V vs NHE) alkalmaznak, melyet sóhíd választ el az oldattól, megelőzve annak elszennyezését a referencia átszivárgásától. A *segédelektrod* általában platina drót, ami közvetlenül is merülhet az oldatba vagy egy üvegfríten keresztül. Szerepe elsősorban a referenciaelektrodon átfolyó áram csökkentése, a referenciával azonos potenciálon van a mérés közben. A méréseket elektrolit oldatban célszerű végezni, mert így a töltött reaktánsok és termékeik elektródokhoz történő vándorlása elkerülhető, azok csak diffúzióval mozoghatnak. Az elektrolitnak célszerűen inertnek kell lennie az alkalmazott potenciáltartományban. A mérés során használható potenciáltartományt nagyban befolyásolja az alkalmazott oldószer, illetve víz esetében az oldat pH-ja is. Semleges oldatokban a víz bomlásfeszültségét figyelembe véve a $+0,82$ V - $-0,41$ V vs NHE tartományban mérhetünk. Az oldott oxigén jelenléte nem kívánatos mivel a redukációjának megfelelő potenciálon reakcióba lép az elektróddal, ezért mérés előtt gondolkodni kell az oxigénmentesítésről.



3. ábra. A CV kísérletnél használt berendezés sematikus rajza.

Kísérleti feladat

A $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ redoxipár vizes oldatokban gyakran használatos modell rendszer. Alkalmasságát a kísérleti rendszerünk tesztelésére és arra, hogy a CV mérés alapvetéseivel megismerkedjünk. A gyakorlat során különböző koncentrációjú $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ oldatok CV görbéjét vesszük fel, melynek segítségével egy kalibrációs görbét kell készíteni. Ennek ismeretében egy ismeretlen koncentrációjú hexaciano-ferrát(III) oldat koncentrációját kell majd meghatározni. Adott koncentrációjú oldat különböző szkennelési sebességeknél kapott görbéiből pedig a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ redoxipár redukációs potenciálját és az ionok diffúziós állandóját fogjuk származtatni.

Készítsük el az alábbi oldatokat!

- 250 cm^3 1 M KNO_3 oldat,
- 100 cm^3 10 mM-os $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ oldat, mely KNO_3 -ra nézve 1 M-os,
- Az a, és b, törzsoldatok segítségével 25 cm^3 2, 4, 6, 8 mM-os $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ oldatokat, melyek KNO_3 -ra nézve 1 M-osak,
- A laborvezető által adott ismeretlen mennyiségű $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ből 25 cm^3 oldatot az a, törzsoldatunk felhasználásával.

A mérés menete

A mérés megkezdése előtt alumínium-oxid pasztával polírozzuk a munkaelektrodát. Kevés megnedvesített alumínium-oxid port szűrőpapírra helyezünk és ezzel megdörzsöljük a platinaelektrodát, majd desztillált vízzel alaposan leöblítjük, szűrőpapírcsíkkal szárazra töröljük. Ezután megközelítőleg 15 cm^3 vizsgálandó oldatot töltünk a mérésre szolgáló 5 nyakú szívlobbikba. Helyezzük az elektrodákat az oldatba, úgy, hogy a referencia és a munkaelektrod minél közelebb helyezkedjenek el egymáshoz, de ne érjenek össze. Amennyiben a segédelektrodunkat üvegfritt nélkül helyezük az oldatba, figyeljünk arra, hogy az se érjen hozzá a másik két elektrodához. Indítsuk meg az argon gázáramot, és óvatosan csatlakoztassuk a gázcsövet a gázbevezető csonkhoz. Megfelelő gázáram beállítását követően zárjuk le a szívlobbik ötödik nyakát üveg dugóval. 10 perc buborékoltatás után az oldatunk oxigénmentesnek tekinthető. Ekkor a gázbevezetőcső végét emeljük az oldat felszíne fölé, hogy az oldat oxigénmentességét megőrizzük, de ne kevertessük az oldatunkat a gáz buborékoltatásával. Ezt követően csatlakoztassuk a potenciosztát elektromos vezetőkeit a megfelelő elektrodákhoz, ebben színek segítenek. (A potenciosztát esetünkben nem látható mivel egy, a számítógépben elhelyezett kártya adja a megfelelő potenciálprogramot az elektrodokra.) Beállítjuk a számítógépes programban a kívánt paramétereket, mint kezdő, váltó és végső potenciál, a szkennelés sebessége és a ciklusok száma. A mérést a legkisebb koncentrációjú oldattal (2 mM) kezdjük és haladunk a legnagyobb felé, így az oldatok cseréjénél nem kell különösebb gondot fordítanunk a cella tisztítására. A kezdő és végfeszültséget 0,5 V-ra, a váltópotenciált 0 V-ra állítsuk, a szkennelés sebessége: 50 mV/s, a lépésköz 1 mV. A 6mM-os oldat CV görbét azonban vegyük fel különböző szkennelési sebességeknél is, mint 20, 40, 60, 80, 100, 120 és 140 mV/s. Legutolsóként a laborvezető által adott ismeretlen mennyiségű $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ot tartalmazó oldat CV-ját vegyük fel hasonló módon, 50 mV/s-os szkennelési sebességgel.

Az általunk használt platina munkaelektrod átmérője 3 mm, referencia elektrodunk Ag/AgCl másodfajú elektrod.

Beadandó

- Mérés elve
- Ábrázolja a különböző koncentrációknál felvett ciklikus voltammogramok egy közös ábrán!
- Készítsen kalibrációs görbét a katódos csúcsáram értékeinek leolvasásával (áramkoncentráció) és az annak segítségével adja meg a d, oldat koncentrációját.
- A 6 mM-os oldat különböző szkennelési sebességeknél felvett voltammogramjait ábrázolja közös ábrán!
- Foglalja táblázatba az előző pontban említett voltammogramokról leolvasható csúcsáramok, csúcsfeszültségek értékeit, adja meg a csúcsszeparáció és redukciós potenciál értékét az egyes CV görbék szerint. A redukciós potenciálok átlagából számítsa ki a $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ redoxipár redukciós potenciálját a normál

hidrogén elektródhoz viszonyítva. A kapott adatot hasonlítsa össze az irodalmi értékkel!

- A katódos csúcsáram értékei alapján készítse el az $i_{pc} - \nu^{1/2}$ görbét és az annak meredekségéből számítsa ki a $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ ion diffúzióállandóját.

