

VÍZOLDHATÓ LANTANOIDA(III)-PORFIRINEK KÉPZŐDÉSE, FOTOFIZIKÁJA ÉS FOTOKÉMIÁJA

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Készítette:

Muhammad Imran
okleveles vegyész

Témavezetők:

Dr. Horváth Ottó, DSc
Dr. Valicsek Zsolt, PhD



Pannon Egyetem

Kémiai és Környezettudományi Doktori Iskola

Kémia Intézet

Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszék

Veszprém

2016

I. Előzmények és célkitűzések

A porfirinek a legátfogóbban tanulmányozott makrociklusos vegyületek a természetben játszott több fontos szerepük következtében, valamint speciális koordinációs, spektrális és redoxi tulajdonságaiknak köszönhetően. A porfirinek négy pirrol-nitrogént tartalmazó koordinációs ürege tökéletesen megfelel a legtöbb fémion megkötésére. Amennyiben egy fémion mérete túl nagy ahhoz, hogy a porfirin üregébe koplánárisan illeszkedjen, a ligandum síkján kívül helyezkedik el, s egyúttal torzítja azt. Ezek az u.n. sitting-atop (SAT) vagy síkon kívüli (OOP) metalloporfirinek kinetikailag labilisak és különleges fotokémiai viselkedést mutatnak. Így ezekben a komplexekben látható fény hatására töltésátmenet mehet végbe a ligandumról a központi fémionra (LMTC), melyet hatékony töltésszétválás követhet. Ez a fotoaktivitás lehetőséget ad e komplexek mint katalizátorok hasznosítására ciklikus folyamatokban.

A lantanoida(III)ionok – nagy ionsugaruk következtében – megfelelőnek ígérkeztek síkon kívüli metalloporfirinek előállítására. A közismert lantanoida-kontrakció jó lehetőséget kínált a +3-as oxidációs állapotú központi fémion helyzetének, vagyis a fémion és ligandum síkja közti távolságnak a finomhangolására, amivel e metalloporfirinek fotoaktivitása is befolyásolható. Emellett környezetvédelmi megfontolásokból és távlati vízbontási tervek alapján kutatásaink során vizes rendszerek vizsgálatát részesítettük előnyben.

A fentiek alapján munkám fő célja vízoldható síkon kívüli lantanoida(III) porfirin-komplexek képződésének vizsgálata, fotokémiai, főként fotoredoxi reakcióik felderítése volt. Ilyen metalloporfirinek fotoredoxi aktivitásának és más fotoindukált tulajdonságainak hangolása céljából egy sor – széles ionsugár-tartományt átfogó – lantanoida(III)ion ($Ln = Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er$ és Yb) OOP porfirin-komplexének előállítását terveztem az anionos 5,10,15,20-tetrakis(4-szulfonatofenil)porfirinnel mint ligandummal. E komplexek különböző kísérleti módszerekkel történő vizsgálata egyensúlyi, fotofizikai és fotokémiai paramétereik meghatározását célozta. E lantanoida(III)-porfirinek szisztematikus tanulmányozása olyan hasznos információkkal szolgálhat, melyek révén kiválaszthatók a fotokatalízis céljára legalkalmasabb komplexek.

II. Kísérleti módszerek

Vízoldható lantanoida(III)-porfirineket a kiválasztott lantanoidák (Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, and Yb) fém(III)-klorid sójának és 5,10,15,20-tetrakis(4-szulfonatofenil)porfirinnek a

reakciójával állítottam elő. A képződött komplexek egyensúlyi és fotofizikai tulajdonságait folytonos üzemmódú (steady-state) UV-látható abszorpciós és emissziós spektroszkópiával, valamint időfelbontásos fluoreszcencia mérésekkel vizsgáltam. A fotokémiai sajátosságokat folytonos besugárzással tanulmányoztam megfelelő monokromátorral ellátott Xe- és Xe-Hg lámpákat alkalmazva. A besugárzott oldatok változását UV-látható abszorpciós spektrofotometriával követtem. A vizsgált rendszerekben végbemenő fotokémiai folyamatok kvantumhasznosítási tényezőit kezdeti meredekség, integrál-illesztés és koncentráció-eloszlás módszereinek segítségével határoztam meg.

