PANNON EGYETEM



Vízoldható fém-porfirin komplexek fotofizikai és fotokémiai vizsgálata

Felületaktív mangán(III)-porfirinek spektrális tulajdonságai és viselkedésük fotokatalitikus rendszerekben

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

Készítette:

Fodor Melinda Anna

okleveles vegyész

Témavezető:

Dr. Horváth Ottó

egyetemi tanár

DOI:10.18136/PE.2021.792

Kémiai és Környezettudományi Doktori Iskola

Természettudományi Központ, Környezeti és Szervetlen Fotokémia Kutatócsoport

Veszprém

2021

Vízoldható fém-porfirin komplexek fotofizikai és fotokémiai vizsgálata Felületaktív mangán(III)-porfirinek spektrális tulajdonságai és viselkedésük fotokatalitikus rendszerekben

Az értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében készült a Pannon Egyetem

Kémiai és Környezettudományi

Doktori Iskolája keretében

Kémiai tudományok tudományágban.

Írta: Fodor Melinda Anna

Témavezető: Dr. Horváth Ottó

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

(témavezető)

(bíráló)

(bíráló)

(a Szigorlati Bizottság elnöke)

A jelölt a doktori szigorlaton %-ot ért el, Veszprém,

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem

Bíráló neve: igen /nem

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján%-ot ért el.

Veszprém,

..... (a Bíráló Bizottságelnöke)

A doktori (PhD) oklevél minősítése	
Veszprém,	

(az EDHT elnöke)

Tartalomjegyzék

K	ivon	nat	7					
A	bstra	act	9					
Z	usan	nmenfassung	11					
1	F	Bevezetés	13					
2	F	A dolgozatban használt jelölések, rövidítések listája:15						
3	3 Irodalmi összefoglaló							
	3.1 Mangán(III)-porfirin vegyületek általános jellemzése							
	3.2	Az elnyelési színképek átmeneteit meghatározó tényezők	17					
	3.3	Mangán(III)-porfirinek fotofizikai tulajdonságai és elektronszerkezete	20					
	3	3.3.1 Normál fém-porfirinek elnyelési színképe és elektronszerkezete	20					
	3	3.3.2 Mn(III)-porfirinek elektronszerkezete és spektrális tulajdonságai	20					
	3.4	A kettős lumineszcencia jelensége és annak eredete	26					
	3	3.4.1 A Kasha- és a Vavilov-szabály	26					
	3	3.4.2 A kettős lumineszcencia előfordulása	27					
	3.5	Mangán(III)-porfirinek szerepe katalitikus rendszerekben	29					
	3.6	Mangán(III)-porfirinek alkalmazása élettani folyamatokban	33					
	3.7	Azo-színezékek bontása fotokatalitikus folyamatokban	34					
4	4 Kísérleti rész							
	4.1	A kísérletek során felhasznált anyagok, oldatok	38					
	4.2	A Mn(III)THXPyP ⁵⁺ és Mn(III)TDPyP ⁵⁺ katalizátorok előállítása	39					
	4.3	Porfirin-vegyületek rögzítése szegi kaolinit szilárd hordozó felületén	39					
	4.4	A kísérletek során alkalmazott műszerek	40					
	4.5	A vizsgálatok során alkalmazott bevilágító berendezések	41					
5	F	Eredmények	42					
	5.1	Mangán(III)-porfirinek abszorpciós színképének vizsgálata	42					
	5	5.1.1 Mangán(III)-porfirinek elnyelési színképének jellemzése	42					
 5.1.2 Mangán(III)-porfirinek elnyelési színképének értelmezése időfüggő DFT számítások eredményei alapján 5.1.3 Időfüggő DFT számítások eredményeinek összehasonlítása a Boucher-féle modellel 49 								

	5.1.4	Axiális víz ligandumok hatása mangán(III)-porfirinek optikai átmeneteire 53				
5	.2 Mn	(III)TMPyP ⁵⁺ , Mn(III)THXPyP ⁵⁺ Mn(III)TDPyP ⁵⁺ emissziós színképének				
v	izsgálata.					
5.2.1 5.2.2		Mn(III)THXPyP5+ kisugárzási színképe különböző oldószerekben				
		A hőmérséklet változtatásának hatása a Mn(III)THXPyP ⁵⁺ emissziós színképére 66				
	5.2.3 oldószer	Mn(III)THXPyP ⁵⁺ fluoreszcencia élettartamának meghatározása különböző ekben				
	5.2.4	A mangán(III)porfirinek spektrális változásainak értelmezése				
5	.3 Ma	ngán(III)-porfirinek alkalmazása reduktív fotokatalitikus rendszerben74				
	5.3.1	Fotokatalitikus rendszerek homogén vizes közegben				
	5.3.2	Fotoreduktív rendszerek micelláris környezetben				
5	.4 Fel	ületaktív szabadbázisú- és mangán(III)-porfirinek fotokatalitikus szerepe oxidatív				
a	zo-színeze	ék bontásban				
	5.4.1 rendszer	Mn(III)THXPyP ⁵⁺ és H ₂ THXPyP ⁴⁺ oxidatív fotokatalitikus hatása homogén ben				
	5.4.2 rendszer	Mn(III)THXPyP ⁵⁺ és H ₂ THXPyP ⁴⁺ oxidatív fotokatalitikus vizsgálata heterogén ben				
6	Összefog	glalás96				
7	Summar	y102				
8	Függelék108					
9	9 Publikációs lista					
Iroc	lalomjegy	zék122				
Kös	Köszönetnyilvánítás					

Kivonat

A mangán(III)-porfirineket számos biológiai és fotokémiai rendszer katalizátoraként alkalmazzák. A kiterjedt gyakorlati alkalmazás mellett ezek a komplexek egyedi fotofizikai tulajdonságokkal rendelkeznek, melynek hátterét korszerű módszerekkel eddig mélyrehatóan nem vizsgálták. Ezért dolgozatomban elsődleges célom fotofizikai és fotokémiai vizsgálatok segítségével részletesebben értelmezni e komplexek spektrális és katalitikus tulajdonságait.

A mangán(III)-porfirinek a normál típusú fém-porfirineknél összetettebb elnyelési színképpel rendelkeznek, amelyeknek leírása nem teljeskörű. Ezért kísérleti és elméleti módszerek (időfüggő sűrűség-funkcionál elméleti számítások) együttes alkalmazásával azonosítottam a mangán(III)-porfirinek abszorpciós sávjaihoz köthető elektronátmeneteket, illetve ezen számítások segítségével jellemeztem az átmenetekben résztvevő molekulaorbitálokat. E vizsgálatokkal tanulmányoztam a koordinálódó víz hatását a molekulaorbitálok atomi összetételére és az optikai elektronátmenetekre.

A mangán(III)-porfirineket évtizedekig nem lumineszkáló vegyületként írták le az irodalomban, azonban munkám során a nagy érzékenységű spektrofluorimétereknek köszönhetően lehetőségem nyílt detektálni és tanulmányozni e komplexek lumineszcenciáját. Az emissziós színképek tanulmányozása során érdekes spektrális jelenségeket tapasztaltam, így célom volt ezen effektusokat előidéző fizikai-kémiai jelenségek mélyebb megértése. Ennek érdekében különböző alkil-lánchosszúságú, felületaktív mangán(III)-porfirinek emissziós színképét hasonlítottam össze különböző gerjesztési energiák alkalmazása mellett. Ezt követően egy kiválasztott felületaktív mangán(III)-porfirin emissziós színképének spektrális változásait követtem az oldószer és a hőmérséklet függvényében, majd vizsgáltam az oldószer változtatásának hatását a mangán(III)-komplex lumineszcencia-élettartamára. A vizsgált jelenségekből arra a következtetésre jutottam, hogy a mangán(III)-porfirinek többszörös lumineszcencia jelenségét mutatják, vagyis ezeknek a komplexeknek több világító gerjesztett állapota van.

A Mn(III)-porfirinek fotofizikai sajátságinak vizsgálata után azok katalitikus tulajdonságait tanulmányoztam reduktív és oxidatív rendszerekben is. Reduktív fotokatalitikus rendszert hoztam létre felületaktív mangán(III)-porfirinek alkalmazásával, majd ezen komplexek katalitikus aktivitását vizsgáltam homogén és mikroheterogén (micelláris) környezetben. Ezt követően ugyanebben a reduktív fotokatalitikus rendszerben összehasonlítottam a mangán(III)-porfirinek fotokatalitikus aktivitását és mechanizmusát más átmenetifém-porfirinekével.

Végül a különböző felületaktív mangán(III)-porfirinek katalitikus aktivitását tanulmányoztam 4-(2-piridilazo)rezorcin fotokémiai oxidatív bontásában homogén és heterogén rendszerekben. A Mn(III)-ion fotokatalitikus mechanizmusban játszott szerepének tisztázására vizsgáltam a megfelelő szabadbázisú porfirinek katalitikus hatását ugyanezen oxidatív rendszerekben. Szilárd hordozó alkalmazásával jelentősen növeltem a szabadbázisú porfirinek katalitikus hatékonyságát az azo-színezék oxidatív bontási reakciójában.

Abstract

Manganese(III) porphyrins and their derivatives are widely used as catalysts in photochemical and biological systems. Besides the practical applications, these complexes display unique spectral features. However, the background of their spectral properties has not been understood in detail yet. In the present dissertation, photophysical and photochemical investigations were carried out to understand the spectral and catalytic behavior of manganese(III) porphyrins.

Manganese(III) porphyrins show complex absorption spectra with several additional bands, contrary to the normal type of metallo porphyrins. Theoretical calculations (time-depend density functional methods) were carried out to identify the electronic excitations and corresponding molecular orbitals which result in the absorption bands. The impact of the explicit and implicit water solvent on the spectral features has also been elucidated.

The fluorescent features of these complexes are poorly discussed in the literature. Earlier Mn(III) porphyrins were considered as radiationless complexes. Owing to the high sensitivity of the modern spectrofluorometers, we could measure the weak emission of manganese(III) porphyrins, which showed unusual spectral features. The shape of the emission spectra of different manganese(III) porphyrins shows a strong dependence on the applied excitation wavelengths. Furthermore, the solvent and the temperature also have big impacts on the fluorescent spectra and emission lifetimes. The results of the detailed spectral investigation indicate that the manganese(III) porphyrins possess multiple radiating excited states causing a multiple-luminescent feature.

Besides the photophysical studies, these complexes were applied in photocatalytic systems. Reductive cycles were established by utilizing different surfactant manganese(III) porphyrins as photocatalysts and tested in the presence of triethanolamine and methyl viologen as redox substrates. The catalytic activity of these systems was studied in homogeneous and microheterogeneous environments, and compared to other metalloporphyrins (Ni²⁺, Co³⁺).

Finally, manganese(III) porphyrins were also applied and studied in oxidative photocatalytic systems. The oxidative degradation of 4-(2-pyridilazo)resorcinol (PAR) was followed in presence of hydrogen peroxide and manganese(III) porphyrin complexes. To clarify the role of the manganese ion in the catalytic process, similar catalytic

experiments were carried out by using the corresponding free-base porphyrins. Moreover, the manganese(III) and free-base porphyrins were immobilized on exfoliated kaolinite to utilize and study them also in a heterogeneous photocatalytic system for the degradation of PAR. Based on the results, immobilization remarkably increases the efficiency of the catalyst in the photooxidative catalytic reaction.

Zusammenfassung

Mangan(III)-Porphyrinen und ihre Derivate werden häufig als Katalysatoren in photochemischen und biologischen Systemen eingesetzt. Neben den praktischen Anwendungen zeigen diese Komplexe einzigartige spektrale Merkmale auf. Die Hintergründe ihrer spektralen Eigenschaften sind jedoch noch nicht im Detail verstanden. In der vorliegenden Dissertation wurden photophysikalische und photochemische Untersuchungen durchgeführt, um das spektrale und katalytische Verhalten von Mangan(III)-Porphyrinen zu verstehen.

Mangan(III)-Porphyrine zeigen komplexe Absorptionsspektren mit mehreren zusätzlichen Banden, im Gegensatz zur normalen Art von Metalloporphyrinen.

Theoretische Berechnungen (zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT)) wurden durchgeführt, um die elektronischen Anregungen und entsprechenden Molekülorbitale zu identifizieren, die zu den Absorptionsbanden führen. Der Einfluss der expliziten und impliziten Wassermoleküle auf die spektralen Eigenschaften wurde ebenfalls aufgeklärt.

Die fluoreszierenden Eigenschaften dieser Komplexe werden in der Literatur nur wenig diskutiert. Früher wurden Mn(III)-Porphyrine als strahlungslose Komplexe betrachtet. Dank der hohen Empfindlichkeit der modernen Spektrofluorometer konnten wir die schwache Emission von Mangan(III)-Porphyrinen messen, die ungewöhnliche spektrale Eigenschaften aufwiesen. Die Form der Emissionsspektren verschiedener Mangan(III)-Porphyrine zeigt eine starke Abhängigkeit von den angelegten Anregungswellenlängen. Darüber hinaus haben das Lösungsmittel und die Temperatur auch große Auswirkungen auf die Fluoreszenzspektren und Emissionslebensdauern. Die Ergebnisse der detaillierten spektralen Untersuchung deuten darauf hin, dass die Mangan(III)-Porphyrine mehrere strahlende angeregte Zustände besitzen, die eine mehrfache Lumineszenz verursachen.

Neben den photophysikalischen Untersuchungen wurden diese Komplexe in photokatalytischen Systemen eingesetzt. Unter Verwendung verschiedener oberflächenaktiver Mangan(III)-Porphyrine als Photokatalysatoren wurden Reduktionszyklen etabliert und in Gegenwart von Triethanolamin und Methylviologen als Redoxsubstrate getestet. Die katalytische Aktivität dieser Systeme wurde in homogenen und mikroheterogenen Umgebungen untersucht und mit anderen Metalloporphyrinen (Ni²⁺, Co³⁺) verglichen.