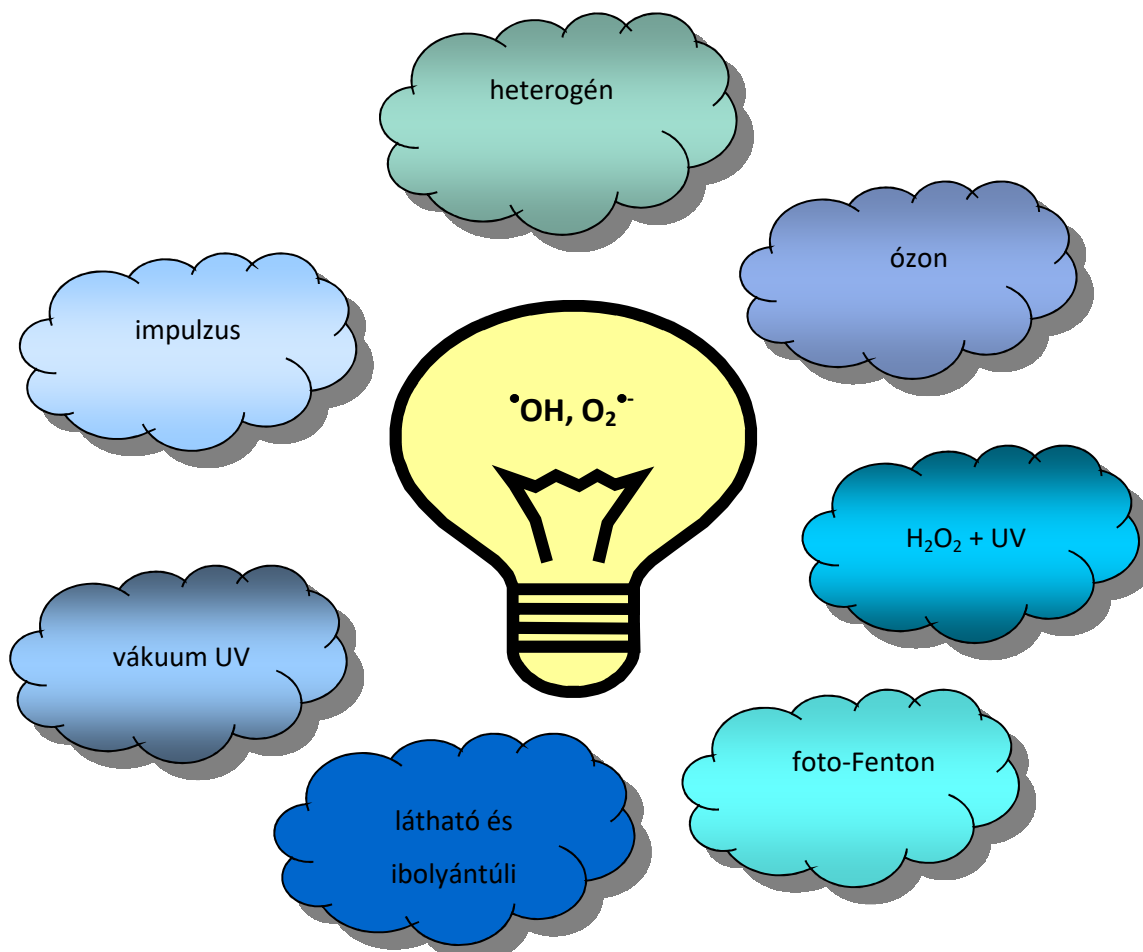
Irodalom

- P. T. Kissinger, W.R. Heineman, *J. Chem. Educ.*, **1983**, 60, 702-706.
- G. A. Mabbott, *J. Chem. Educ.*, **1983**, 60, 697-701.

11. Oxálsav fotoakatlitikus lebontása TiO₂-on

Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások („*Advanced Oxidation Processes*”) közös jellemzője, hogy a környezetet terhelő szennyező anyagok mineralizációja a különböző módszerekkel generált nagy oxidációs potenciálú gyökökkel lejátszódó reakciók eredményeként valósítható meg.



1. ábra: A reaktív gyökök generálásán alapuló eljárások.

A szerves szennyezőket az aktív gyökök többlépéses reakciókban szén-dioxiddá és vízzé, valamint heteroatomot tartalmazó vegyületek esetében a kérdéses elemmé (pl. N₂) vagy annak egyszerű szervesetlen vegyületévé, ionjává (pl. NO₃⁻) bontják le, illetve oxidálják.

A természetben fellelhető energiaforrások közül kiemelkedő jelentőségű a Földünkön szinte minden más energia alapjául szolgáló napsugárzás, hiszen könnyen hozzáférhető és elegendően nagy mennyiségben áll rendelkezésre. Tekintettel arra, hogy bizonyos félvezető anyagok napsugárzással is gerjeszthetők, a heterogén fotokatalízis a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások intenzíven kutatott területe.

Heterogén fotokatalízis

Fujishima és Honda 1972-es publikációjukban számoltak be úttörő munkájukról: vizet

bontottak fényenergia felhasználásával. A fotoelektrokémiai cellában anódként TiO_2 -ot, katódként Pt elektródot alkalmaztak, s az anódot fénnel gerjesztve oxigén és hidrogén fejlődését tapasztalták.

A közlemény megjelenése egy új tudomány terület megszületését és rohamos fejlődését eredményezte. A kutatások középpontjában ma már nemcsak a napenergia kémiai energiává alakítása áll, hanem fontos a szerves szennyezők lebontását célzó kísérletek eredményeinek felhasználása a környezetvédelemben is.

Főbb állomások a TiO_2 fotoindukált folyamatainak megismerésében:

1972 Vízbontás fotoelektrokémiai cella segítségével, anód: rutil TiO_2 .

1977 A TiO_2 alkalmazása a környezetvédelemben: a CN^- és a SO_3^{2-} oxidációját vizsgálták vízben napfény hatására.

1977 Végrehajtották a molekuláris nitrogén redukcióját ammóniává vassal módosított TiO_2 alkalmazásával.

1979 A szén-dioxidot fotokatalitikusan redukálták.

1983 Először mineralizáltak félvezető érzékenyített reakcióval szerves szennyezőket.

1985 A TiO_2 -ot mikrobaölő anyagként használták különböző baktériumok fotoindukált megsemmisítésében.

1986 A heterogén fotokatalízist tumor sejtek elpusztítására alkalmazták.

1991 *O'Regan és Grätzel* hatékonyan működő napcellájában a katalizátor nanoméretű TiO_2 .

1998 Nagy hidrofilitású TiO_2 felületet állítottak elő, amely kitűnő öntisztító tulajdonságú. Az elmúlt évtizedek kutatásai bebizonyították, hogy a laboratóriumi heterogén fotokatalitikus kísérletekben különböző szerves vegyülettípusok – alifás és aromás szénhidrogének, alkoholok, aminok, szerves savak, fenolok, klórozott vegyületek – lebonthatók egyszerű szervetlen végtermékekké, azaz mineralizálhatók. Az eljárás ipari megvalósítása kissé nehézkes, mivel a szuszpendált katalizátor visszanyerése (szűrése, mosása, regenerálása) a megtisztított folyadékfázisból drágítja a technológiát. E probléma kiküszöbölhető, ha a katalizátort megfelelő felülethez rögzített filmek formájában alkalmazzák.