III. Új tudományos eredmények (a disszertáció tézisei)

1. Lantanoida(III)ionok (Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}) vízoldható, anionos porfirinnel alkotott síkon kívüli (OOP) komplexeinek képződését vizsgáltam acetát- és perklorátionok jelenlétében. Stabilitási állandóikat szerkezeti információkkal kiegészítve spektrofotometriásan határoztam meg.
 - I) Megerősítettem, hogy a lantanoida(III)ionok beépülnek a porfirin koordinációs üregébe és – nagy ionsugaruk következtében – tipikus síkon kívüli komplexeket képeznek, ahogy ezt a ligandumon belüli $\pi\pi^*$ átmenetnek megfelelő abszorpciós sávjaik vöröseltolódása is jelzi az UV-Vis tartományban.
 - II) Igazoltam, hogy acetát jelenlétében főként lantanoida(III)-monoporfirinek (LnP^{3-}) képződnek, míg perklorátionok esetében biszporfirinek ($\text{Ln}_3\text{P}_2^{3-}$) is kialakulnak, melyek létrejöttét további vöröseltolódás, valamint az abszorpciós sávok szélesedése jelzi. Az axiálisan erősebben koordinálódó acetátionok akadályozzák a biszporfirin komplexek képződését.
 - III) A szabadbázisú, a Ln(III)-mono- és biszporfirinek UV-Vis színeképeinek elemzése, valamint mindkét típusú komplex acetátos és perklorátos közegben meghatározott stabilitási állandóinak vizsgálata alapján megfigyeltem, hogy a vizsgált komplexek stabilitási állandói növekednek a központi fémion rendszámával. Ezt a tendenciát a lantanoida-kontrakcióval értelmeztem, melynek következtében (a rendszám növekedtével) csökken a központi fémion síkon kívüli távolsága, és így erősödik a koordinációs kötés.

2. Tisztáztam a lantanoida(III)-mono- és -biszporfirinek szerkezetét és koordinációjuk módját S_1 -fluoreszcenciájuk kvantumhasznosítási tényezője, élettartama, sugárzásos és sugárzás nélküli lecsengési sebességeik és egyéb fotofizikai jellemzőik alapján.
- I) A lantanoida(III)-monoporfirinek szingulett-1 fluoreszcenciáját összehasonlítva a megfelelő szabadbázisú porfirinével a kékeltolódás és a kvantumhasznosítási tényező csökkenése alapján igazoltam, hogy a központi fémion síkon kívüli helyzetben koordinálódik a porfirin üregébe, s így a ligandum dómos torzulását okozza. A lantanoida(III)-biszporfirinek képződése csak csekély csökkenést okoz a fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezőjében (a megfelelő monoporfirinéhez képest), ami egy, a makrociklusok közt fellépő gyenge π - π kölcsönhatás eredménye. E jelenségek alapján monoporfirin-komplexek "farok-farok" dimerizációját feltételeztem a szulfonát-csoportok közt kialakuló fémion-híd révén, mely a fluoreszcenciát csak mérsékelten csökkenti.
- II) Megállapítottam, hogy a vizsgált lantanoida(III)-porfirinek fluoreszcenciás kvantumhasznosítási tényezője a központi fém rendszámának függvényében maximumot mutat az elektronikus és szterikus tényezők ellentétes hatásának következtében. Több párosítatlan elektron növeli a kölcsönhatást a π -elektronrendszerrel, csökkentve ezáltal a fluoreszcencia kvantumhasznosítását. Ezzel szemben a lantanoida-kontrakció következtében (a rendszám növelésével) rövidül a síkon kívüli távolság – csökkentve a dómos torzulást –, s így növekszik a kvantumhasznosítás.
- III) Megfigyeltem, hogy a szingulett-1 fluoreszcencia és a nem sugárzásos lecsengés sebességi állandói hasonlóak a megfelelő mono- és a biszporfirinek esetében, míg a monoporfirinek sugárzásos sebességi állandója nagyobb a megfelelő biszporfirinénél, ami a "farok-farok" dimerizáció következménye.
- IV) Összefoglaltam valamennyi vizsgált Ln(III)-porfirin fotofizikai adatait s megállapítottam, hogy a sugárzásos lecsengések gyorsulása okozza a fluoreszcenciás kvantumhasznosítási tényezők növekedését (a központi fém rendszámának függvényében), míg a szingulett-1 gerjesztett állapot nemsugárzásos sebességi állandója és élettartama alig változik.
3. A fotoindukált reakciók tisztázása céljából valamennyi vizsgált Ln(III)-porfirint besugároztam mind a Soret-, mind a Q-sávok tartományában, levegővel