Schließlich wurden Mangan(III)-Porphyrine auch in oxidativen photokatalytischen Systemen angewendet und untersucht. Der oxidative Abbau von 4-(2-Pyridilazo)resorcin (PAR) wurde in Gegenwart von Wasserstoffperoxid und Mangan(III)-Porphyrinekomplexen verfolgt. Um die Rolle des Manganions im katalytischen Prozess zu klären, wurden ähnliche katalytische Experimente unter Verwendung der entsprechenden Porphyrine in freier Form durchgeführt. Darüber hinaus wurden die Mangan(III)- und freie Porphyrine auf exfoliertem Kaolinit immobilisiert, um sie auch in einem heterogenen photokatalytischen System für den Abbau von PAR zu nutzen und zu untersuchen.

1 Bevezetés

A fém-porfirinek különleges koordinációs és redoxi sajátságainak köszönhetően kulcsfontosságú szerepet töltenek be természetes és mesterséges folyamatokban. Jelen dolgozat a fém-porfirinek egyik rendhagyó csoportjába, a hiperporfirinek csoportjába tartozó mangán(III)-porfirinekkel foglalkozik. Ezen mangánkomplexeket már számos esetben alkalmazták redoxi rendszerek katalizátoraként, azonban elektronszerkezeti, illetve spektrális tulajdonságaikat korszerű eszközökkel kevésbé vizsgálták.

Így e munka egyik célkitűzése a mangán(III)-porfirinek elektronszerkezetének illetve az elnyelési sávokat eredményező optikai átmeneteinek értelmezése kvantumkémia számítások eredményén keresztül, valamint az axiális helyzetű víz ligandumok a mangán(III)-komplexek elektronátmeneteire gyakorolt perturbációs hatásának tisztázása.

A mangán(III)-porfirineket gyenge lumineszcenciájuk miatt hosszú ideig nem sugárzó komplexeknek tekintették, ezért fotofizikai tulajdonságaik közül emissziós sajátságaikkal kevés tanulmány foglalkozik. Emellett korábbi kutatásaim során rendhagyó spektrális változást fedeztem fel mangán(III)-porfirin emissziós spektrumának vizsgálatakor. A dolgozat további célja tehát a felületaktív mangán(III)-porfirinek emissziós színképének alapos elemzése.

A mangán(III)-porfirinek termikus stabilitásuknak, valamint különleges elektronszerkezetüknek köszönhetően többféle fotokémiai reakcióra is lehetőséget adnak, ebből kiindulva jól alkalmazhatók különféle fotokémiai redoxi reakciók katalizátoraként. (1) Elsőként reduktív fotokatalitikus ciklus kialakítását kívántam megvalósítani felületaktív mangán(III)-porfirinek segítségével, majd ugyanezen felületaktív mangán(III)-komplexek reduktív katalitikus vizsgálatát terveztem anionos és kationos detergensek által kialakított mikroheterogén környezetben. Ezenkívül a mangán(III)-porfirinek reduktív katalitikus aktivitását fogom összehasonlítani más átmenetifém-porfirinekkel.

Végül egy azo-színezék oxidatív bontásának elősegítésére szeretném használni az általam vizsgált felületaktív mangán-porfirineket először homogén környezetben, majd megfelelő szilárd hordozó alkalmazásával heterogén fotokatalitikus reakcióban.

2 A dolgozatban használt jelölések, rövidítések listája:

- AcrH₂-10-metil-9,10-dihidro-akridin
- Acr=O 10-metil-9(10H)-akridon
- CTAB cetil-trimetil-ammónium-bromid
- DFT sűrűségfunkcionál elmélet
- H₂TDPyP⁴⁺ 5,10,15,20-tetrakisz(1-dodecilpiridínium-4-il)-porfirin
- H₂THXPyP⁴⁺ 5,10,15,20-tetrakisz(1-hexilpiridínium-4-il)-porfirin
- H₂TMPyP⁴⁺ 5,10,15,20-tetrakisz(1-metilpiridínium-4-il)-porfirin
- HFIPA hexafluoro-2-propanol
- LMCT töltésátviteli átmenet a ligandumról a fémre
- Mn(III)P⁺ mangán(III)-porfirin
- Mn(III)TDPyP⁵⁺ 5,10,15,20-tetrakisz(1-dodecilpiridínium-4-il)-porfirin-mangán(III)
- Mn(III)THXPyP⁵⁺ 5,10,15,20-tetrakisz(1-hexilpiridínium-4-il)-porfirin-mangán(III)
- Mn(III)TMPyP⁵⁺ 5,10,15,20-tetrakisz(1-metilpiridínium-4-il)-porfirin-mangán(III)
- Mn(III)TPP⁺ 5,10,15,20-tetrafenil-porfináto-mangán(III)
- Mn(III)TPyP⁺ 5,10,15,20-tetrakisz(4-piridil)-porfináto-mangán(III)
- MV²⁺ metil-viologén
- MV^{•+} metil-viologén gyökkation
- PAR 4-(2-piridilazo)-rezorcin
- SLS nátrium-lauril-szulfát
- SOD szuperoxid-dizmutáz
- TD-DFT időfüggő sűrűségfunkcionál elmélet
- TEOA trietanol-amin

3 Irodalmi összefoglaló

3.1 Mangán(III)-porfirin vegyületek általános jellemzése

A porfirin-vegyületek fontos szerepet játszanak katalitikus rendszerekben, valamint a növények és állatok élettani folyamataiban. A porfirinek alapvázát (a porfint) 4 pirrol-gyűrű alkotja, melyek metilidin-hidakon keresztül kapcsolódnak egymáshoz kiterjedt delokalizált elektron rendszert hozva létre. A porfin-váz önmagában lipofil jellegű, azonban különböző ionos jellegű szubsztituensek segítségével vízoldhatóvá tehető.

A fém-porfirin komplexeket régóta övezi tudományos érdeklődés egyedi koordinációs kémiai tulajdonságaik és a biológiai folyamatokban betöltött szerepük miatt. Habár a mangán-porfirinek szintézisét Zaleski már 1904-ben publikálta (2), magukat a mangán-porfirineket egy fél évszázaddal később kezdték el mélyrehatóbban tanulmányozni a fotoszintézis során végbemenő fotokatalitikus vízbontásban játszott szerepük nyomán. (3) (4)

Az egyszerűbb, hidrofób mangán(III)-porfirinek megfelelő szabadbázisú porfirin és mangán(II)-acetát jégecetben való refluxáltatásával, levegő jelenlétében állíthatók elő. (4) (5) A szintézis során a mangán(III)-komplex két lépésben keletkezik. Az első, sebesség meghatározó lépésben a szabadbázisú porfirin két szemközti nitrogén atomjairól távozik két proton, ezzel párhuzamosan pedig a mangán(II)ion a porfirin gyűrű koordinációs üregébe kerül. A második gyors és alapvetően irreverzibilis lépésben a gyűrűben lévő mangán(II)ion oxigén jelenlétében mangán(III)-má oxidálódik. Megfelelő redukáló és oxidáló szer alkalmazásával +2-es és +4-es oxidációfokú mangán-porfirinek is előállíthatók mangán(III)-porfirinből, azonban termikusan stabilnak csak a +3-as oxidációfokú mangán-porfirin tekinthető.

Mágneses szuszceptibilitás vizsgálatok szerint a mangán(III)-porfirin szilárd fázisban és különböző hőmérsékletű oldataiban mért effektív mágneses momentum értékei 4,8 és 5,0 BM között változtak. Egy párosítatlan elektronokból álló d⁴-es elektronkonfigurációjú mangán(III)-komplex esetében az effektív mágneses momentum várható értéke 4,9 BM Ebből az a következtetés vonható le, hogy a mangán(III)-

porfirinek 3d alhéjukon nem tartalmaznak párosított elektront, vagyis nagyspinszámú, paramágneses komplexek. (6)

3.2 Az elnyelési színképek átmeneteit meghatározó tényezők

Jelen doktori dolgozat egyik témája mangán(III)-porfirinek а elektronátmeneteinek részletes leírása kísérleti elnyelési színképek és a hozzá tartozó elemzésén kvantumkémiai számítások keresztül. Az elnyelési színképek tanulmányozásához fontos megértenünk az elnyelést okozó elektronátmenetek természetét, illetve, hogy két elektronállapot között pontosan mi határozza meg egy elektronátmenet valószínűségét. Bár ebben a fejezetben az elnyelési színkép átmeneteivel foglalkozom, a sugárzási színképeket okozó átmenetek valószínűségét hasonló törvényszerűségek határozzák meg.



1. ábra A fényelnyelés és emisszió Franck-Condon átmenetei a molekula alap- és gerjesztett állapotához tartozó potenciális energiadiagrammok között. (7)

Fényelnyelés során valamely molekula alap- és gerjesztett állapota között elektronátmenet jön létre. Szobahőmérsékleten a molekulák döntő többsége az alapállapot v = 0 vibrációs szintjén fordul elő. A zérus vibrációs szintre jellemző vibrációs

hullámfüggvény maximuma a potenciális energiadiagram közepén, vagyis az egyensúlyi magtávolságnál található **(1. ábra)**. Fényabszorpció során az átmenetek v = 0 vibrációs szintről ezen régióból indulnak legnagyobb valószínűséggel. Az elnyelés során bekövetkező elektronátmenethez szükséges idő nagyságrendje 10^{-15} s, ami két nagyságrenddel rövidebb, mint a molekularezgések periódusa. Tehát a fényelnyelés alatt bekövetkező elektronátmenet olyan gyors, hogy ez idő alatt az atommagok elhelyezkedése nem változik. Ezt a jelenséget nevezzük Franck-Condon elvnek. Az ilyen típusú átmeneteket a potenciális energiadiagramok közötti vertikális nyíllal jelölhetjük. A Franck-Condon elv értelmében két különböző elektronikus és vibrációs szint közötti átmenet általában akkor valószínűbb, ha a két szinthez tartozó mag elrendeződés csak kismértékben változik, ugyanis ekkor a vibrációs hullámfüggvények struktúrája közelítőleg hasonló. Az elnyelési sávok vonalainak intenzitása az elektronátmenetek valószínűségével arányos.

Ugyanazon gerjesztett elektronállapot más vibrációs szintjeire is történhet elektronátmenet kisebb valószínűséggel, így az ezekhez tartozó elnyelési intenzitás kisebb. Az elnyelési sáv szélességét az adott gerjesztett állapothoz tartozó, különböző vibrációs szintekre történő átmenetek elnyelési intenzitásának összesége határozza meg, míg az elnyelési görbe alakját ezen intenzitások eloszlása adja meg. Ezen vibrációs átmenetek intenzitáseloszlása pedig az alap- és a gerjesztett állapotú potenciális energiafelület alakjától és egymáshoz viszonyított elrendeződésétől függ.

Ahogy ezt korábban tárgyaltam, az elnyelés intenzitása az alap- és a gerjesztett állapot közötti elektronátmenet valószínűségével arányos. Ezt a valószínűséget az átmeneti dipólusmomentum integrál négyzetéből kaphatjuk meg:

$$I_{i \to f} \propto \left| \int \psi_f^* \hat{\mu} \, \psi_i \, d\tau \right|^2 \tag{1}$$

Ebben az esetben az alap- és a gerjesztett állapothoz tartozó hullámfüggvények $(\psi_f \text{ és } \psi_i)$ egyaránt függenek az elektronok és az atommagok koordinátáitól. Korábban megállapítottuk, hogy az elektronok mozgása nagyságrendekkel gyorsabb a magok mozgásánál, ezért a két koordináta egymástól függetlenül kezelhető. Ezt használja ki a Born-Oppenheimer közelítés, mely szerint a molekula elektronállapotát leíró hullámfüggvény egy elektron-koordinátáktól (φ) valamint egy magkoordinátáktól (χ) függő hullámfüggvények szorzataként írható fel:

$$\psi = \varphi \chi \tag{2}$$

Ezt az egyenletet az átmeneti dipólusmomentum integrálba behelyettesíthetjük, így az integrál az elektron (e)- és a magkoordináták (v) szerint szeparálhatóvá válik:

$$I_{i \to f} \propto \left| \int \varphi_f^* \hat{\mu} \, \varphi_i \, d\tau_e \, \right|^2 \left| \int \chi_f \chi_i \, d\tau_v \, \right|^2 \tag{3}$$

A szorzat első tényezője az átmenet valószínűségének tisztán elektronikus járulékát adja meg. A szorzatban szereplő második integrált Franck-Condon integrálnak is nevezzük, melyből a kezdeti (χ_i) és a végállapot (χ_f) vibrációs hullámfüggvénye közötti az átlapolás mértéke számítható. Tehát alapállapotból annál valószínűbb az elektronátmenet egy adott gerjesztett állapotra, minél nagyobb az átfedés a két állapot vibrációs hullámfüggvénye között. A Franck-Condon átfedési kritérium az elnyelés során bekövetkező elektronátmenetek mellett a sugárzásos és nem sugárzásos (relaxációs) elektronátmenetek valószínűségét is meghatározza.