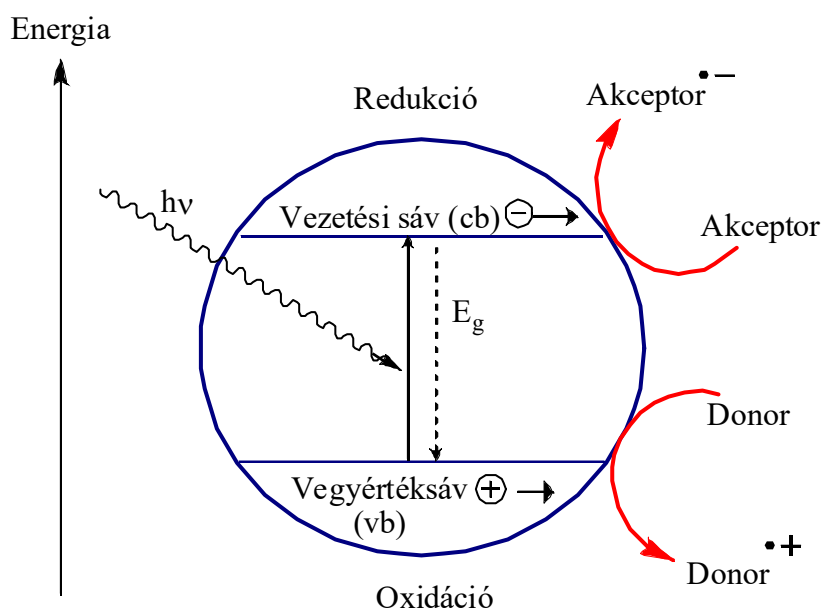
A heterogén fotokatalízis alapelvei

A fotokémiai rendszerekben alapvetően három különböző típusú fotokatalitikusnak nevezett reakció játszódhat le:

1. *fotoindukált katalitikus reakció*: az elsődleges fotokémiai reakcióban katalitikusan aktív részecske keletkezik,
2. *fotoindukált érzékenyített reakció*: a gerjesztett félvezető és a felületén adszorbeált alapállapotú molekula reakciója a folyamat első lépése,
3. *katalizált fotokémiai reakció*: az alapállapotú félvezető a felületén adszorbeált gerjesztett molekula reakciójában katalizátorként működik.

Szilárd félvezető részecskéket tartalmazó heterogén rendszerben csak akkor állapítható meg, hogy érzékenyített vagy katalizált fotokémiai reakció játszódik le, ha pontosan ismert a reakció mechanizmusa. Alapvető fontosságú a folyamatok megismerése, az egymást követő és párhuzamos reakciók rendszerének „feltérképezése”.

A félvezetők sajátos viselkedését speciális sávszerkezetük magyarázza. A betöltött – általában kötő molekulapálya karakterű – vegyértéksávot (valence band, vb) meghatározott, az anyagi minőségre jellemző energiaszélességű tiltott sáv választja el a betöltetlen – többnyire nemkötő molekulapálya karakterű – vezetési sávától (conduction band, cb). Ha a gerjesztés fénnel történik, a foton energiájának el kell érnie a vegyértéksáv és a vezetési sáv energiaszintjének különbségét (E_g , 2. ábra). Ebben az esetben a foton abszorpcióját követően elektron kerül a vegyértéksávból a vezetési sávba (e_{cb}^-), miközben a vegyértéksávban visszamarad egy elektronhiányos hely (lyuk, h_{vb}^+). Az elektron-lyuk pár gyors rekombinációja a félvezető belsejében és a felületén is bekövetkezhet, ekkor hő termelődik. Ha csak ezek a folyamatok játszódnak le, a félvezető nem mutat fotoaktivitást. A rekombinációval a felületen lejátszódó elektronátadás verseng. A vezetési sáv alsó energia szintje az elektron aktuális redukciós potenciálját, míg a vegyértéksáv felső energiaszintje a lyuk oxidáló képességét határozza meg. Az adszorbeált molekulát a vezetési sáv elektronja redukálhatja, ha a redoxipotenciálja pozitívabb, mint a vezetési sáv potenciálja. A lyuk akkor oxidálhat (vehet fel elektront), ha negatívabb az adszorbeált anyag redoxipotenciálja, mint a vegyértéksáv potenciálja.



2. ábra: A gerjesztett félvezető részecskén lejátszódó folyamatok [20].

A gerjesztett félvezető fotoindukált redoxireakcióinak kvantumhasznosítási tényezője

akkor nagy, ha a heterogén rendszerben erős elektrondonor (D) és elektrónakceptor (A) molekula egyaránt megtalálható, azaz a redoxireakciók hatékonyan versenyezhetnek a részecske felületén lejátszódó rekombinációval.

A fotokémiai rendszerekben használt félvezetők

Gyakorlati szempontokat is figyelembe véve a félvezetőnek az alábbi tulajdonságokkal kell rendelkezni:

- fotoaktivitás – képes legyen a látható és/vagy az UV fény hasznosítására,
- biológiai és kémiai inertség,
- fotostabilitás,
- alacsony ár.

Leggyakrabban egyszerű oxid és szulfid félvezetőket alkalmaznak: ha az áramot túlnyomó részt az elektronok vezetik, *n*-típusú (TiO₂, ZnO, CdS), ha pedig döntően a lyukak, akkor *p*-típusú (NiO, Cr₂O₃, Cu₂O) a félvezető. A ZnO kis pH-jú vizes oldatokban fény hatására instabillá válhat. A WO₃ gerjesztési küszöbenergiája kisebb, mint a TiO₂-é, de aktivitása is kisebb. A kis gerjesztési küszöbenergiájú félvezetők általában nem stabilak, a fotokatalízis alatt elbomlanak, beoldódnak a vizes fázisba. A szulfid típusú félvezetők a fotokorrózióval szemben nem ellenállóak. Az általános tapasztalatok azt mutatják, hogy a TiO₂ az egyik legmegfelelőbb katalizátor, ugyanis a fent említett szempontokat kielégíti. Egyetlen hátrányos tulajdonsága, hogy a tiltott sáv szélessége viszonylag nagy, ezért a félvezető részecskék a Nap Föld felszínére érkező sugárzásának csak kis hányadát nyelik el.