telített és oxigénmentesített oldatokban is, és megfigyeltem, hogy e komplexek alapvetően a következő három reakciótípusban vesznek részt: redoxi bomlás, vagyis gyűrűfelnyílás; disszociáció szabadbázisú porfirinre (és fémionra); átalakulás a mono- és a biszporfirinek közt.

- I) Az abszorbancia monoton csökkenését figyeltem meg a Soret-sávok tartományában a vizsgált komplexek besugárzásakor, amit a porfirin-gyűrű bomlásának tulajdonítottam, melyet az irreverzibilis LMCT reakció váltott ki. Az utóbbi reakciót követő töltésszétválás szerepét az ionerősségnek a bomlás esélyét növelő hatásával igazoltam.
- II) Kimutattam, hogy a besugárzási hullámhossztól függően két különböző típusú fototermék képződik. A Soret-sávon történt besugárzás egy rövid élettartamú köztiterméket eredményez 450 nm-es abszorpciós maximummal – hasonlóan a másodfajú fémionokkal képzett OOP porfirin-komplexek viselkedéséhez. Ezzel szemben a Q-sávú gerjesztés egy 590 nm-nél elnyelő stabil végtermékhez vezet. E termékek képződése, így moláris szinképük meghatározása lantanoida(III)-porfirinek esetében vált először lehetségessé.
- III) Megállapítottam, hogy a központi fémion síkon kívüli helyzete, ami a komplex kinetikai labilitását is eredményezi, kedvező az OOP metalloporfirinek fotoindukált disszociációjához.
- IV) Meghatározva az egyedi kvantumhasznosítási tényezőket (Φ) minden lehetséges fotokémiai reakcióra a koncentráció-eloszlás módszerével a vizsgált lantanoida(III)-porfirinekre vonatkozóan, s a központi fémion rendszámának függvényében – egy kis növekedést követően – csökkenő tendenciát figyeltem meg. Ezt a jelenséget a lantanoida-kontrakcióval értelmeztem, melynek megfelelően csökken a síkon kívüli távolság, s így a fotoindukált LMCT folyamatot követő töltésszétválás valószínűsége.

IV. A disszerációhoz kapcsolódó közlemények és prezentációk

Közlemények:

1. Melitta Patrícia Kiss, **Muhammad Imran**, Csanád Szentgyörgyi, Zsolt Valicsek, Ottó Horváth
“Peculiarities of the reactions between early lanthanide(III) ions and an anionic porphyrin”
Inorg. Chem. Commun. **2014**, 48, 22–25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2014.08.001>
I.F: 1.777
 2. **Muhammad Imran**, Csanád Szentgyörgyi, Gábor Eller, Zsolt Valicsek, Ottó Horváth
“Peculiar photoinduced properties of water-soluble, early lanthanide(III) porphyrins”
Inorg. Chem. Commun. **2015**, 52, 60-63. <http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2014.12.016>
I.F: 1.777
 3. Ottó Horváth, Zsolt Valicsek, Melinda A. Fodor, Máté M. Major, **Muhammad Imran**, Günter Grampp, Alexander Wankmüller
“Visible light-driven photophysics and photochemistry of water-soluble metalloporphyrins”
Coord. Chem. Rev. **2016** (in press) <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2015.12.011>
I.F.: 13.174 (5-Year Impact Factor)
- 2 további kézirat előkészületben:
M. Imran, C. Szentgyörgyi, Z. Valicsek, O. Horváth, RSC Advances
M. Imran, Z. Valicsek, O. Horváth, RSC Advances

Prezentációk (előadások (l) / posztterek (p)):