A fényelnyelés intenzitásának mennyiségi jellemzésére az oszcillátorerősség (f) is alkalmazható. Ez a dimenziómentes mennyiség a kísérleti elektronátmenet és az harmonikus oszcillátorként atommaghoz kötött, ideális viselkedő elektron valószínűségének az arányából származik. Az oszcillátorerősség nagysága arányos az elektronátmenet valószínűségével. Egy elektronátmenet esetén, ha f = 1, akkor minden fényelnyelésben résztvevő molekula gerjesztett állapotba kerül, ebben az esetben pedig egy teljes mértékben megengedett átmenetről beszélhetünk. Az elektronikus és vibrációs szintek közötti elektronátmenetek megengedettsége egymástól jelentős mértékben eltérhet. A kiválasztási szabályok alapján jósolható, hogy két állapot közötti átmenet tiltottnak vagy megengedettnek minősül. Bizonyos körülmények hatására azonban az eredetileg tiltott átmenetek is részben megengedettekké válhatnak, és kisebb intenzitással megjelenhetnek az elnyelési spektrumon. (8)

A mangán(III)-porfirinek valamint az elektronátmenetek általános leírása után a következő fejezetekben a mangán(III)-porfirinek elektronszerkezetét és fotofizikai tulajdonságait fogom tárgyalni, az eddig megjelent tudományos irodalom felhasználásával.

3.3 Mangán(III)-porfirinek fotofizikai tulajdonságai és elektronszerkezete

A mangán(III)-porfirinek rendhagyó elektronszerkezete és spektroszkópiai tulajdonságai miatt a normál típusú fém-porfirinek mellett egy külön kategóriába, az "irregular" porfirinek csoportjába sorolják. Ahhoz, hogy a mangán(III)-komplex normálistól eltérő spektroszkópiai viselkedését megérthessük, először röviden tekintsük át a normál típusú fém-porfirinek elnyelési színképének legfontosabb tulajdonságait.

3.3.1 Normál fém-porfirinek elnyelési színképe és elektronszerkezete

Az úgynevezett normál típusú fém-porfirinek abszorpciós színképét – hasonlóan a szabadbázisú porfirinekhez – két jellegzetes sávcsoport jellemzi. A rendkívül intenzív Soret- vagy másnéven B-sáv, mely 380-420 nm hullámhossztartományban jelenik meg, illetve az 500-600 nm-en lévő két kisebb intenzitású Q-sáv (Q₁ és Q₂). Az előbbi nagy moláris elnyelési együtthatóval ($\varepsilon = 2-4 \times 10^5$ M⁻¹cm⁻¹) rendelkező sáv az alapállapot és második szingulett gerjesztett állapot közötti elektronátmenetből ered, míg a kisebb energiájú sávok az alapállapot és az legalacsonyabb energiájú szingulett gerjesztett állapot közötti kevésbé megengedett elektronátmenetek következménye. Ezeken kívül nagyobb energiájú tartományban, az előbbiekhez képest csekély intenzitású sávok is megjelenhetnek, melyeket az irodalomban "M" (215 nm) és "N" (325 nm) sávként azonosítanak, illetve a két sáv között esetenként előforduló gyenge sávot "L" sávként jelölik. Ezek közül az M sáv csupán gőzfázisban észlelhető, ebben az esetben ugyanis az oldószer elnyelése elhanyagolható. Az előbbiekben tárgyalt elnyelési sávok mindegyike a porfirin ligandumon belüli $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronátmenetnek tulajdonítható. (9)

A normál típusú fém-porfirinek elnyelési színképét tehát alapvetően a porfin gyűrű π elektronátmenetei határozzák meg, a központi fémionnak csupán kevés perturbáló hatása van a spektrumra. (6) (10) (11)

3.3.2 Mn(III)-porfirinek elektronszerkezete és spektrális tulajdonságai

A mangán(III)-porfirinek elnyelési színképe feltűnően eltér az előző fejezetben leírt spektrális tulajdonságoktól. A megszokott Soret- és Q-sávok mellett további jelentős intenzitású sávokat figyelhetünk meg 350-450 nm tartományban, illetve további kis intenzitású sávok észlelhetők közeli infravörös tartományban (650-800 nm). (6) Többnyire hat jellegzetes sáv figyelhető meg, melyek közül a két legnagyobb energiájú sáv (Boucher: V. és VI.) intenzitásaránya az ellenionok és a gyűrűn lévő szubsztituensek cserélésével változik. (12) (13) A sávokat energia szerinti növekvő sorrendben Boucher I-VI-ig sorszámozta.

Egyedi elnyelési színképük miatt a mangán(III)-porfirineket a Gouterman-féle osztályozás szerint a d-típusú hiperporfirinek csoportjába soroljuk. A hiperporfirinek abszorpciós spektrumában 320 nm feletti hullámhossztartományban a normál típusú porfirinekhez viszonyítva több nagyobb intenzitású ($\varepsilon > 10^3 \text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) sáv is megjelenik. A d-típusú hiperporfirinek olyan átmenetifém-iont tartalmazó fémkomplexek, melyek d^m ($1 \le m \le 6$) elektronkonfigurációval rendelkeznek, valamint az eg (d_{xz} , d_{yz}) orbitáljukon párosítatlan elektronok helyezkednek el. (11) Ebbe a csoportba sorolhatók a króm(III) illetve a vas különböző oxidációfokú porfirin származékai, továbbá ide tartoznak a molibdén, volfrám és a rénium +5-ös oxidációs számú porfirin-komplexei. (11) (12) (13)

A mangán(III)-porfirinek nagyspinszámú d⁴-es elektronkonfigurációjú komplexek (14) (15), ahol a központi fémion d pályája D_{4h} szimmetriájú ligandum térben négy különböző energiájú orbitálra hasad fel. Ezek növekvő energia szerinti sorrendje a következő; b_{2g} (d_{xy}), e_g (d_{xz}, d_{yz} vagy d_{π}), a_{1g} (d_{z2}), b_{1g} (d_{x2-y2}). A három legalacsonyabb energiájú orbitált a négy párosítatlan elektron tölti fel. (6) (14) A felsorolt orbitálok között elvileg van lehetőség spin-megengedett d-d átmenetekre, azonban az irodalomban kevés kivételtől eltekintve nem valószínűsítik az ilyen típusú átmeneteket a mangán(III)porfirinek elnyelési színképével kapcsolatban. (6) (10) (14)

A mangán(III)-porfirinek elektronszerkezetét, valamint az orbitálok közötti lehetséges átmeneteket a legrészletesebben és legmélyrehatóbban Boucher és csoportja tanulmányozta az 1970-es években. Boucher eredményei alapján megállapítható, hogy az a_{1g} (d_{z2}) orbitál energiaszintje az axiális ligandumtól függ, míg a b_{2g} orbitál nemkötő elektronokat tartalmaz. Mivel az erős terű axiális ligandumok jelenléte sem okoz spinpárosodást a fémion külső d orbitáljain (az a_{1g} orbitál energiaszintjének növelésével), feltételezhető, hogy a spinpárosodáshoz nem elég nagy a kölcsönhatás az axiális ligandumok és a d orbitálok között.

A mangán(III)-porfirinek spektrális eltérései egyedi elektronszerkezeti tulajdonságaiból vezethetők le. A normál fém-porfirintől eltérően az elnyelési sávok

többsége nem a ligandumon belüli $\pi \to \pi^*$ átmenetből származik, hanem a ligandum és a mangán(III)ion közötti töltésátviteli elektronátmenet következménye. A normálporfirinekkel szemben a mangán(III)ion d pályái erős kölcsönhatásban vannak a porfirin π elektronokat tartalmazó HOMO orbitáljaival. A fémion–porfirin π kölcsönhatás megvalósulásához az orbitálok energiaszintjének egymáshoz megfelelően közel kell lenniük. Ha a 3d pályák energiaszintjét a szkandiumtól a cinkig vizsgáljuk, az csökkenő tendenciát mutat, míg a porfirinek energiaszintjei természetesen változatlanok. Vagyis bizonyos esetekben előfordulhat, hogy a ligandum- és a fém-orbitálok energiaszintjei megfelelően közel kerülnek egy π elektron kölcsönhatáshoz. Míg a mangán(III)ion esetében ez a jelenség tapasztalható, a mangán(II)ion d pályái magasabb energiaszinten helyezkednek el a porfirin orbitáljaihoz képest, így mangán(II)-komplex esetében normál elnyelési színképet kapunk. Ugyanez az összefüggés figyelhető meg a króm(II)- és a króm(III)-porfirinek energiaszintjének és abszorpciós spektrumának összehasonlításakor.

A fémion és a porfirin közötti π kötés nem csak a fém-pályák energiaszintjétől függ, hanem a komplexek térszerkezetétől is. Ha a fémion pontosan a porfiringyűrű síkjában helyezkedik el (tetragonális), akkor a mangán e_g (d_{π}) orbitáljának szimmetriája megfelelő ahhoz, hogy a porfirin a_{2u}(π) pályájával lapoljon át. Emellett a porfirin síkjában lévő mangán e_g(π) és a porfirin e_g* (π) orbitálja között is erős keveredés jöhet létre. (14)

Egy másik lehetséges térbeli elrendeződésnél a fémion kissé kiemelkedik a gyűrűből (~0,5 Å) az egyik axiális ligandumhoz közelítve. Ebben az esetben a d orbitálok σ és π kötésbe sorolása nem egyértelmű, ugyanis nem csak a d_{π}, hanem a d_{z2} fémorbitálok is keveredhetnek a ligandum a_{2u}(π) orbitájával. (6)

A fent leírtak alapján vizsgáljuk meg, hogy pontosan milyen elektronátmenetek valósulhatnak meg a mangán(III)-porfirinekben. A továbbiakban összefoglaltam, hogy Boucher javaslata szerint ezen átmenetek közül valószínűleg melyek figyelhetők meg a fém-komplex elnyelési színképén. Érdemes megjegyezni, hogy a sávok azonosítását és a fém-ligandum kölcsönhatás leírását nehezítette, hogy Boucher és csoportja nem voltak tisztában a mangán(III)-komplex pontos térszerkezetével. (6) Az alábbi modellben azt feltételezték, hogy a mangán(III)ion pontosan a gyűrű síkjában helyezkedik el. Az átmenetek pontosabb leírása tehát további vizsgálatokat igényel. A porfin gyűrű és a mangán(III)ion kölcsönhatásban részt vevő pályáit, növekvő energia szerinti sorrendben, Boucher leírása alapján az alábbi ábrán foglaltam össze (**2. ábra**).



2. ábra A mangán(III)-porfirinek elektronszerkezete Boucher leírása alapján. (6) (14)

A mangán(III)-porfirin nagy-spinszámú d⁴-es elektronkonfigurációjú komplex, elektronjai párosítatlanul töltik fel a mangánion b_{2g} , e_g és a_{1g} orbitáljait, míg a lazító b_{1g} pálya üresen marad (**2. ábra**). Az a_{1g} orbitál energiaszintje függ az axiálisan koordinálódó ligandumtól, habár ez a kölcsönhatás még az erős terű ligandumok esetén sem vezet az elektronok spinpárosodáshoz. Ez a stabil, nagy-spinszámú elektronkonfiguráció a síkban lévő fémion erős fém-ligandum kölcsönhatásának a következménye is lehet. A fém és ligandum közötti π kötés következtében a fémion $e_g(\pi)$ kötő orbitálok energiája csökken, ezzel párhuzamosan a porfirinhez tartozó $e_g^*(\pi)$ lazító orbitál energiája nő. A b_{2g} orbitál nemkötő jellegű. (14)

A fent leírt erős mangán-ligandum kölcsönhatás eredményeképp a mangán(III)porfirin elnyelési színképén nem csak a $\pi \to \pi^*$ átmenethez tartozó abszorpciós sávok változhatnak, hanem a töltésátviteli sávok erősödése is várható.

A **1. táblázatban** a Boucher által vizsgált elnyelési csúcsokhoz javasolt elektronátmenetek összegzése látható. Ez alapján a sávok döntő többsége LMCT típusú átmenetekből származnak. Ezek többsége a HOMO ligandum orbitálokról (a_{2u} , a_{1u} , b_{2u} és a'_{2u}) a fémion eg (d_{xz} , d_{yz}) vagy a_{1g} (d_{z2}) orbitáljára történő átmenetek közötti konfigurációs kölcsönhatásból eredeztethetők. A Q-sávokhoz tartozó IV-es sáv tiszta ligandumon belüli átmenetnek minősül, a legnagyobb energiájú VI. sáv pedig ugyanezen átmenet és a b_{2u} , $a'_{2u} \rightarrow e_g (d_{xz}, d_{yz})$ átmenet keverékéből származik.

Elnyelési sáv sorszáma	Hullámszám / cm ⁻¹	Hullámhossz/ nm	Kezdeti és végorbitál típusa	Elektronátmenet típusa
Ι	12500	800	$a_{2u}(\pi), a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(d_{xz}, d_{yz})$	$L \rightarrow M$
II	14600	685	$a_{2u}(\pi) \longrightarrow a_{1g}(d_z^2)$	$L \rightarrow M$
III	16800	595	$a_{2u}(\pi), a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(d_{xz}, d_{yz})$	$L \rightarrow M$
IV	17800	562	$a_{2u}(\pi), a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g^*(\pi)$	$L \rightarrow L$
V	21000	476	$\mathbf{b}_{2\mathbf{u}}(\pi), \mathbf{a'}_{2\mathbf{u}}(\pi) \rightarrow \mathbf{e}_{\mathbf{g}}(\mathbf{d}_{\mathbf{XZ}}, \mathbf{d}_{\mathbf{YZ}})$	$L \rightarrow M$
V a	23000	435	$a'_{2u}(\pi) \longrightarrow a_{1g}(d_z^2)$	$L \rightarrow M$
VI	27000	370	$a_{2u}(\pi), a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g^*(\pi)$	$L \rightarrow L$
			$\mathbf{b}_{2\mathbf{u}}(\pi), \mathbf{a'}_{2\mathbf{u}}(\pi) \rightarrow \mathbf{e}_{\mathbf{g}}(\mathbf{d}_{\mathbf{XZ}}, \mathbf{d}_{\mathbf{YZ}})$	$L \rightarrow M$

1. táblázat: A Mn(III)P⁺ abszorpciós sávjaihoz tartozó elektronátmenetek Boucher modellszámításai szerint. (6)

A töltésátviteli sávok intenzitásának növekedését feltételezhetően az is elősegítheti, hogy az eg (d_{xz}, d_{yz}) valószínűleg nem tisztán a fémion d orbitáljaiból áll, hanem valamilyen mértékben keveredik a porfirin megfelelő orbitáljaival. Ugyanezen okból az L-L átmenetekhez tartozó sávok intenzitása is csökken, mivel az eg* (π) sem tisztán porfirinhoz tartozó orbitál a mangán(III)-porfirinek esetében.