A titán-dioxid három kristály módosulata található meg a természetben:

1. *anatáz*: *Hauy* adta ezt a nevet 1801-ben a görög *anatisis* (kiterjesztett) szóból. Rácsa különleges felépítésű, az oktaéderek valamennyi szomszédjukhoz közös élen csatlakoznak, egy oktaéderhez azonos módon négy másik kapcsolódik.
2. *rutil*: 1803-ban *Werner* fedezte fel, neve a latin *rutilus* (piros) szóból származik, ami arra utal, hogy mély piros szín figyelhető meg néhány darabjában, ha fényt nyel el. Elemi cellája térben centrált, melyben a hat anion átlós helyzetű. Ezek közül négy csak félig, kettő pedig egészen a cellához tartozik oktaédert alkotva.
3. *brookit*: felfedezése *Levy* (1825) nevéhez fűződik, elnevezése az angol geológus, *Brooke* emlékét őrzi. Rácsszerkezetében az oktaéderek három közös éllel három másikhoz kapcsolódnak. Ezek közül kettőnek azonos az orientációja, így a *c* kristálytani tengellyel párhuzamosan váltakozva megtört, zezugos lefutású lánc jön létre. A harmadik oktaéder az előbbiekhöz ugyancsak éllel csatlakozik, hálózattá fűzve össze a láncokat.

A módosulatok közül termodinamikailag a rutil a legstabilabb, a másik kettő hevítve rutillá alakul. A brookit előállításuk költséges, ezért fotokémiai vizsgálatokhoz általában csak az anatázt és a rutilt használják. Az anatáz minimális gerjesztési energiája 3,23 eV ($\lambda = 384$ nm), a rutil TiO₂-é 3,02 eV ($\lambda = 411$ nm). Az anatáz általában nagyobb fotoaktivitást mutat a legtöbb rendszerben, mint a rutil. Ennek oka, hogy az anatáz Fermi szintje nagyobb, kisebb az O₂-adszorpciók képessége, nagyobb a felületi hidroxilcsoportok sűrűsége. Gyakran

használnak keverék katalizátort, a fotoaktivitás jelentősen függ az anatáz/rutil aránytól. A kereskedelmi forgalomban kapható katalizátorok közül az ún. Degussa P25 TiO₂ (25±5% rutil, 75±5% anatáz) rendelkezik a legnagyobb fotokatalitikus aktivitással, jelenleg ez az elfogadott standard a környezetvédelmi technológiákban.

Különböző előállítási módszerek ismeretesek, amelyekkel por, kristályos vagy vékony film formában kaphatjuk meg a katalizátort néhány nm-es nagyságtól egészen néhány µm-ig. Az oldatfázisú szintézis előnye: ellenőrizni lehet a sztöchiometriát, homogén anyag képződik. Hátránya: a költséges prekursorok, a hosszú előállítási folyamat. A titán-dioxiddal a mindennapi életben is gyakran találkozunk élelmiszerekben, gyógyszerekben és festékekben fehérítőszerként. Az öntisztuló felületek megoldást jelenthetnek a fertőtlenítésre az egészségügyben. Az eljárás során 5-10 nm átmérőjű ezüst és titán-dioxid részecskéket alkalmaznak, amelyekből kolloid állapotú nanodiszperz rendszer keletkezik. Tömör, vékony filmréteget alakítanak ki a különböző felületeken, pl. acélon, üvegen, kerámián. A titán-dioxidot tartalmazó filmréteg ultraibolya sugárzásban gazdag fény hatására bármely további vegyi anyag használata nélkül elpusztítja a baktériumokat.

Gerjesztett félvezetőn lejátszódó folyamatok

A heterogén fotokatalitikus rendszerekben lejátszódó legfontosabb fizikai és kémiai lépések:

- a katalizátor felületére irányuló anyagtranszport
- a szuszpenzióban oldódott anyagok adszorpciója a félvezető felületén
- elektron-lyuk párok keletkezése megfelelő hullámhosszúságú foton elnyelésekor:



- a fotogenerált $\{e_{cb}^-, h_{vb}^+\}$ párok gyors rekombinációja a félvezető belsejében:



- az elektronok és a lyukak vándorlása a felülethez
- a részecsképar rekombinációja a katalizátor felületén:



- az elektronok és a lyukak szétválasztása (befogása) a félvezető felületén található „csapdák” révén
- az elválasztott töltések redoxifolyamatai a felületen adszorbeált anyagokkal:





- a keletkezett termékek deszorpciója és a felület rekonstrukciója
- a deszorbeálódott részecskék folyadék- vagy gázfázisú reakciói

A felületi töltésátvitel kvantumhatásfokát a rekombináció (ps) és a befogás (ns) közötti verseny, valamint a befogók rekombinációja (μs) és a felületi töltésátvitel közötti verseny (ms) határozza meg.

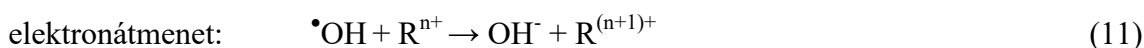
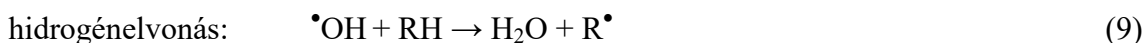
A szerves vegyületek oxidációja – ami a szubsztrát teljes mineralizációjához vezethet – gerjesztett katalizátor jelenlétében különböző mechanizmusok szerint mehet végbe:

Közvetlen oxidáció: a katalizátor gerjesztését követően keletkező pozitív lyukak és a szerves molekulák közötti reakció (8). A rendszerben jelenlévő oldott oxigén nemcsak elektronbefogóként jelentős, hanem előidézhetheti a szerves anyag oxidációját is.

Közvetett oxidáció: a gerjesztést követően az elsődleges, illetve a másodlagos reakcióban képződő reaktív, oxigéntartalmú részecskék – hidroxilgyök, szuperoxid-gyökkanion, hidroperoxilgyök, hidrogén-peroxid és a szingulett oxigénmolekula – homogén fázisban lejátszódó reakciói a szerves molekulákkal. A primer gyökök reaktivitása a következő sorrendben változik: $\bullet\text{OH} \gg \text{O}_2^{\bullet-} > \text{HO}_2^{\bullet}$.

Hidroxilgyök: A legelfogadottabb nézetek szerint a heterogén fotokatalízis kulcsfontosságú szereplője. Az elsődleges elektronátadási folyamatokban (6 és 7), illetve az azokat (4) kísérő termikus reakciókban képződhet a félvezető felületén vagy a folyadékfázisban. Rövid élettartamú, elektrofil karakterű, különösen erős, nem szelektív oxidáló ágens (oxidációs potenciálja 2,8 eV, csak a fluoré nagyobb) detektálása nagy reakciókészsége miatt nehéz. Fontos információ lehet a reakció mechanizmusának tisztázása, valamint a katalizátor fotoaktivitásának megítélése szempontjából, ha tudjuk az adott körülmények között képződő hidroxilgyök mennyiségét. Hidroxilgyök-befogóként kumarin használható. A keletkező 7-hidroxi-kumarin intenzív emissziót mutat, mennyisége a fluoreszcencia intenzitásának mérésével könnyen nyomon követhető, az eredményekből meghatározható a reaktív gyök képződésének sebessége és mennyisége.