- M. Imran**, Z. Valicsek, O. Horváth
„Photophysical and photochemical investigation of water-soluble, anionic cerium(III) porphyrins”
(p)
Central European Conference on Photochemistry 2014, Bad Hofgastein, Austria, February 9-13,
2014 (Abst. P28, p. 71)
- M. Imran**, Zs. Valicsek, O. Horváth
„Photophysical and photochemical investigation of water-soluble, anionic neodymium(III)
porphyrins” (l)
Session of the Hungarian Academy of Sciences Reaction Kinetics and Photochemistry Working
Committee, Siófok, May 26-27, 2014.
- Z. Valicsek, M.P. Kiss, **M. Imran**, O. Horváth
“Peculiar formation reactions and photoinduced properties of water-soluble lanthanide
porphyrins” (p)
8th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Istanbul, Turkey, June 22-27,
2014 (Abst. S03-006, p. 738)

- O. Horváth, Z. Valicsek, M.A. Fodor, **M. Imran**, M. M. Major, G. Grampp, A. Wankmüller
“In-plane and out-of-plane water-soluble metalloporphyrins as photocatalysts for utilization of visible light” (I)
20th International Conference on Photochemical Conversion of Solar Energy (IPS-20), July 27 – August 1 2014, Berlin, Germany (Abst. E3-4, p. 65)
- O. Horváth, **M. Imran**, Z. Valicsek
„Photophysical and photochemical investigation of water-soluble, anionic neodymium(III) porphyrins” (p)
20th International Conference on Photochemical Conversion of Solar Energy (IPS-20), July 27 – August 1 2014, Berlin, Germany (Abst. PoT 75, p. 157)
- O. Horváth, Z. Valicsek, M. A. Fodor, M. M. Major, **M. Imran**, G. Grampp, A. Wankmüller
“Water-soluble metalloporphyrins as photocatalysts for utilization of visible light” (I)
12th Pannonian Symposium on Catalysis, September 16-20 2014, Třešť, Czech Republic (Abst. O38)
- M. Imran**, Z. Valicsek, O. Horváth
“Photophysical and photochemical investigation of water-soluble, anionic gadolinium(III) porphyrins” (p)
12th Pannonian Symposium on Catalysis, September 16-20 2014, Třešť, Czech Republic (Abst. P34)
- M. Imran**, Zs. Valicsek, O. Horváth
“Photophysical and photochemical investigation of water-soluble porphyrin complexes of early lanthanide(III) ions” (p)
16th Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry, Balatonalmádi, Hungary, June 14-17, 2015 (Abst. P26, p. 82)
- M. Imran**, T. Jurecska, M.P. Kiss, Zs. Valicsek, O. Horváth
“Formation, photophysics and photochemistry of water-soluble samarium (III) porphyrins” (p)
16th Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry, Balatonalmádi, Hungary, June 14-17, 2015 (Abst. P27, p. 83)
- Z. Valicsek, M.P. Kiss, **M. Imran**, O. Horváth
“Peculiarities of the reactions between early lanthanide(III) ions and an anionic porphyrin” (I)
9th International Conference on Chemical Kinetics, Ghent, Belgium, June 28 – July 2, 2015 (Abst. O79, p. 281)
- O. Horváth, Z. Valicsek, M.A. Fodor, M.M. Major, **M. Imran**, G. Grampp, A. Wankmüller
“Utilization of water-soluble metalloporphyrins in visible light-driven photochemical systems” (I)
21st International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, Krakow, Poland, July 5-9, 2015 (Abst. KL10, p. 47)
- M. Imran**, Zs. Valicsek, O. Horváth
“Photophysical and photochemical investigation of water-soluble, anionic dysprosium(III) porphyrins” (p)

21st International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, Krakow, Poland, July 5-9, 2015 (Abst. PP41, p. 132)

Z. Valicsek, **M. Imran**, O. Horvath

“Photoinduced properties of water-soluble porphyrin complexes of early lanthanide(III) ion” (p)
Central European Conference on Photochemistry, Bad Hofgastein, Austria February 14-18, 2016
(Abst. P16, p. 61)

Z. Valicsek, **M. Imran**, O. Horvath

“Photophysical and photochemical investigation of water-soluble, anionic erbium(III) porphyrins” (p)
Central European Conference on Photochemistry Bad Hofgastein, Austria February 14-18, 2016
(Abst. P18, p. 63)

Köszönetnyilvánítás

A munkát az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok (NN 107310) és az Osztrák-Magyar Akció Alapítvány (86öu3) támogatta.