Egy másik értelmezés szerint a közeli infravörös tartományban lévő I. és II. sávok d-d átmenetek, pontosabban $d_{z2} \rightarrow d_{x2-y2}$ gerjesztések eredményei. (16) Ez a feltételezés azonban több okból is valószínűtlen. Egyrészt az I. és II. sáv intenzitása több, mint egy nagyságrenddel nagyobb, mint a mangán(III)-komplexekben megjelenő normál d-d átmenetek intenzitása, illetve a két sáv nagysága inkább a töltésátviteli sávok intenzitásának nagyságrendjébe esik. Másrészt a tanulmányban feltételezik, hogy az átmenetek tiszta mangán fémpályák között történnek, azonban a mangán(III)-porfirin rendhagyó színképe erősen arra utal, hogy jelentős mértékű keveredés van porfirin és a mangán(III)ion pályái között. Boucher publikációiban kristálytér elmélet segítségével a lehető legpontosabban írta le a mangán(III)-porfirinek elektronszerkezetét és az elnyelési sávok azonosítását, alapvető megállapításai az orbitálok keveredésére vonatkozólag valószínűleg helyesnek bizonyulnak. Azonban az általa felállított modellek egyszerűsége miatt érdemes a mangán(III)-porfirinek elektronszerkezetét és spektrális sajátságait modernkori kvantumkémiai módszerekkel is megvizsgálni, melyre az irodalomban eddig nem nagyon volt példa.

A mangán(III)-porfirinek emissziós színképéről viszonylag kis mennyiségű irodalom áll rendelkezésre, mivel ezen vegyületeket évtizedeken keresztül sugárzásmentes vagy elhanyagolhatóan gyenge emisszióval rendelkező komplexeknek tekintették. (11) (17) (18)

Ebből következően a d-típusú hiperporfirinek sugárzási színképét az irodalomban a króm(III)-porfirinek emissziós spektrumán keresztül tárgyalták, melynek elnyelési színképe meglehetősen hasonló a mangán(III)-porfirin spektrumához. (11) A Cr(III)porfirinek sugárzási színképén két emissziós sávot írtak le a 720-860 nm tartományban. A nagyobb energiájú ${}^{4}T_{1}$ (π , π^{*}) $\rightarrow {}^{4}S_{0}$ a kisebb energiájú pedig ${}^{6}T_{1}$ (π , π^{*}) $\rightarrow {}^{4}S_{0}$ ligandum-ligandum átmenetnek felel meg. További vizsgálatok során azt figyelték meg, hogy a két emissziós sáv intenzitásaránya függ a hőmérséklettől. (19)

A jelenlegi tudományos irodalomban azonban már találkozhatunk a mangán(III)porfirin sugárzási színképével, ugyanis Makarska-Biakoloz és csoportja a mangán(III)5-[4-(5-karboxi-1-butoxi)-fenil]-10,15,20-tris(4-N-metil-piidínium)porfirin emissziós színképét vizsgálták különböző polaritású oldószerekben adott (436 nm) hullámhosszú gerjesztés mellett. A kapott emissziós spektrumokat a megfelelő szabadbázisú porfirin és vas(III)-porfirin sugárzási színképével összehasonlítva az tapasztalható, hogy míg a szabadbázisú és a vas-porfirinek spektrumában két jól elkülönülő emissziós sáv látható, a mangán(III)-porfirin esetében a rövidebb hullámhosszú energiatartományban egy harmadik sáv is megjelenik. Habár ez a különbség spektrálisan jól érzékelhető, a harmadik sáv eredetét Makarska-Biakoloz és csoportja külön nem vizsgálta. (20)

Kísérleteim során a mangán(III)-porfirin fotofizikai vizsgálata esetében ugyancsak három emissziós sávot észleltem, melyek intenzitása a gerjesztési hullámhossz függvényében változott. Ez a spektrális változás feltételezhetően az úgynevezett kettős lumineszcencia jelenségéhez köthető, melynek eredetét, illetve előfordulását a következő néhány fejezetben foglalom össze röviden.

3.4 A kettős lumineszcencia jelensége és annak eredete

3.4.1 A Kasha- és a Vavilov-szabály

A fotofizika egyik alaptételének számító Kasha-szabály szerint egy adott spinmultiplicitású molekula a legalacsonyabb gerjesztett elektronállapot, legalacsonyabb vibrációs szintjéről emittál fotont – a kezdeti gerjesztett állapottól függetlenül. Későbbi vizsgálatok során megállapították, hogy a fotokémiai átalakulások döntő többsége szintén a legalacsonyabb gerjesztett állapotból megy végbe a gerjesztés hullámhosszától függetlenül. (21) (22)

A legalacsonyabb gerjesztett állapot (mely szerves vegyületeknél általában S₁) kitüntetett szerepének hátterében az áll, hogy az egymás után következő gerjesztett állapotok (S₁, S₂...S_n) egymáshoz képest sokkal sűrűbben helyezkednek el, jóval kisebb közöttük az energiaszint-különbség, mint az alapállapot (S₀) és az első gerjesztett állapot (S₁) között. Ennek eredményeként a nagyobb energiájú gerjesztett állapotok és a legalacsonyabb energiájú gerjesztett állapot közötti belső konverziós és a vibrációs relaxációs átmenetek sokkal gyorsabbak, mint az S₁ állapotból az alapállapotba történő sugárzásos és sugárzásmentes átmenetek. A Kasha-szabály (21) szigorúan csak kondenzált fázis esetén alkalmazható, ahol a többlet energia belső konverzió vagy vibrációs relaxáció során, intermolekuláris kölcsönhatásokon keresztül hő formájában szabadul fel. A Kasha-szabályt kiegészítő Vavilov-szabály (23) (24) az előbb leírtakon kívül azt is hozzáteszi, hogy a foton (mint energia) kibocsájtás kvantumhatásfoka szintén független a gerjesztő fény hullámhosszától.

A Kasha-szabály érvényességét számtalan fluoreszcens anyag esetében bizonyították, így az a fotofizikán belül általánosan elfogadott szabállyá vált. (23) (24) A későbbi vizsgálatok során azonban több olyan fluoreszcens vegyületet is találtak, melyek nem a Kasha-szabálynak megfelelően viselkedtek. Ezekre a kivételes esetekre a szokásosnál rövidebb hullámhosszú emissziós sávok jellemzőek, melyek csak nagyobb energiájú gerjesztést követően világítanak. (24) (25) (26) Ez arra utal, hogy a nagyobb energiájú emissziós lecsengés sebessége bizonyos esetekben összemérhető az S₁ állapotra történő belső konverzió sebességével, vagyis a két folyamat egymással versenghet. Az ilyen típusú vegyületek fluoreszcencia-színképére két olyan sávcsoport jellemző, melyek intenzitásaránya a gerjesztési hullámhossz változtatásával módosul.

Mivel az egyik emissziós sáv a "klasszikus" S₁ gerjesztett állapotról történő fluoreszcenciának, a másik emissziós sáv egy nagyobb energiájú állapotról történő sugárzásos átmenetnek köszönhető, ezt a tulajdonságot az irodalomban kettős lumineszcenciának is nevezik. Azonban a kettős lumineszcencia fogalmát az irodalomban jóval tágabb értelemben is használják. A következő részben összegyűjtöttem és leírtam néhány, az irodalom szerint kettős lumineszcencia színképpel jellemzett vegyület fotofizikai tulajdonságát.

3.4.2 A kettős lumineszcencia előfordulása

A kettős lumineszcencia jelenségét elsőként azulén-származékok fluoreszcenciájának vizsgálata során észlelték. Egyes azulén-vegyületek emissziós színképében két sávcsoport jelenik meg, ahol az első sávcsoport a legalacsonyabb gerjesztett állapotból történő emisszió ($S_1 \rightarrow S_0$), a második sávcsoport pedig a második szingulett gerjesztett állapotból végbemenő emisszió ($S_2 \rightarrow S_0$) eredménye. G. Eber és csoportja az azulén szubsztituenseinek és a hőmérséklet változtatásával képesek voltak befolyásolni a két emissziós sáv intenzitásának arányát. A szubsztituensek cserélésével ugyanis a két világító állapot közötti energiaszint-különbség módosul, ezzel pedig befolyásolható a világító állapotok populációja. (27)

Egy másik tanulmány szerint Kondo és csoportja N-metil-szalicilamid és származékainak fluoreszcencia-színképét vizsgálták különböző polaritású oldószerekben. Apoláros vagy poláros, aprotikus oldószerekben az N-metilszalicilamidnak egy emissziós csúcsa van 420-440 nm körül. Alkoholos, protikus oldószerekben azonban nagyobb energiájú gerjesztést (280 nm) alkalmazva egy új, rövidebb hullámhosszú sáv jelent meg 338 nm-nél. Az N-metil-szalicilamid hidroxilcsoportja aprotikus oldószerekben gerjesztett állapotban savassá válik, és karbonilcsoportjával molekulán belüli hidrogénkötést alakít ki. Az így keletkező gerjesztett állapotú molekula relaxációja eredményezi az eredeti kisebb energiájú emissziós sávot. Protikus oldószerben azonban az N-metil-szalicilamidról az oldószermolekulákra kerülhet a proton, így az oldószer az oldott anyag egy részénél

27

gátolja az intramolekuláris hidrogénkötés létrejöttét. Nagyobb energiájú gerjesztéskor azok a molekulák, melyek molekulán belüli hidrogénkötés hiányában szabadabban mozoghatnak, gerjesztett állapotban konformáció-változást szenvednek. Kondo javaslata szerint a gerjesztés következtében létrejött másik konformer relaxációja eredményezi a nagyobb energiájú emissziós sávot. (28)

Néhány esetben szabadbázisú, illetve fém-porfirineknél is megfigyelték a kettős lumineszcencia jelenségét. A porfirin vegyületek emissziós sávjai általában 600 - 750 nm tartományban találhatók, melyek az $S_1 \rightarrow S_0$ átmenet következményei. Bizonyos esetekben egy további, jóval gyengébb emissziós sáv jelenlétét tapasztalták a Soretsávhoz közel, melyet a második szingulett gerjesztett állapotból történő relaxációs folyamat ($S_2 \rightarrow S_0$) eredményeként azonosítottak. Az első S_2 -es fluoreszcenciának nevezett jelenséget cink-tetrabenzoporfirin esetében írták le 1971-ben. (29)

A porfirin-vegyületek jól mérhető S₁-es és S₂-es fluoreszcenciája és a sávok közötti nagy energia-különbség miatt jól alkalmazhatók gerjesztett állapotból végbemenő elektronátadási reakciók dinamikájának vizsgálatára. A porfirin-vegyületek ugyanis képesek elektront átadni számos, hozzájuk kovalensen kapcsolódó elektronakceptornak. Ezzel lehetőség nyílik az S₂ állapot szelektív gerjesztésén keresztül a többlet energiával rendelkező komplex viselkedésének vizsgálatára. Az S₂ állapotban lévő porfirin-komplex elektronátadásos kioltási sebessége ugyanis akár a femtoszekundum nagyságrendet is elérheti a donor-akceptor rendszertől függően. Ilyen hosszú idő alatt a porfin-gyűrűnek sokféle lehetősége nyílik kovalens kötések kialakítására a vizsgált elektronakceptorokkal. Cink-porfirinek S₂-es állapotból történő elektronátadásának tanulmányozásakor a leghatékonyabb elektronakceptornak a metil-viologén (30), naftalin-diimid (31) (32) és amino szubsztituált naftalin-diimid (33) bizonyult.