Az oxidáló részecske vagy a felületen kötött formában, vagy diffúzió révén bekerülve a homogén fázisba reagálhat a szerves anyaggal (R). Lehetséges reakciók:



A szerves molekulából képződő széncentrumú gyökre (R^{\bullet}) oldott oxigént tartalmazó oldatokban O_2 addicionálódhat:



A peroxilgyökök (ROO^{\bullet}) uni- vagy bimolekuláris reakciókban alakulhatnak át, jellemző reakcióik: szerves peroxidokat eredményező hidrogénelvonás, különböző intra- és intermolekuláris gyökaddíció, töltésátvitel, valamint a gyökrekombináció, amelynek során labilis tetroxidok keletkeznek [1].

Szuperoxid-gyökanion, hidroperoxilgyök: A fotogenerált elektron reakciójában (4) hatásos oxidáló ágens ($O_2^{\bullet-}$) képződik. Létezését fotokatalitikus rendszerekben ESR spektroszkópiával igazolták. A gyökanion rekombinációja kis sebességgel játszódik le, gyakorlatilag elhanyagolható, savas pH -tartományban viszont gyorsan protonálódik ($pK_a(HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-})=4,8$). A gyökök ($O_2^{\bullet-}/HO_2^{\bullet}$) további reakcióiban erélyes oxidáló részecskék keletkezhetnek:

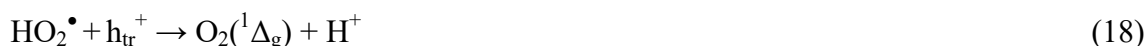
gerjesztett oxigénatom:



hidrogén-peroxid:



szingulett oxigén:

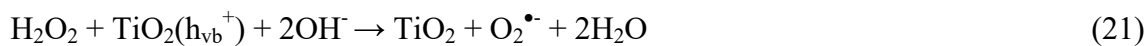


ahol: h_{tr}^+ a csapdázott lyuk, oxidációs hajtóereje kisebb, mint a h_{vb}^+ -é.

Hidrogén-peroxid: Az elsődleges fotokémiai reakciókban képződő aktív gyökök termikus reakcióiban keletkeznek (16, 17 és 19):



A H_2O_2 változatos reakcióiban további oxidatív gyökök képződnek [53]:



A H_2O_2 megfelelő energiájú ibolyántúli sugárzás hatására szinte maximális kvantumhasznosítással ($\Phi=1$) hidroxilgyökké alakul:



A heterogén fotokatalízis kinetikája

Valamely anyag átalakulásakor a kémiai reakció sebességét (az egymást követők közül) a leglassúbb elemi reakciólépés sebessége határozza meg. Katalizátort tartalmazó, jól kevert szuszpenziókban a reakciósort indító, töltésátmenettel járó folyamatoknak hatékonyan kell versenyezni az elektron-lyuk pár rendkívül gyors rekombinációjával (ps), hogy a kémiai átalakulás megtörténjen. Egyes szerzők feltételezik a töltéscsapdázó részecskék (elektronakceptorok, pl: O₂, fémionok; elektrondonorok, pl: vízmolekulák, hidroxidionok, szerves szubsztrátok) adszorpcióját a katalizátor felületén, azaz a mért (látszólagos) sebességben az adszorpciós folyamatok is jelentős szerepet játszanak. Ugyanakkor más tanulmányok szerint nem feltétlenül szükséges az adszorpció, mivel a hidroxilgyök könnyen diffundál az oldatba. Mindazonáltal a kinetikai adatokat többnyire az adszorpciós modellek alapján értékelik. A leggyakrabban alkalmazott *Langmuir-Hinshelwood modell (L-H)*, amit folyadék és gázfázisú katalitikus rendszerekben is használnak, azon a feltevésen alapul, hogy a reaktáns és a termék diffúziójának nincsen sebességmeghatározó szerepe, a felületen szorpciós egyensúly áll be. Az *L-H* összefüggés alakja egyszerű rendszer esetén:

$$r = -\frac{dc}{dt} = \frac{kKc}{1 + Kc} \quad (25)$$

ahol: r – a szerves anyag lebomlásának kezdeti sebessége, mol dm⁻³ s⁻¹

c – az anyag kezdeti koncentrációja, mol dm⁻³

k – a látszólagos sebességi együttható, mol dm⁻³ s⁻¹

K – a reaktáns adszorpciós egyensúlyi állandója, dm³ mol⁻¹

A fotokatalitikus degradáció sebessége egyaránt függ k és K értékeitől. Ezzel magyarázható, hogy a nagyobb adszorpciós állandó nem jelent mindig nagyobb reakciósebességet, illetve, hogy a fotokatalitikus oxidáció sebessége a hőmérséklet kismértékű változtatásakor alig változik. A hőmérséklet növelése domináns lehet a vezetési sávból az oxigénmolekulára irányuló elektronátadásra, valamint az intermedierek deszorpciója is kedvezményezetté válhat, ami a reakciósebesség növekedéséhez vezet. Ugyanakkor a hőmérséklet növelése a szubsztrát deszorpciójának is kedvez, ami a reakciósebesség csökkenését eredményezi, azaz a fotooxidáció sebességét meghatározó látszólagos sebességi együttható (k) és az adszorpciós egyensúlyi állandó (K) ellentétes irányba változik a hőmérséklet függvényében.

Az oxálsav fotooxidációja

A fotokatalizátor hatékonyságát vizsgáló kísérleti munkában modellvegyületként a dikarboxilsavak közé tartozó oxálsavat választottuk. Különböző ipari folyamatok (fémkohászat, textilipar) mellékterméke, így a szennyvizek gyakori komponense. TiO₂

jelenlétében végzett fotokémiai lebontásokor stabil intermedier képződése nélkül szén-dioxiddá és vízzé alakul, bomlási mechanizmusa egyszerű, ezért más kutatók is szívesen alkalmazzák.

A vegyület fotokatalitikus bomlására javasolt mechanizmusok

(I) *Hermann és munkatársai* szerint a lebontást a katalizátor felületén adszorbeálódott oxigénmolekulából keletkező (4, 14 és 15) gerjesztett oxigénatomok végzik:

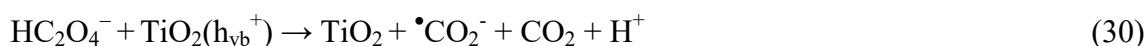


(II) *Kosanić* a lebomlást a CO_2 képződésének követésével vizsgálta. Eredményei alapján a TiO_2 gerjesztésekor keletkező lyuk és a felületen adszorbeálódott $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ reakciójában képződő hidroxilgyökök (6 és 7) támadják meg a C-C kötést, a keletkező $\bullet\text{COOH}$ oxigénnel reagálva tűnik el:



A $\text{HO}_2\bullet$ gyökök rekombinációja hidrogén-peroxid keletkezéséhez vezet (17). Ezt *Kosanić* nem tudta kimutatni, ami azzal magyarázható, hogy a H_2O_2 reakcióba léphet az elektronokkal (20), a lyukakkal (21) és a hidroxilgyökökkel (22) is.

(III) Az oxálsav hatékony lyukbefogó, a hidrogén-oxalát ionról a fotogenerált lyukra irányuló elektronátadás szén-dioxid gyökanion képződéséhez vezet, a reakció előfeltétele a HC_2O_4^- adszorpciója a katalizátor felületén.



A keletkezett $\bullet\text{CO}_2^-$ is reagálhat a lyukkal,



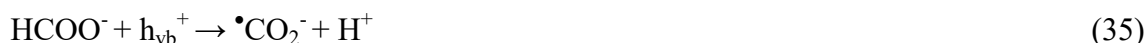
illetve bimolekuláris reakcióban átalakulhat hidrogén-oxaláttá,



vagy diszproporcióval szén-dioxiddá és formiátiónná:



A formiátió további reakcióiban (34 és 35) is szén-dioxid gyökanion keletkezik:



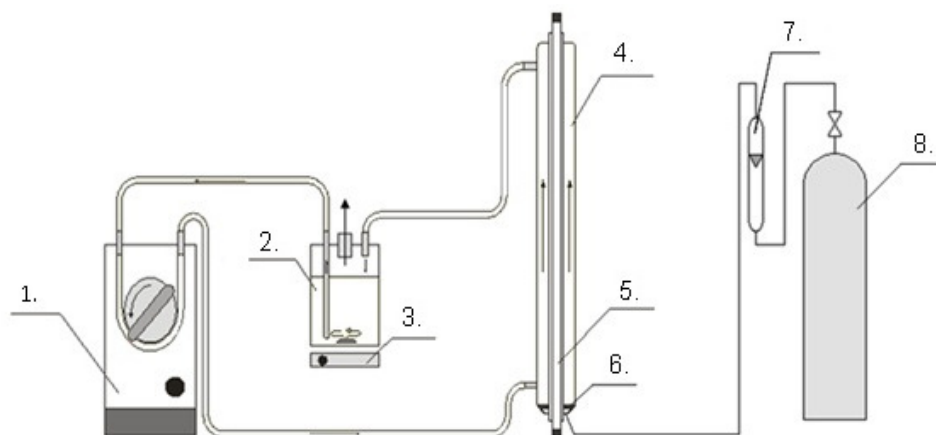
A fotoreaktor

A heterogén fázisú reakcióelegyek bevilágítására alkalmas fotokémiai reaktorokban a fénycsövet körülölelő reaktorköpeny kétféle felépítésű attól függően, hogy a reakcióelegy homogenizálását, illetve az oxidáló ágens bevitelét milyen módszerrel végezzük.

Abban az esetben, ha meg akarjuk akadályozni az illékony komponensek távozását, illetve ha a reakcióelegy habzik, nem alkalmazhatunk levegő-átáramoltatást a folyadékfázison keresztül. Ez ugyan biztosítaná az elegy folyamatos keverését és az állandó oxigén-koncentrációt, ugyanakkor a kilépő levegőáram jelentős mennyiségű, még lebontandó illékony szennyező anyagot és köztiterméket is magával ragadna. Ennek kiküszöbölésére a folyadékot kell keringetni a reaktorköpenyen keresztül – zárt rendszert biztosítva. Erre a célra osztatlan terű köpennyel ellátott reaktort használhatunk – a szuszpenzió térfogata $3,0 \text{ dm}^3$, a reaktor hasznos térfogata $1,8 \text{ dm}^3$ –, amely egy pufferedénnyel és egy perisztaltikus pumpával összekapcsolva alkotja a rendszert. A folyamatos áramoltatást a pumpa biztosítja, a pufferedény több funkciót is ellát: mágneses kevertetés révén segíti a kolloid oldat homogenizálását, lehetővé teszi az egyszerű mintavételt, a szükséges oxidáló anyag hozzáadását, valamint a reakcióelegy visszaáramlásával képződő hab mennyisége révén jó vizuális indikátorként is szolgál a felületaktív anyagok bomlásának minőségi követésére. A reaktor alsó részében rögzített üvegszűrő betéten keresztül itt is megvalósítható a levegő betáplálása.

A katalizátor gerjesztése fotokémiai kutatásokhoz kifejlesztett 40 W teljesítményű, TUNGSRAM fénycsővel történik, amelynek kisugárzási színekepe 350 nm-nél mutat maximumot. A fénycső a reaktor tengelyvonalaiban helyezkedik el.

Nincs külön hűtőköpeny, így a fényforrás által leadott hő közvetlenül a reakcióelegy veszi át. Kb. 300 perc után állandósul a hőmérséklet, ez idő alatt mintegy $15 \text{ }^\circ\text{C}$ -os hőmérsékletnövekedés tapasztalható. A reaktorok üzemi hőmérséklete $30\text{-}35 \text{ }^\circ\text{C}$. Az izoterm, illetve a nem-izoterm körülmények közötti mérések eredményei azt mutatják, hogy a hőmérséklet növelése lényegesen nem befolyásolja a fotooxidáció sebességét. Ennek oka, hogy a látszólagos sebességi együttható (k) és az adszorpciós egyensúlyi állandó (K) ellentétes irányba változik a hőmérséklet függvényében. Kísérleteket nem-izoterm körülmények között végezzük.



3. ábra: A folyadék-keringetési reaktor.

1. perisztaltikus pumpa, 2. puffertartály, 3. mágneses keverő, 4. fotoreaktor
5. sugárforrás, 6. üvegszűrő, 7. rotaméter, 8. gázpalack

A mérések után a reaktorokat 3%-os HF-oldattal mossuk, így a nagyon vékony rétegben lerakódott katalizátor leoldódik, majd desztillált vízzel 4-5-ször átmosva savmentesítjük a készülékeket.

A reaktorok térfogategységébe időegység alatt belépő fotonok mennyisége ferrioxalát-aktinóméter segítségével határozható meg. A mérési adatok alapján a lámpa fényintenzitása:

$$I_{(\text{folyadék-keringetési reaktor})} = (4,84 \pm 0,08) \times 10^{-6} \text{ mol foton dm}^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

A fotokatalitikus kísérletek kivitelezése

Aerob fotokatalitikus kísérletek során a feltöltést követően a bevilágítás megkezdéséig a levegőt kb. 20 percig cirkuláltatjuk homogenizálás és az adszorpciós egyensúly elérése céljából. A besugárzás alatt meghatározott időközönként mintát veszünk a reakcióelegyből, a gyakoriságot a mérés jellege és teljes időtartama határozza meg.

A szuszpenzió szilárd részét a folyadéktól Millipore Millex-LCR típusú 0,45 μm -es szűrővel választottuk el.

SP10T elektróddal mérjük az oldat pH -ját, amit Consort C561 készülékhez csatlakoztatjuk. A pH -mérőt minden mérés előtt 4,0 és 7,0 pH -jú pufferoldatokkal kell kalibrálni.