Egyes porfirin-vegyületek esetében az S₂-es fluoreszcencián kívül más szokatlan spektrális tulajdonságot is tapasztaltak, melyet kettős lumineszcenciaként írtak le. Szabadbázisú tetrafenilporfirinek esetében Uttamlal és csoportja megfigyelte, hogy a vizsgált porfirinek emissziós intenzitásaránya a Q-sávok tartományában függ a gerjesztési hullámhossztól. Vizsgálatok alapján azt a következtetést vonták le, hogy bizonyos energiájú gerjesztés alkalmazása a gerjesztett állapotú porfirinek koordinációs üregében lévő két hidrogénion tautomerizációját idézi elő. A hidrogénionok transz-cisztransz átrendeződést szenvednek el, melynek során belső konverzió történik az eredeti transz izomerhez tartozó S_1 állapotból a "második" transz izomerhez tartozó S_1 ' állapotba. Ez a második transz izomerhez tartozó S_1 ' állapot energiája némileg különbözik az eredeti S_1 állapot energiaszintjétől, mivel a tautomerizáció során némi szerkezeti változás is felléphet. Relaxáció során tehát az eredeti S_1 állapotból induló emisszióval egy tautomerizációt követő S_1 ' állapotból történő sugárzásos átmenet verseng, tehát a gerjesztési energiáktól függ, hogy az eredeti szerkezethez tartozó emisszió vagy a tautomerizáció utáni emisszió a kedvezményezett. A Kasha-szabálytól való eltérést tehát ebben az esetben gerjesztett állapotból, relaxáció során végbemenő izomerizáció okozza. (34)

Gerjesztett állapotban nemcsak izomerizáció történhet, hanem a molekula savbázis tulajdonsága is megváltozhat, ez pedig hatással lehet a molekula spektrális tulajdonságára. Miskolczy és munkatársai ellipticin és metilezett származékának sugárzási színképét vizsgálták különböző oldószeres közegben. A két vegyület aprotikus oldószerben és etanolban egy-egy sávon emittál a 400-440 nm tartományban, míg metanolban és etilén-glikolban az eredeti emissziós csúcson kívül egy nagyobb hullámhosszú sáv is megjelenik mindkét esetben. Hexafluoro-2-propanolban (HFIPA) oldva az ellipticin és metilezett származéka megint csak egy sávon mutat fluoreszcenciát, az előbb említett nagyobb hullámhosszú tartományban 515-541 nm között. Miskolczy és munkatársainak javaslata szerint az ellipticin vegyületekben lévő piridin rész bázicitása a molekula gerjesztése során jelentősen megnő, így az oldószerek protikusságától függően a piridin részlet protonálódhat, mely kisebb energiájú emissziót eredményez. Az ellipticin vegyületek tehát metanolban és etilén-glikolban alapállapotban csak protonálatlan formában vannak jelen, míg gerjesztett állapotban a protonált és a protonálatlan forma is emittál. (35)

3.5 Mangán(III)-porfirinek szerepe katalitikus rendszerekben

Az előző fejezetekben részletesen kifejtettem a mangán(III)-porfirinek Boucher szerinti elektronszerkezetének leírását és lehetséges átmeneteit. Ennek lényege, hogy a mangán és a porfirin e_g orbitálok erős keveredése miatt viszonylag kisebb energiatartományban (460-480 nm) nagy oszcillátorerősségű töltésátviteli sáv található, illetve a nagyobb energiájú tartományban is több jelentősebb LMCT sáv van jelen. A gerjesztett állapotok keveredése elősegíti, hogy a gerjesztett állapotú mangán(III)-porfirin többféle típusú fotokémiai reakcióban is részt vehessen. (1) Ehhez hozzájárulhat még az is, hogy a mangán(III)ion oxidációra és redukcióra egyaránt hajlamos. Ezen tulajdonságaik alapján a mangán(III)-porfirinek katalizátorként jól alkalmazhatók mind reduktív, mind oxidatív rendszerekben.

Mangán(III)-porfirinek oxidatív katalízisben való felhasználására az irodalomban számos példát találunk. Nitrit-, nitrát-, perklorát- és jodátionok mangán(III)-komplexhez axiális helyzetben koordinálódva Mn(III)P(XO_n) adduktumot hoznak létre. A mangánporfirin és oxoanion által létrejött komplexben megfelelő hullámhosszúságú fény hatására az oxoanion oxigén átadása mellett oxidálja a mangán(III)-komplexet, ezzel mangán-oxo-komplexet hozva létre. Az oxigén átadása homolitikus, illetve heterolitikus kötésfelhasadással is végbemehet. Ha az oxoanion kötésfelhasadása heterolitikusan történik, vagyis az oxoanion ionos formában marad, mangán(V)-oxo-komplex keletkezik. A keletkező mangán(V)-oxo-porfirin nagy reaktivitásának köszönhetően többek között szénhidrogének oxidálására is alkalmazható. (1)

$$Mn(III)-O-XO_n \rightarrow Mn(V)=O^+ + XO_{n-1}$$
(R1)

Ha azonban az oxigén átadása gyökös mechanizmus szerint játszódik le, akkor mangán(IV)-oxo-porfirin keletkezik.

$$Mn(III)-O-XO_n \rightarrow Mn(IV)=O + XO_{n-1}$$
(R2)

A mangán(IV)-oxo-porfirin, bár epoxid képzésére alkalmas, a szénhidrogének C-H kötésének oxidálására nem képes. A +4-es oxidációfokú mangán-oxo-komplex szobahőmérsékleten termikusan stabil, így képződése a katalitikus reakciók során spektroszkópiásan nyomon követhető ellentétben a mangán(V)-oxo-porfirinnel, mely normál körülmények között hamar reakcióba lép. Azt, hogy az oxoanionok kötésfelhasadása mely mechanizmussal játszódik le, az alábbi tényezők határozzák meg; a kezdeti, gerjesztett állapotú részecskék tulajdonságai, a keletkező semleges vagy kationos porfirinek relatív stabilitása, a gyökös vagy anionos távozó csoport relatív stabilitása és a termékek egymáshoz viszonyított szolvatációs energiája. Watson és csoportja 5,10,15,20-tetrafenil-mangán(III)-porfirin $(Mn(III)TPP^+)$ fotokémiai viselkedését vizsgálták nitrit és nitrátion jelenlétében. A nitrátionnal képzett mangán(III)-porfirin komplex 350 és 420 nm közötti bevilágítás hatására homolitikus kötésfelhasadáson keresztül Mn(IV)-oxo-porfirinné alakult át. Megállapították, hogy bár rövidebb hullámhosszú fény besugárzásakor képződik a Mn(IV)-oxo-porfirin, a Soretilletve Q- sávos gerjesztések hatására azonban nem keletkezik ilyen típusú komplex. Ez összhangban van a korábbi mangán(III)-porfirinekre vonatkozó fotokémiai kutatások eredményeivel, ahol a mangán(III)-komplex csupán a nagy energiájú (ún. N, L, M) sávokon gerjesztve mutatott fotokatalitikus aktivitást. (36) (37) (38)

A Mn(IV)-oxo-porfirin kétféle mechanizmus szerint képződhet. Az első esetben a gerjesztett állapotú Mn(TPP)(ONO₂) komplexből homolitikus β kötésfelhasadáson keresztül közvetlenül képződik nitrogén-dioxid illetve Mn(IV)-oxo-porfirin. A másik esetben először mangán(II)-porfirin és nitrátgyök képződik, majd ezek rekombinációja során a nitrátgyök Mn(IV)-oxo-porfirinné oxidálja a mangán(II)-komplexet.

A kialakult Mn(IV)-oxo-komplex alkalmazásával trifenil-foszfin és sztirol fotokémiai oxidációját vizsgálták, ahol sztirol esetében az oxo-vegyületek keletkezése mellett kisebb mértékben ugyan, de epoxidáció is lejátszódott. A fotokémiai oxidáció során a mangánkomplex +2-es oxidációfokig redukálódott. Feltételezésük szerint, az oldatban nitrátionból származó nitrogén-dioxid +3 oxidációs állapotig oxidálja a mangán(II)-porfirint, így zárva a katalitikus ciklust. (1)

Az utóbbi években a mangán(III)-porfirinek fotokatalitikus aktivitását más enyhe oxidálószerek jelenlétében is vizsgálták. Jung és kutatócsoportja 10-metil-9,10-dihidroakridin (AcrH₂) molekuláris oxigénnel való fotokémiai oxidációját vizsgálta egy elektronküldő, mezo-2,4,6-trimetilfenil-szubsztituenseket valamint egy elektronszívó pentafluorofenil csoportokat tartalmazó mangán(III)-porfirin jelenlétében. A katalitikus ciklust szobahőmérsékleten, oxigén gázzal telített benzonitrilben tanulmányozták, a besugárzások során üveg szűrővel ellátott ($\lambda > 480$ nm) Xe fényforrást alkalmaztak. Az AcrH₂ fotokémiai oxidációja során 10-metil-9(10H)-akridon keletkezett (Acr=O), melynek az elnyelési sávja 402 nm-nél jelenik meg, így keletkezése és a reakció sebessége egyszerűen nyomon követhető. (39)

A katalizátor mangán(III)-porfirin pontos szerepének tisztázására, valamint a mechanizmus egyes részleteinek felderítésére a mangán(III)-komplexek femtoszekundumos tranziens abszorpciós spektrumát rögzítették oxigénnel telített illetve oxigénmentesített benzonitrilben. Ennek során kimutatták, hogy 393 nm-en történő gerjesztés mellett a mangán(III)-porfirin kezdeti gerjesztett ${}^{5}S_{1}$ állapotból egy nagyon gyors spinváltó átmenettel tripkvintett (${}^{5}T_{1}$) állapotba kerül (15) (40) (41) (42), majd innen egy hosszabb élettartamú tripszeptett (${}^{7}T_{1}$) állapotba megy át. (39) A nagyspinszámú, d⁴-es elektronkonfigurációjú mangán(III)-porfirin párosítatlan d elektronjai a porfin gyűrű π elektronjaival csatolnak, így a komplex nem egyszerű szingulett vagy triplett állapotot, hanem a fent leírt kevert állapotokat veheti fel.

Az egyes gerjesztett állapotokhoz tartozó tranziens abszorpciós lecsengések alapján megállapították, hogy míg a ${}^{5}T_{1}$ állapot élettartamát az oxigén jelenléte nem befolyásolta számottevően, a stabilabb ${}^{7}T_{1}$ gerjesztett állapot esetében viszont oxigén jelentlétében kioltást tapasztaltak. (39) Az oxigénnel való kioltási reakció sebessége jelentősen nőtt, amennyiben porfirin gyűrű mezo-szubsztituenseit elektronszívó csoportokra cserélték. További vizsgálatok eredményei alapján arra is fényt derítettek, hogy a mangán(III)-porfirin oxigénes fotokémiai reakciója során nem vagy elhanyagolható mértékben keletkezik szingulett oxigén. (39)

Az AcrH₂ fotokatalitikus oxidációja során tehát a Mn(III)-porfirin a gerjesztését követően ⁵T₁ állapotból gyors spinváltó átmeneten keresztül ⁷T₁ állapot kerül, majd molekuláris oxigénnel fotokémiai reakcióba lép. Ennek során a mangán(III)-porfirin elektront ad át az oxigénnek, mely szuperoxid gyökanionná alakul, miközben a két reaktív részecske [Mn^{IV}P(O₂[•])] komplex formájában együtt marad. Az AcrH₂-szubsztrát ebben a formában ütközik a mangán(IV)-szuperoxo komplexszel, majd két hidrogénátadási lépést és a mangán további oxidálódását (Mn(V)oxo-porfirinné), majd redukálódását követően víz kilépéssel keton származékká (Acr=O) alakul.

A mangán(III)-porfirinek fotokatalitikus hatását molekuláris oxigénnel történő oxidatív reakcióban nem csak homogén rendszerekben vizsgálták. Ahadi és csoportja transz-sztilbének enantioszelektív epoxidációját valósították meg molekuláris oxigénnel grafén-oxid felületére kovalensen kötött mangán(III)-porfirin jelenlétében, látható fény besugárzása mellett. A feltételezett mechanizmus során a mangán(III)-porfirin ebben az esetben is mangán(IV)-szuperoxo komplexszé, majd mangán(IV)-oxo-porfirinná alakul és ebben a formában vesz rész a transz-sztilbén epoxidációjában. (43)

A fotokatalitikus felhasználás mellett a mangán(III)-porfirineket számos homogén és heterogén termikus oxidatív reakcióban is alkalmazták. (44) (45) (46) (47) (48) (49)

Habár a mangán(III)-porfirinek meglehetősen könnyedén redukálhatók termikusan instabil mangán(II)-komplexszé, reduktív katalitikus reakciókban betöltött szerepükről viszonylag kevés tudományos irodalom áll rendelkezésre.

Carnieri és csoportja mangán(III)-tetra(4-piridil)porfirin (Mn(III)TPyP⁺) felhasználásával kétfotonos reduktív katalitikus rendszert kívántak fejleszteni. (37) Oxigénmentes vizes, lúgos közegben (pH = 11) a mangán(III)-porfirint hosszabb ideig világítottak be látható fénnyel, ennek során a mangán(III)-komplex a hidroxidionokkal reagálva megfelelő mangán(II)-porfirinné redukálódott. További vizsgálatok során, a Mn(III)TPyP⁺ fotoredukciós folyamatára nagyon alacsony kvantumhasznosítási tényezőt határoztak meg, mely a vizes oldat pH-jától jelentősen függ. A következő lépésben mangán(III)-porfirin fotokémiai redukcióját hasonló körülmények között (pH = 11) metil-viologén (MV^{2+}) jelenlétében vizsgálták. Ebben az esetben a fotokémiailag redukált Mn(II)TPyP egy következő lépésben ugyancsak besugárzás hatására képes volt elektront átadni a metil-viologénnek. amely így metil-viologén gyökanionná (MV^{+}) alakul.

A mangán(III)-porfirin tehát fotokatalizátorként viselkedik egy olyan folyamatban, ahol a víz protolíziséből származó hidroxidion két lépésben elektront ad át a MV²⁺-nek, az így keletkező MV⁺⁺ gyökkation pedig képes a víz protonját molekuláris hidrogénné redukálni – megfelelő kolloid fémkatalizátor jelenlétében. Ez a kísérleti összeállítás azonban nem alkalmas tényleges fotokémiai vízbontásra, ugyanis az egyes redukciós lépések kvantumhasznosítási tényezője nagyon alacsony. A másik probléma, hogy a Mn(III)TPyP⁺ fotokémiai redukciója vízben, egyéb redukálószer hiányában csak erősen lúgos közegben valósul meg. Ilyen körülmények között viszont a MV⁺⁺ redukciós potenciálja túl alacsony a hidrogénion redukciójához, így az erősen lúgos közeget kívánó Mn(III)TPyP⁺-MV²⁺ rendszer nem alkalmazható a víz oxigénre és hidrogénre történő fotokatalitikus bontására. (37)

Az utóbbi évtizedekben mangán(III)-porfirinek alkalmazásával nem sikerült hatékony fotokémiai vízbontást megvalósítani, azonban elektrokémiai katalitikus vízbontásban, (50) valamint oxigén elektrokémiai redukciójában (51) megfelelő elektrokémiai katalizátornak bizonyultak.