A minták analízise

Az oxálsav-koncentráció meghatározása

A szűrt minták 2,0 cm^3 -ét, desztillált vízzel 100,0 cm^3 -re hígítjuk, majd savanyítás után az ismert klasszikus permanganometriás titrálással határozzuk meg a kezelés során el nem bomlott oxálsav mennyiségét.

A széntartalom mérése

A reakcióelegy szén- és nitrogéntartalmának meghatározását TOC-TN 1200 analizátorral végezzük. A műszerrel a minta előkészítésétől függően TC (összes széntartalom), TIC (szervetlen széntartalom), TN (nitrogéntartalom) mérhető. A TOC (szerves széntartalom) a TC és a TIC különbsége.

TC mérésnél a folyékony minta bevitele mikroliter-fecskendővel manuálisan történik. A készülék a vizsgálandó mintát magas hőmérsékletű kemencében szén-dioxiddá égeti el, a képződő gáz mennyiségét egy ún. nem-diszperzív infravörös (NDIR) detektor méri. A kalibrációs görbét különböző koncentrációjú kálium-hidrogén-ftalát oldatokkal kell felvenni.

TIC mérésnél a mintát közvetlenül a 10%-os foszforsav-oldatot tartalmazó gázmosóba adagoljuk, a felszabaduló CO₂ gáz mennyiségét szintén az NDIR detektor méri. A kalibráló oldatok vízmentes Na₂CO₃-ból és NaHCO₃-ból készülnek. Az elemzések során 100,0 μ l térfogatú minták három párhuzamos mérésének átlagából számítjuk az aktuális széntartalmat.

A kezdeti sebesség meghatározása

A degradációs folyamatok jellemzésére használt kezdeti bomlási (kiindulási anyagra), valamint kezdeti képződési (közti- vagy végtermékekre) sebességeket lineáris és megfelelő rendűségű polinomok illesztésével becsüljük. Az adott komponens folyadékfázisban mért koncentrációját ábrázoljuk a bevilágítási idő függvényében, a kísérleti adatokra különböző fokú polinomokat illesztünk. Majd megkeressük azt a függvényt, amelynél bármely nagyobb fokú polinom elsőrendű tagjának együtthatója és a regressziós együttható néhány %-os hibán belül megegyezik a kiválasztottéval.

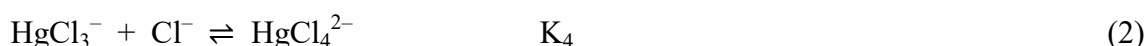
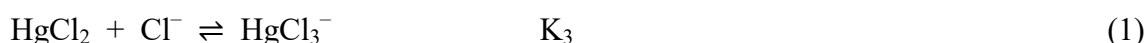
Feladat

- 10⁻³ mólos oxálsav oldat fotokatalitikus bontása.
- A bevilágított minták elemzése: pH-mérés, aktuális oxálsav koncentráció meghatározása, az oldat szerves szén tartalmának meghatározása.

12. HgCl_3^- és HgCl_4^{2-} komplexek egyedi elnyelési színekének és komplexképződési állandójának meghatározása vizes oldatban spektrofotometriás módszerrel

Bevezetés

Míg a HgCl_2 komplex kinetikailag igen stabil (még 10^{-4} M koncentráció esetén is elhanyagolható a disszociációja), a tri- és tetrakloro-merkurát(II) komplexek képződése csak a szabad ligandum viszonylag nagy koncentrációjánál észlelhető, mivel az alábbi folyamatok egyensúlyi állandói kicsik.



Noha a két komplex (a tri- és a tetrakoordinált) színe nagyon hasonló, moláris elnyelési együtthatók különbözőek, így egyedi színeik és stabilitási állandóik meghatározhatók. Ezt jelentősen megkönnyíti, hogy biztosítható olyan nagy ligandumfelesleg, melynél a tetrakoordinált komplex aránya gyakorlatilag 100%, így ennek színe közvetlenül mérhető. A trikloro-merkurát(II) színekének valamint a két stabilitási állandónak a meghatározásához azonos higany(II)-koncentráció mellett változó ligandumkoncentrációjú oldatok ibolyántúli színeiket kell felvennünk és elemeznünk. A kiértékelés alapjául szolgáló összefüggés szerint egy adott hullámhosszon az oldat teljes abszorbanciáját a benne lévő egyes részecskefajták abszorbanciájának összege adja, vagyis (a Lambert-Beer törvény figyelembe vételével):

$$A_i = \ell \sum_k c_{k,i} \varepsilon_k = \ell \varepsilon_i \sum_k c_{k,i} = \ell \varepsilon_i c_i \quad (3)$$

ahol ℓ a küvettavastagság (cm-ben), ε_k a k -dik részecskefajta moláris elnyelési együtthatója ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ -ben) $c_{k,i}$ pedig a koncentrációja az i -dik ligandumkoncentrációnál (ε_i az i -dik oldat átlagos moláris elnyelési együtthatója, c_i pedig a különböző komplexek koncentrációinak összege ugyanebben az oldatban). Az egyes részecskefajták (vagyis a különböző koordinációs számú komplexek) parciális móltörtjeit a $c_{k,i}/c_i$ hányados adja, amit $\phi_{k,i}$ -vel jelölünk. Így a fenti összefüggés átírható az

$$\varepsilon_i = \sum_k \phi_{k,i} \varepsilon_k \quad (4)$$

formára. Felhasználva a K_k egyensúlyi állandókat és feltételezve, hogy a szabad ligandum adott $[\text{Cl}^-]_i$ koncentrációjánál csak két komplex (a $k-1$ és a k koordinációs számú) létezik az oldatban az előbbi egyenlet az

$$\varepsilon_i = \frac{\varepsilon_{k-1} + \varepsilon_k K_k [\text{Cl}^-]_i}{1 + K_k [\text{Cl}^-]_i} \quad (5)$$

alakra hozható, mivel

$$\phi_{k,i} = \frac{K_k [\text{Cl}^-]_i}{1 + K_k [\text{Cl}^-]_i} \quad (6)$$

és

$$\phi_{k,i} + \phi_{k-1,i} = 1 \quad (7)$$

Így a vizsgálandó oldatoknak olyan koncentrációtartományban kell a szabad ligandumot tartalmazni, hogy egyrészt a $\text{HgCl}_2/\text{HgCl}_3^-$, másrészt a $\text{HgCl}_3^-/\text{HgCl}_4^{2-}$ egyensúlyban lévő komplexek részaránya jelentős mértékben változzon oldatról oldatra. Ennek megfelelően készítendő 13 oldat, melyből az első 7 a 0-0,15 M, míg a következő 5 a 0,2-0,8 M Cl^- koncentrációtartományba esik (az aktuális értékeket a laborvezető adja meg). Az első oldatban csak HgCl_2 legyen (vagyis $[\text{Cl}^-] \cong 0$), amivel ε_2 mérhető. Az utolsó (a 13.), 2,5 M koncentrációjú oldat gyakorlatilag csak tetrakloro-merkurát(II) komplexeket tartalmaz, így e részecskék elnyelési színe (vagyis az ε_4 minden hullámhosszon) ebből közvetlenül meghatározható.

Oldatkészítés és mérés

Az oldatok 25 ml-es mérőlombikba készítendő 3,125 M-os törzsoldatból hígított 1,25 M ill. 0,25 M koncentrációjú oldatok adagolásával (bürettából). A 2,5 M-os oldatot az eredeti törzsoldattal készítjük. A lombikokba előzőleg finnpipettával bemérjük a $2,9 \times 10^{-5}$ M koncentrációnak megfelelő HgCl_2 -oldatokat.

Az így elkészített oldatok elnyelési színe egy GBC 911A egyutas spektrofotométerben mérjük 1 cm-es kvarcküvetében a 190-300 nm-es hullámhossztartományban. Fontos, hogy a felbontás 1 nm/pont (=500 nm/min sebesség) legyen!!! A felvett színeket az **a** ill. a **b** csoport **la1-13** ill. **lb1-13** file-nevek alatt tárolja a fotométerhez kapcsolt számítógépen.

Kiértékelés

a) Számítógépen

A letárolt színeket mennyiségi értékelését először a egy Microsoft Excel-lel készített programmal (labor*.xls) kell elvégezni. A program használata 5 lépésből áll.

1. A mérőpár betűjelének kiválasztása (**a** vagy **b**).

2. A nyomtató kiválasztása.
3. Az aktuális 13 ligandumkoncentráció beírása a megfelelő oszlopba, lefelé növekvő sorrendben 0-tól 2,5-ig.
4. A 13 letárolt adatfile beolvasása és grafikus megjelenítése. Ekkor két ábrát kapunk; az első a színképsorozatot tartalmazza, míg a második az oldatok 233 nm-en mért moláris elnyelési együtthatóját a kloridkoncentráció függvényében.
5. Ennek felső (a 0,3-0,8 M tartományba eső) lineáris szakaszát meghosszabbítva a $[Cl^-]=0$ -ra való extrapolálás a $HgCl_3^-$ moláris elnyelési együtthatóját adja 233 nm-en, mivel ebben a tartományban a $HgCl_3^-$ és a $HgCl_4^{2-}$ részecskék vannak egyensúlyban. Írjuk be a trikloro-merkurát(II) komplex extrapolálással meghatározott moláris elnyelési együtthatóját (233 nm-en) a megfelelő helyre.

Ekkor megkapjuk a K_3 és K_4 egyensúlyi állandókat és a di-, tri- és tetrakloro-merkurát(II) komplexek egyedi elnyelési színképét. A meghatározott stabilitási állandók a képernyőn jelennek meg, míg a három komplex egyedi színképe nyomtatásra kerül. A trikloro-merkurát(II) komplex moláris elnyelési együtthatóinak meghatározása az egyes kloridkoncentrációkhoz tartozó parciális móltörtek számításán keresztül történik (lásd később).

6. Ezek ismeretében határozhatók meg a K_3 és K_4 egyensúlyi állandók az (5) egyenlet alapján számított és a mért moláris elnyelési együtthatók eltérésének négyzetösszegét minimalizálva (figyelembe véve valamennyi koncentrációt és releváns hullámhosszat).
7. Végül adjuk meg azt a hullámhosszt, amelynél kézi számolással is meg kell majd határozni a trikloro-merkurát(II) komplex moláris elnyelési együtthatóját!
8. A kézi számításokhoz kinyomtatjuk a különböző kloridkoncentrációknál mért abszorbanciókat 233 nm-nél és a kiválasztott másik hullámhossznál. A nyomtatás során megjelenítjük az egyensúlyi állandók és a számítandó moláris elnyelési együttható számítógépi programmal meghatározott értékeit is.

b) Egyszerű eljárással (kézi számítással):

A (4) és (7) egyenletek alkalmazásával, ismervé az egyes kloridkoncentrációkhoz ($[Cl^-]_i$) tartozó átlagos moláris elnyelési együtthatókat (ε_i), minden $[Cl^-]_i$ -hez, melynél egyértelműen csak kettő, különböző ligandumszámú komplexfajta létezik, meghatározhatók a $\Phi_{k,i}$ parciális móltörtek.

Kiseb kloridkoncentrációknál, ahol csak di- és trikloro-merkurát(II) komplexek léteznek:

$$\varepsilon_i = \Phi_{3,i} \varepsilon_3 + (1 - \Phi_{3,i}) \varepsilon_2 \quad (8)$$

Nagyobb kloridkoncentrációknál, ahol csak a tri- és tetrakloro-merkurát(II) komplexek léteznek:

$$\varepsilon_i = \Phi_{3,i} \varepsilon_3 + (1-\Phi_{3,i}) \varepsilon_4 \quad (9)$$

A parciális móltörtek meghatározását a 233 nm-en mért abszorbanciák felhasználásával végezzük. Az ε_2 és ε_4 értékei az 1. és 13. oldat abszorbanciájából számíthatók, míg ε_3 -at már korábban extrapoláltuk a gépi feldolgozás során. A parciális móltörtek ismeretében, a (8) és (9) egyenletek segítségével bármely (a mérésvezető által megadott) hullámhosszon meghatározható a trikloro-merkurát(II) moláris elnyelési együtthatója. Ehhez a legcélszerűbb lineáris regressziót alkalmazni, melynek során az egyes kloridkoncentrációkhoz tartozó átlagos moláris elnyelési együtthatókat a trikloro-merkurát(II) parciális móltörtjének függvényében ábrázoljuk. A $\phi_3=1$ -hez tartozó függvényérték lesz ε_3 . Mivel mind a töményebb, mind a hígabb $[Cl^-]$ -tartományra adódik egy ε_3 érték, végül ezek átlagát kell venni. Másik lehetőség, hogy a két egyenes (elvileg $\phi_3=1$ -nél képződő) metszéspontjához tartozó ε értéket fogadjuk el ε_3 -nak.

Az egyensúlyi állandókat átlagolással célszerű meghatározni. Ehhez az (5) egyenletet kell a következő alakra hozni:

$$\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{k-1}}{(\varepsilon_k - \varepsilon_i)[Cl^-]_i} = K_k \quad (10)$$

Ezt az eljárást is a 233 nm-en meghatározott moláris elnyelési együtthatókkal kell végezni, mégpedig egy-egy állandó esetében azon oldatok adataival, melyekben csak az illető állandóhoz tartozó egyensúly két komplexe létezik. A (10) egyenletből minden kloridkoncentrációhoz meghatározható egy egyensúlyi állandó. Az azonos egyensúlyi rendszerhez tartozók átlagát tekintjük végeredménynek.

Feladat

Hasonlítsuk össze a programmal és az egyszerű módszerrel kapott eredményeket!