3.6 Mangán(III)-porfirinek alkalmazása élettani folyamatokban

A mangán(III)-porfirinek a fotokémiai és katalitikus vonatkozásai mellett biológiai rendszerekben is jelentős szerepet töltenek be. Többek között jelentős szuperoxid dizmutáz (SOD) enzim-utánzó tulajdonságot mutatnak, melyet számos biológiai és kémiai rendszerben alkalmaztak. (52) (53) (54) (55) (56) A szuperoxid gyökanion és a peroxidok fontos szerepet töltenek be a sejtek különböző élettani folyamataiban, mint például a sejtek közötti kommunikációban, a sejtburjánzásban, a sejtek túlélésében és pusztulásában. (57) (58) A sejtek normális működésének egyik feltétele ezen reaktív részecskék és az őket szabályozó endogén antioxidánsok között fennálló egyensúly. Amennyiben sejten belül a reaktív részecskék valamilyen oknál fogva túlsúlyba kerülnek az antioxidánsokkal szemben, az oxidatív stressz lép fel, amit, ha a szervezet nem tud megfelelően kezelni sejthalálhoz vezethet. A fém-porfirinek számos létfontosságú enzimben fordulnak elő és töltenek be aktív szerepet, mint a hemoglobin, mioglobin, oxigenázok, oxidázok valamint citokróm P450. Mindezek mellett pedig az oxidatív stressz szabályozásában is kiválóan alkalmazhatók. Ez egyrészt fém-porfirin komplexek nagyfokú stabilitásának köszönhető, vagyis a porfirin koordinációs üregében lévő fémion távozik el a ligandumtól a katalitikus redoxi reakció során. Másrészt a porfirin szerkezete különböző szubsztituensek által szinte végtelen féle módon változtatható, így a fém-porfirinek redoxi tulajdonsága, biológiai felszívódása és toxicitása az adott biológiai rendszer sajátságaihoz finomhangolhatók. (59)

A mangán(III)-porfirinek szuperoxid dizmutáz-utánzó képességét Fridovich és csoportja kezdte tanulmányozni az 1990-es évek elején. Két évtizednyi kutatás során a porfirin szubsztituensek változtatásával olyan ligandum környezetet alakítottak ki a mangán(III)ion körül: 1) amely a természetes SOD enzimekhez hasonlóan kinetikailag és termodinamikailag elősegíti a szuperoxid gyökanion dizmutációját; 2) biológiai hasznosulást, felszívódást segíti; 3) a szervezet számára nem vagy lehető legkevésbé mérgező. (60)

A SOD-utánzó képesség azoknak a kationos mangán(III)-porfirinek esetében a legerősebb, ahol a porfirin szubsztituensei a fémion körül nagyon elektronhiányos környezetet hoznak létre. A mangán(III)-porfirin koordinációs ürege így jelentős mértékben képes vonzani és megkötni az olyan elektrondús (nukleofil), reaktív részecskéket, mint a szuperoxid-gyökanion, peroxonitrit, karbonát gyök illetve a hipoklorition. Ezenkívül a nagymértékben megnövelt kationos jelleg segíti a porfirin-komplex felhalmozódását a negatív membránpotenciállal rendelkező mitokondriumban vagy más kulcsfontosságú sejtorganellumokban. (59)

3.7 Azo-színezékek bontása fotokatalitikus folyamatokban

A szerves szennyező anyagok egyik csoportját alkotó szintetikus színezékeket széles körben alkalmazzák az ipar egyes területein, mint például a textilgyártás, a nyomda- vagy a bútoripar. Az évente előállított szerves színezékek 11 %-a azonban a gyártás és a felhasználás során ipari szennyvízbe kerül. (61) Ezen színezékek többsége környezetre

nézve mérgező vagy potenciálisan rákkeltő hatású, ezért eltávolításuk az ipari szennyvízből meglehetősen nagy környezetvédelmi problémát jelent. (62)

A festékanyagok eltávolítására többféle módszert is kidolgoztak, mint pl. biológiai bontás, koaguláció, adszorpció, membránszűrés. (63) (64) (65) (66) Ezek közül az oxidatív folyamatok alkalmazása (advanced oxidation processes) bizonyult a legígéretesebbnek, mivel ezen eljárások képesek a talajban és vízben lévő szerves szennyezők majdnem teljes mértékű lebontására; a keletkezett bomlástermékek pedig már nem ártalmasak a környezetre. (67) (68) (69) (70) (71) (72) Ezen oxidációs folyamatok a következők lehetnek:

- UV vagy vákuum UV fotolízis
- hidrogén-peroxid és UV, Fenton reagens: hidrogén-peroxid, Fe²⁺/Fe³⁺ UV
- Ózonolízis
- Fotokatalízis

A felsorolt eljárások közül a fotokatalitikus oxidatív eljárások a többi módszernél jóval hatékonyabbnak bizonyultak, a továbbiakban a szerves színezékek fotokatalitikus bontásával fogok bővebben foglalkozni. A festékanyagok fotokatalitikus oxidatív bontására jellemzően hatékony és nem túl költséges félvezető katalizátorokat alkalmaznak, melyek a színezékanyagok lebontása után a reakcióelegyből egyszerűen eltávolíthatók.



3. ábra Félvezetők fotoindukált katalitikus reakcióinak sematikus ábrázolása. (73)

A félvezető katalizátorok vegyértéksávjáról a rájuk jellemző tiltott sáv energiájának megfelelő besugárzás hatására egy elektron kerül át vezetési sávba (e⁻cb), így a félvezető

vegyértéksávján egy pozitív töltésű lyuk (h^+_{vb}) keletkezik (**3. ábra**). A keletkezett elektron-lyuk pár ezután a félvezető felületére vándorolhat és amennyiben ez a töltésszeparáció megmarad, a katalizátor felületén különböző redoxi reakciókban közvetlenül, vagy az általuk generált aktív részecskék által közvetve reagálhatnak a jelenlévő azo-festékanyaggal. A fotoindukált elektronok közvetlenül redukálhatják a félvezető felületére adszorbeálódott színezéket, vagy szuperoxid gyökaniont generálhatnak a felületükön lévő molekuláris oxigénből. A fotoindukált lyukak egyrészt közvetlenül oxidálhatják az adszorbeált szerves molekulát, másrészt a félvezető felületén megkötődött hidroxidionból vagy a vízből hidroxilgyököket képezhetnek. Az így keletkezett hidroxilgyökök olyan erős oxidálószerek, hogy hatásukra az azo-színezékek többsége teljes mineralizációt szenved. (74)

A szerves színezékek fotokémiai degradációjának katalíziséhez többféle félvezető (TiO₂, V₂O₅, ZnO, SnO₂ WO₃ és CdS) valamint ezek módosított formáinak alkalmasságát tesztelték. (75) (76) (77) (78) (79) (80) A felsoroltak közül a titán-dioxid használata terjedt el legjobban, (81) (82) (83) (74) mivel fotokémiai reakció során stabil marad, olcsó és megfelelő mértékben abszorbeál az ibolyántúli tartományban. Fotokatalitikus aktivitása annak is köszönhető, hogy a fényelnyelést követően a keletkezett töltéshordozó részecskék szeparációja elég hosszú ideig fennáll ahhoz, hogy a félvezető felületén megkötődött szubsztráttal a reakció lejátszódhasson.

Az azo-vegyületek fotokémiai bomlásának mechanizmusát a vegyületcsalád számos tagjánál vizsgálták. (84) (85) (86) (87) Az azo-színezékek jellemzően egy vagy több N=N kettőskötést tartalmaznak, melyek többnyire aromás csoportokat kapcsolnak össze. Az azo-vegyületek színét ez az azo-kötés, illetve a hozzájuk kapcsolódó kromofór és auxokróm csoportok határozzák meg. Ezt a meglehetősen aktív azo-kötést a félvezető felületén besugárzás hatására létrejött pozitív töltésű lyukak vagy a vízből generált hidroxilgyökök oxidálhatják, illetve a félvezető felületén lévő fotóindukált elektronok redukálhatják. A N=N kettős-kötések felhasadásának következményeként a festékanyag oldata elszíntelenedik. A továbbiakban vizsgáljunk meg egy konkrét példát az egyszeres azo-kötést tartalmazó mono-azo színezékek fotodegradációs folyamataira.

A mono-azo vegyületek közül a nátrium-4-[(2-hidroxi-1-naftil)azo]benzoszulfonsav (Acid orange, AO 7) fotokatalitikus bomlási folyamatait vizsgálták teljeskörűen, különféle kísérleti körülmények mellett. Az AO 7 színezék degradációjának
lépéseit, közti- és melléktermékeit teljes mértékben felderítették és leírták. (88) (89) (85) (90) (91) Mivel ezen színezék bomlási mechanizmusa, illetve bomlástermékei jól ismertek, modellvegyületként számos fotokatalizátor tesztelése során alkalmazták. (74)

Az AO7 oxidatív degradációjának elsődleges termékeként benzolszulfonsav és naftokinon keletkezik. Titán-dioxid jelenlétében és napfény alkalmazása mellett az AO7 teljes bomlási folyamata során összesen huszonkétféle köztiterméket azonosítottak. (88) Többek között detektáltak 2-naftolt, 2-hidroxi-1,4-naftokinont, illetve kisebb aromás vegyületeket, mint ftálsav, ftálimid, valamint olyan alifás dikarbonsavakat, mint fumársav, borostyánkősav, maleinsav. Az oxidációs eljárás végén egyszerű szerves savak (oxálsav, hangyasav, ecetsav) keletkeznek, melyekből víz és szén-dioxid szabadul fel. A nitrogéntartalmú szerves vegyületekből ammóniumion és nitrátion keletkezik, míg benzoszulfonsavból szulfátion származik. A fotokatalitikus folyamat végeredménye tehát a színezék teljes mineralizációja. Ezen termékek keletkezésére utal az is, hogy az eljárás során csökken a reakcióelegy pH-ja és nő a vezetőképessége. (73)

4 Kísérleti rész

4.1 A kísérletek során felhasznált anyagok, oldatok

Tudományos kísérleteim során az alábbi nagytisztaságú anyagokat használtam fel:

- Szabadbázisú 5,10,15,20-tetrakisz(1-hexilpiridínium-4-il)-porfirin valamint 5,10,15,20-tetrakisz(1-dodecilpiridínuium-4-il)-porfirin bromid-sója (Ivan Habuš professor és Katarina Vazdar főmunkatárs szintetizálta a Ruðer Bošković Intézetben az irodalomban közölt leírás (92) alapján.)
- Szabadbázisú 5,10,15,20-tetrakisz(1-metilpiridínium-4-il)-porfirin tozilát-sója és mangán(III) 5,10,15,20-tetrakisz(1-metilpiridínium-4-il)-porfirin klorid-sója (Frontier Scientific)
- Mangán(II)-szulfát (Sigma-Aldrich) 5,25×10⁻³ M-os vizes oldata
- A fotoredukciós kísérletekhez: trietanol-amin (TEOA) 0,03 M-os oldata, metilviologén 0,03 M-os oldata, cetil-trimetil-ammónium-bromid 0,07 M-os valamint nátrium-lauril-szulfát 0,18 M-os oxigénmentesített vizes oldata és nátriumborát/kénsav puffer pH = 8,3 oldata
- A fotooxidatív színezék bontási vizsgálataihoz: 4-(2-piridilazo)-rezorcinol (Sigma-Aldrich), hidrogén-peroxid spektroszkópiai tisztaságú 30,3 %-os oldata (Sigma-Aldrich)
- Fluoreszcencia és abszorpciós színképi vizsgálatokhoz: acetonitril, metanol, aceton, etanol (spektroszkópiai tisztaság, Reanal és Sigma-Aldrich)
- Borát pufferhez felhasznált anyagok: Na₂B₄O₇ 10 H₂O sója (Sigma-Aldrich),
 96%-os analitikai tisztaságú kénsav (Sigma-Aldrich).

A vízben végzett kísérleteim során kétszer desztillált Millipore Milli-Q rendszerrel tisztított vizet alkalmaztam. A borát pufferoldat készítése során Na₂B₄O₇ • 10 H₂O sójából 100 cm³ 0,05 M-os oldatot készítettem, amihez annyi 0,05 M-os kénsavoldatot adagoltam pH üvegelektród mellett, amíg az oldat pH-ja 8,3 nem lett.

Mivel fotoredukciós kísérleteim, valamint fluoreszcencia-színkép vizsgálataim során oxigén jelenléte jelentős zavaró hibát okozhatott volna, minden egyes vizsgált reakcióelegyet 99,999%-os tisztaságú argon gázzal oxigénmentesítettem. A redukciós fotokatalitikus vizsgálatok reakcióelegyeiben a pH és az ionerősség állandó értéken tartásához pH = 8,3 borát puffert használtam (3 ml reakcióelegyből 1 ml borát puffer).

Fotooxidatív bontási kísérleteim során a katalizátor porfirinek szilárd hordozójaként Magyarországról (Szegi) származó delaminált kaolinitet használtam. A szegi kaolinit nanostruktúrák preparálása az irodalomban közölt csereinterkalációs eljárás alapján történt. (93) (94) (95)

4.2 A Mn(III)THXPyP⁵⁺ és Mn(III)TDPyP⁵⁺ katalizátorok előállítása

A felületaktív Mn(III)THXPyP⁵⁺ és Mn(III)TDPyP⁵⁺ szintézisét a következő leírás alapján végeztem. A szabadbázisú H₂THXPyP⁴⁺ vizes valamint a H₂TDPyP⁴⁺ vizesetanolos (1:1) 3×10⁻⁴ M koncentrációjú oldatához a porfirinekhez viszonyított ötszörös mennyiségű mangán(II)-szulfát oldatát adtam. Az így összeállított reakcióelegyeket 65-70°C-on három napig refluxáltattam. A mangán(III)-porfirin komplexek képződését spektrofotometriásan követtem.

4.3 Porfirin-vegyületek rögzítése szegi kaolinit szilárd hordozó felületén

200 mg exfoliált szegi kaolinithez megfelelő mennyiségű (lásd: **Függelék F1. táblázat**) szabadbázisú és mangán(III)-porfirin vizes vagy etanolos oldatát adtam, majd 2 óra kevertetés után a kapott szuszpenziót kétszer öt percig 5000 rpm fordulatszámon centrifugáltattam. Az oldat tisztájából 0,45 μm-es fecskendő szűrővel mintát vettem, majd a maradék oldatot dekantáltam. A nedves pormintákat ezután szárítószekrényben 65 °C-on addig szárítottam, amíg tömegük állandó nem lett.

A kaolinit felületére kötődött porfirin mennyiségének meghatározásához a porfirinoldatokból rögzítés előtt, illetve rögzítés után mintát vettem, majd az oldatok tényleges porfirin-koncentrációját a megfelelő Q-sávokon mért abszorbanciából számítottam. A szegi kaolinitre rögzített porfirin mennyiségét a rögzítés előtt és a rögzítés után mért porfirin mennyiségek különbségéből határoztam meg.

4.4 A kísérletek során alkalmazott műszerek

Munkám során az elnyelési színképek felvételéhez Specord S600-as egyfényutas, diódasoros spektrofotométert alkalmaztam szobahőmérsékleten. A kisugárzási színképeket Horiba Jobin Yvon Fluoromax-4 spektrofluoriméterrel mértem. A színképek adatrögzítését és feldolgozását a fluoriméterhez kapcsolt személyi számítógépen, a fluoriméter gyártója által az Origin programba beépített modul (FluoroEssence v3) segítségével végeztem. Ugyanezt a műszert alkalmaztam a fluoreszcenciás élettartamok meghatározására egyfoton számlálással működő kiegészítő adatgyűjtő egység (TCS-PC rendszerű Fluorohub Single Photon Counting Controller) és megfelelő hullámhosszú (450 nm, 393 nm) nano-LED fényforrás felhasználásával. A mérési adatok on-line gyűjtése DataStation v 2.6, míg feldolgozása DAS6 v6.4 (Fluorescence decay analysis) programokkal történt.

A FT-infravörös spektroszkópiai mérésekhez szükséges mintaelőkészítést az alábbi módon végeztem: A vizsgálni kívánt oldatból kis mennyiséget (5-10 µl) előzetesen megtisztított alumínium lapokra cseppentettem, majd a mintát tartalmazó alumínium lapokat 50°C-on a szárítószekrényben addig szárítottam, amíg az oldószer a mintából teljesen elpárolgott. A FT-IR spektrumok rögzítését egy Bruker platina ATR feltéttel ellátott Bruker Vertex 70 infravörös spektrométerrel végeztük. Az infravörös spektrumok felvételét DTGS detektorral, szobahőmérsékleten, 2 cm⁻¹ -es felbontás mellett végeztem. Egy spektrum 1024 felvétel átlagából készült. A Raman spektrumok rögzítéséhez Bruker SENTERRA Raman mikroszkópot használtam. A Raman mikroszkóphoz egy 10 mW maximális teljesítményű, zöld (532 nm), félvezető lézer gerjesztő fényforrás, illetve egy 20 x-os objektív tartozott. Egy Raman spektrum 20 felvétel átlagából készült, melyekhez termoelemmel hűtött CCD kamerát alkalmaztam. A spektrumok 4 cm⁻¹-es felbontással készültek, a felvételekhez szükséges integrációs idő átlagosan 30 s volt.

A nagynyomású folyadék kromatográfiás mérések előtt a vizsgált mintákat 0,2 μm pórusátmérőjű Millex-GV típusú fecskendőszűrővel tisztítottam. A minták kromatográfiás analízisét Agilent 1290 Infinity típusú HPLC-DAD készüléken végeztem. A minták elválasztása 3x100mm geometriájú Waters Cortecs 2.7 um C18 típusú fordított fázisú kromatográfiás oszlopon történt.

4.5 A vizsgálatok során alkalmazott bevilágító berendezések

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

Későbbi fotoredukciós kísérleteim során a monokromatikus fényforrás intenzitása lecsökkent és a kis fényáramsűrűség miatt a fotokémiai reakcióim nem játszódtak le, így áttértem 465 nm-es intenzitásmaximummal rendelkező LED lámpa alkalmazására. A LED fényforrás intenzitáseloszlása a **Függelék** részben található (**F1. ábra**).

5 Eredmények

5.1 Mangán(III)-porfirinek abszorpciós színképének vizsgálata

5.1.1 Mangán(III)-porfirinek elnyelési színképének jellemzése

Munkám során a korábban vizsgált vízoldható Mn(III)TMPyP⁵⁺ elnyelési színképét hasonlítottam össze a felületaktív Mn(III)THXPyP⁵⁺ és Mn(III)TDPyP⁵⁺ komplexek abszorpciós spektrumával. A **4. ábra** alapján megállapítható, hogy az alkil-piridínium mezo-szubsztituensek alkil-láncának növelése nem befolyásolja számottevő mértékben az elnyelési sávok helyét, azonban jelentősen változtatja az elnyelés mértékét. A **4. ábrán** látható spektrumokat a más jellegű vagy más töltésű mangán(III)-porfirinek abszorpciós színképeivel (**Függelék: F2. ábra**) összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy a mezo-szubsztituens változtatása ebben az esetben sem befolyásolja számottevő mértékben az abszorpciós sávok helyét. Ezt azt sugallja, hogy az elnyelési spektrum kialakulásáért felelős átmenetek inkább a mangán(III)-komplexek centrumához köthetők.



4. ábra Mn(III)TMPyP⁵⁺, Mn(III)THXPyP⁵⁺ és Mn(III)TDPyP⁵⁺abszorpciós színképe víz oldószerben (c = 10⁻⁵ M),

A vizsgált mangán(III)-porfirinek a korábban tárgyalt d-típusú hiperporfirinek jellegzetes spektrális tulajdonságait mutatják. A szokásos Soret- (463 nm) és Q-sávok (560, 594, 667 nm) mellett a nagyobb energiájú tartományban (331, 378, 399 és 419 nm) és a közeli infravörös tartományban (770 nm) új sávok jelennek meg. Ezen sávok helyzete különböző polaritású oldószerek változtatására sem változik jelentős mértékben (**Függelék F3. ábra**), mely arra utal, hogy a közvetlen szolvatációs környezet változtatása nem befolyásolja jelentős mértékben a mangán(III)-porfirin orbitáljainak energiaszintjeit.

A mangán(III)-porfirinek abszorpciós színképe jelentős mértékben eltér a normál típusú porfirinek spektrumától. Ennek lehetséges oka a mangán(III)-komplex fémion és a ligandum orbitáljai közötti erős keveredés és ennek következményeként létrejövő LMCT átmenetek – ezt az irodalomban kristálytér elmélet segítségével igyekeztek minél részletesebben leírni. (6) (14) A következő szakaszban TD-DFT (időfüggő sűrűség funkcionál elméleti) számítások eredményeit felhasználva értelmezem a mangán(III)-porfirinek elektronszerkezetét és elnyelési színképét.

5.1.2 Mangán(III)-porfirinek elnyelési színképének értelmezése időfüggő DFT számítások eredményei alapján

A TD-DFT számítások során a mezo-szubsztituens nélküli Mn(III)P⁺ és a Mn(III)TMPyP⁵⁺ alapállapotú geometria optimálásával, valamint frekvencia analízis segítségével megbizonyosodunk róla, hogy a komplexek tényleges energia minimumon vannak (stabil konformerek) a potenciális energia felületen. Az elméleti számítások során O3LYP funkcionált, illetve LANL2DZ bázis készletet alkalmaztunk. Az O3LYP funkcionált specifikusan átmenetifém-komplexek elektronátmenteire optimalizálták. (96) (97) A kvantumkémiai számításokhoz az ORCA-4.1.2. programcsomagot használtuk. (98) (99) A dolgozatban bemutatott kvantumkémiai számítások futtatásában Dr. Szabó Péter és Dr. Lendvay György nyújtott segítséget. Ezen sűrűség funkcionál elméleti számításokból kapott adatsorok analízisét (spektrumok és orbitálok analízise) sajátkezűleg végeztem el.

A két komplex optimalizált térszerkezete között kis különbség volt tapasztalható (5. ábra). Míg a Mn(III)P⁺ esetében a sík szerkezetű porfirin koordinációs üregében mangán(III)ion pontosan gyűrű a síkjában helyezkedik el, a Mn(III)TMPyP⁵⁺ esetében a mezo-szubsztituensek a porfirinváz kismértékű nyerges torzulását idézik elő. A

Mn(III)P⁺ alapállapotban D_{4h} szimmetriával és kvintett spinmultiplicitással jellemezhető. A koordinációs üreg mérete mindkét esetben 3.973 Å, ami a gyűrűben lévő N-N távolságnak felel meg.



5. ábra A Mn(III)P⁺ és Mn(III)TMPyP⁵⁺ DFT számítások során kapott optimalizált szerkezete.

A 2. táblázatban összegeztem a Mn(III)P⁺ és Mn(III)TMPyP⁵⁺ szerkezetekre vonatkozó számítások során kapott elnyelési sávok maximumait, melyet összehasonlítottam a Mn(III)TMPyP⁵⁺, Mn(III)THXPyP⁵⁺ és Mn(III)TDPyP⁵⁺ kísérleti elnyelési spektrumainak adataival. A kísérleti abszorpciós csúcsok helyei jó egyezést mutatnak az elméleti abszorpciós maximumokkal, ennél fogva az elektronszerkezeti számítások eredményei jól alkalmazhatók a kísérleti színképek részletes értelmezésére.

A mért és számolt elnyelési sávok maximumai jó egyezést mutatnak a nagyobb energiájú és a Soret-sávok esetében, ahol csupán néhány nm eltérés volt tapasztalható. Itt érdemes megjegyezni, hogy bár a Mn(III)P⁺ Soret-sávja 478 nm-nél található, 460 nm-nél egy zérushoz közeli oszcillátorerősségű sáv is megjelenik, mely szintén közel van a kísérleti adatokhoz. A Mn(III)P⁺ legelső Q-sávjai (523 nm, 533 nm*) a megfelelő kísérleti sávokhoz képest kisebb hullámhosszaknál jelentkeznek, míg az 587 nm-es sáv esetében a számított és a kísérleti Q-sávok energia értékei jó egyezést mutatnak. Az 533 és 735 nm-es sávok mezo-szubsztituens nélküli mangán(III)-komplex elméleti oszcillátorerőssége szimmetria okok miatt nulla, ellentétben a Mn(III)TMPyP⁵⁺ esetében

a számítás során kapott, 534 nm-nél és 703 nm-nél található csúcsok jelentősebb oszcillátorerősségével.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Elméleti											
$\frac{(O3LYP)}{Mn(III)P^+}$	324	354	364	392	420	460.478	489	523.533#	587	735#	766
Mn(III)TMPvP ⁵⁺	322	349	374	391	428	470	491	534	599	703	793
Mn(III)P+•2 H.O	222	252	202	412	120	168	500	556	575#	644	740
$\frac{1}{10000000000000000000000000000000000$	325	246	202	412	410	400	309	530	590	044	/40
Sol[Min(III)P ⁺]	326	346	363	396	420	459,478	494	520	389	-	-
Sol[Mn(III)P $^+$ •2H ₂ O]	323	353	381	413	416	463	512	556	576#	635	747
Kísérleti		-	-	-	-		-				
Mn(III)TMPyP ⁵⁺	331	356	378	399	419	463	500	560	594	677	770
Mn(III)THXPyP ⁵⁺	331	357	379	400	417	463	502	561	593	678	769
Mn(III)TDPyP ⁵⁺	332	358	378	399	416	463	499	563	592	676	768

2. táblázat Mangán(III)-porfirinek kísérleti és számított abszorpciós sávjainak összehasonlítása. A táblázatban az abszorpciós sávok maximumához tartozó hullámhosszt nm-ben tüntettem fel. A (#) - tel jelölt értékek esetében az adott elnyelési sávhoz tartozó átmenet oszcillátorerőssége zérus.

A mezo-szubsztituensek jelenlétének köszönhetően a Mn(III)TMPyP⁵⁺-nál szimmetria torzulás lép fel (**5. ábra**), így az 534 és a 703 nm-es sávokhoz tartozó átmenetek megengedettekké válnak, oszcillátorerősségük pedig szignifikánsan nő a Mn(III)P⁺ megfelelő átmeneteihez képest. Általánosan megfigyelhető, hogy a két modell vegyület közül a Mn(III)TMPyP⁵⁺ sávjainak oszcillátorerőssége nagyobb.

A Mn(III)P⁺ és Mn(III)TMPyP⁵⁺ számolt elnyelési sávok energiái között a két legkisebb energiájú sávot leszámítva nincs jelentős különbség (**2. táblázat**). A Mn(III)TMPyP⁵⁺ degenerált (e_g) orbitáljaiban a D_{4h} szimmetriától való csekély mértékű eltérés legfeljebb 0,2 nm-nyi energiafelhasadást okoz. Ezenfelül a két modell vegyület elektronátmeneteiben résztvevő molekulaorbitálok típusai is közelítőleg azonosak.

Ennek tükrében célszerű a mangán(III)-porfirinek elektronszerkezetét és elektronátmeneteit a nagyobb szimmetriájú, de elektronszerkezetében nagyon hasonló Mn(III)P⁺ számítási eredményein keresztül értelmezni. Mivel a korábban tárgyalt modell is a vákuumban lévő Mn(III)P⁺ -re vonatkozik, ezért ezt a típusú komplexet érdemes részleteiben elemezni a régi (Boucher-féle) modell eredményével való összehasonlításhoz.

A **6. ábra** segítségével részeletesen értelmezhetők a Mn(III)P⁺ molekulaorbitáljai és abszorpciós sávjaihoz tartozó megengedett elektronátmenetei. Ezen adatok segítségével a Boucher által korábban leírt hét sáv helyett tizenkét kísérleti elnyelési sáv pontos leírását tudjuk elvégezni. **A 6. és 7. ábrán** az α és β jelölések az elektronok spinjére utalnak (α : +1/2 (fel), β : -1/2 (le)). A Mn(III)P⁺ elektrongerjesztéseiben résztvevő molekulaorbitálok térbeli ábrázolása a Függelék **F4. ábrán** látható.

Az abszorpciós spektrumért felelős gerjesztések többsége a porfirin gyűrű *alfa* és *mezo* szénatomjainak a_{1u} és a_{2u} típusú p_z orbitáljáról indul (**6. ábra**). A 478 nm-nél található Soret-sáv különböző típusú és ligandumról a fémre történő töltésátviteli átmenetek (LMCT) keverékéből ered. A résztvevő átmenetek közül az a $b_{2u} \rightarrow e_g(d_{xz}, d_{yz})$ típusú szerepel nagyobb járulékkal, ahol az $e_g(d_{xz}, d_{yz})$ orbitált jelentős részben a mangán d_{xz} , d_{yz} orbitáljai határozzák meg az *alfa* helyzetű szén orbitáljain kívül. A másik típusú LMCT gerjesztés egy nagyobb energiájú $e_g(d_{xz}, d_{yz})$ orbitálra történik, melynél a mangán d_{xz} , d_{yz} orbitálok mellett a porfirin atomi orbitáljai szerepelnek jóval nagyobb járulékkal. (**6. ábra**). Ahogy az korábban említésre került, a mangán(III)-porfirin Soret-sávjának szokásos tartományában, 460 nm-nél is megjelenik egy nullához közeli oszcillátorerősségű elnyelési csúcs. Ez a sáv nagyobb részt a_{1u} , $a_{2u} \rightarrow e_g(d_{xz}, d_{yz})$ LMCT átmenetből származik, ahol az $e_g(d_{xz}, d_{yz})$ az előbb leírt nagyobb energiájú orbitál. Emellett a sávhoz kisebb mértékben ligandumon belüli a_{1u} , $a_{2u} \rightarrow e_g(\pi^*)$ is ad járulékot.



6. ábra A Mn(III)P⁺ elnyelési sávjaiért felelős elektronátmenetek, illetve a gerjesztésekben résztvevő molekulaorbitálok. A nyíl vastagsága jelzi az adott átmenet hozzájárulásának mértékét az elnyelési sávhoz.

A nagyobb energiájú sávok (364, 345 és 324 nm) főként L-L átmenetekből származnak, ahol a gerjesztés során az elektron többségében a tiszta ligandum $e_g(\pi^*)$ orbitálra, emellett pedig a nagyobb energiájú, degenerált $e_g (d_{xz}, d_{yz})$ mangán orbitálra kerül. A 392 nm-es csúcs az a_{2u} típusú nitrogén és β szén keverékéből álló orbitál és az a_{1g} szimmetriájú d_{z2} mangán orbitál közötti tiszta átmenet eredménye **(6. ábra /A)**. A szomszédos sáv 420 nmnél többnyire egy $a_{2u} \rightarrow e_g(d_{xz}, d_{yz})$ átmenetből származik, ahol az e_g orbitálhoz a mangán d_{xz}, d_{yz} orbitálok adnak jelentős hozzájárulást.

A kisebb energiájú tartományban lévő abszorpciós sávok (489, 523, 533, 587, 735, és 766 nm) többségében szintén **(6. ábra /B)** ligandumról a fémre történő gerjesztésekből származnak. Az 523 nm-es és a 587 nm-es sávok kialakulásában emellett részben $a_{1u}(p_z)$, $a_{2u}(p_z) \rightarrow e_g(\pi^*)$ típusú ligandumon belüli átmenetek is szerepet játszanak. A 489 nm-es és 533 nm-es csúcsok eredetének vizsgálatakor az eddigiektől jelentősen eltérő típusú átmenetek találhatók. Mindkét sáv esetében a gerjesztés kizárólag egy b_{1g} szimmetriájú mangán-nitrogén keverék orbitálra érkezik, melyben a mangán ezúttal a d_{x2-y2} , a nitrogén pedig p_z helyett a p_x és p_y orbitáljával vesz részt. Az átmenetekben eddig résztvevő betöltetlen orbitálok közül ebben az egy esetben nincs z irányú kiterjedése az orbitálnak. Az 533 nm-es sáv ezenkívül abban is különleges, hogy a hozzá tartozó átmenetek az eddigiekkel ellentétben a porfirin egyik $e_g(\pi)$ orbitáljáról indulnak.

A Q-sávoknál kisebb energiájú 735 nm-nél és 766 nm-nél megjelenő csúcsok az $a_{1u} \rightarrow a_{1g}$ és $a_{2u} \rightarrow a_{1g}$ típusú tiszta átmenetekből származnak, ahol a gerjesztés mindkét esetben a mangánion d_{z2} orbitáljára történik. Érdemes megemlíteni, hogy a Mn(III)P⁺ elnyelés sávjainak vizsgálata során nem figyeltem meg a mangán d_{xy} orbitáljára történő gerjesztést, annak ellenére, hogy a hozzá tartozó b_{2g} szimmetriájú β-88-as orbitál energetikailag elérhető, valamint a szimmetria viszonyok alapján sem lenne tiltott az átmenet.



7. ábra A Mn(III)P⁺·2H₂O és a Mn(III)P⁺ optikai átmeneteiben résztvevő molekulaorbitálok atomi összetétele. Mindkét esetben a jobboldali panel az α (felfele álló spin) elektronokhoz, a baloldali panel a β (lefele álló spin) elektronokhoz tartozik. A legmagasabb betöltött és a legalacsonyabb betöltetlen orbitálokat vörös szaggatott vonal választja el.

5.1.3 Időfüggő DFT számítások eredményeinek összehasonlítása a Boucher-féle modellel

A következő részben az időfüggő sűrűség-funkcionál módszerrel kapott eredményeket fogom összehasonlítani Boucher ligandum-tér elméleti számításaival. A két különböző módszer segítségével kapott elnyelési sávok hullámhosszát és a hozzájuk tartozó elektronátmeneteket a **3. táblázatban** foglaltam össze. Mivel Boucher számításai egy axiális ligandum nélküli, planáris D_{4h} szimmetriájú porfirinre vonatkoznak, az összehasonlítást az axiális ligandum nélküli, hasonló tulajdonságokkal rendelkező Mn(III)P⁺ eredményein keresztül fogom tárgyalni.

Boucher kezdetleges modellje alapján kapott eredményeit összehasonlítva a modern számítások eredményeivel megállapítható, hogy a régi és az új modell rendszerből kapott orbitálok és elektronátmenetek bizonyos elemeiben egymással jó egyezést mutatnak. A gerjesztések Boucher számításai és az általunk számított modell szerint is többnyire az a_{1u} , a_{2u} valamint ritkább esetben a b_{2u} és egy alacsonyabb energiaszintű a_{2u} szimmetriájú (jelölése: a'_{2u}) tisztán a ligandumhoz tartozó orbitálokról indulnak, bár az újabb módszer eredményei szerint egy esetben a ligandum egyik eg pályájáról is indulhat gerjesztés (**6. ábra**: 533 nm). Boucher ligandum-tér elméleti számításai az átmenetekben szerepet játszó betöltetlen orbitálok közül egy tiszta ligandumhoz tartozó eg, a mangán d_{xz} és d_{yz} pályáit tartalmazó eg és az a_{1g} szimmetriájú mangán d_{z2} orbitálok részvételét is megjósolták.

Az időfüggő DFT számításokból kapott eredmények alapján a korábbiakhoz képest több elnyelési sáv részletesebb leírására nyílt lehetőség. A korábbi modellből kapott mangán ($a_{1g}[M(d_{z^2})]$, $e_g[M(d_{xz}, d_{xz})]$) és ligandum ($e_g[L]$) orbitálok mellett további mangán járulékot tartalmazó orbitálra (e_g '[L, $M(d_{xz}, d_{xz})]$, $b_{g1}[L,M(d_{x^2-y^2})]$) is történik gerjesztés, valamint az átmenetekben a mangán eddig leírt d orbitáljain kívül $d_{x^2-y^2}$ orbitálja is részt vesz. Ezenkívül az orbitálok energia-sorrendje is jelentősen eltér a korábbi leírásoktól. Boucher modelljével összehasonlítva a DFT modell szerint csak az $a_{1g}(d_{z2})$ és a $b_{2g}(d_{xy})$ szimmetriájú orbitálok számítanak alapvetően tiszta mangán orbitálnak, a többi eset inkább fém-ligandum kevert orbitálnak tekinthető. Az új számítási eredmények segítségével tehát részletesebb képet kaphattam a többi orbitál pontos összetételéről is. Az egyes sávokhoz tartozó elektronátmeneteket vizsgálva megállapítható, hogy a régi és a modern számítások eredményei általában jelentősen eltérnek. Az időfüggő DFT számítások segítségével több olyan elnyelési sáv részletes elemzésére is lehetőség nyílt, melyeket Boucher korábban egyáltalán nem tárgyalt. A következő részben az egyes elnyelési sávokat alkotó átmenetek tulajdonságait fogom összevetni a Boucher-modell megfelelő sávjaival.

Boucher modellje alapján a 476 nm-nél található Soret-sáv (a Boucher szerinti V. sáv) összetételét két LMCT átmenet keveréke határozza meg. A gerjesztések a b_{2u} és a'_{2u} orbitálokról ugyanarra a tiszta e_g mangán orbitálra történnek. A DFT számítások szerint viszont a 478 nm-es Soret-sáv két különböző mangán-tartalmú keverék e_g orbitálra menő gerjesztésből származik, melyek részletesebb jellemzése az előző fejezetben olvasható.

Az előző fejezetben tárgyalt kisebb energiájú, szomszédos 489 nm-es gyenge sávot Boucher nem tárgyalta. Az általa használt oldószerekben valószínűleg ez a kis oszcillátorerősségű elnyelési sáv nem volt jól érzékelhető.

A régi modellben 562 nm-nél megjelenő (Boucher szerinti IV.) csúcs az $a_{1u} \rightarrow e_g(\pi^*)$ és $a_{2u} \rightarrow e_g(\pi^*)$ típusú ligandumon belüli átmenetek járulékaiból épül fel. Ezzel szemben a TD-DFT módszerrel jósolt 523 nm-es abszorpciós sávhoz a két ugyanolyan típusú ligandumon belüli átmeneteken kívül három különböző LMCT gerjesztés is ad járulékot.

Boucher modell	Boucher modell	TD-DFT	TD-DFT (O3LYP)		
szerinti sávok	elektron átmenetei	sávok	elektron átmenetei		
I.	$a_{2u}[L] \rightarrow e_g[M(d_{xz}, d_{xz})]$	766 nm	$a_{2u}[L] \rightarrow a_{1g}[M(d_{z^2})]$		
800 nm	$a_{1u}[L] \rightarrow e_g[M(d_{xz}, d_{xz})]$				
II.	$a_{2u}[L] \rightarrow a_{1g}[M(d_{z^2})]$	735 nm*	$a_{1u}[L] \rightarrow a_{1g}[M(d_{z^2})]$		
684 nm					
III.	$a_{2u}[L] \rightarrow e_g[M(d_{xz}, d_{xz})]$	587 nm	$a_{1u}[L] \rightarrow e_g[L]$		
595 nm	$a_{1u}[L] \rightarrow e_g[M(d_{xz}, d_{xz})]$		$a_{2u}[L] \rightarrow e_g[L]$		
			$a_{2u}[L] \rightarrow e_g'[L, M(d_{xz}, d_{xz})]$		
IV.	$a_{2u}[L] \rightarrow e_g[L]$	523 nm	$a_{1u}[L] \rightarrow e_g[L]$		
562 nm	$a_{1u}[L] \rightarrow e_g[L]$		$a_{2u}[L] \rightarrow e_g[L]$		
			$b_{2u}[L] \rightarrow e_g[L, M(d_{xz}, d_{xz})]$		
			$a_{1u}[L] \rightarrow e_g'[L, M(d_{xz}, d_{xz})]$		
			$a_{2u}[L] \rightarrow e_g'[L, M(d_{xz}, d_{xz})]$		
-	-	489 nm	$b_{2u}[L] \rightarrow b_{g1}[L,M(d_{x^2-y^2})]$		
V.	$b_{2u}[L] \rightarrow e_g[M(d_{xz}, d_{xz})]$	478 nm	$b_{2u}[L] \rightarrow e_g[L, M(d_{xz}, d_{xz})]$		
476 nm	$a'_{2u}[L] \rightarrow e_g[M(d_{xz}, d_{xz})]$		$a_{1u}[L] \rightarrow e_g'[L, M(d_{xz}, d_{xz})]$		
-	_	460 nm	$a_{1u}[L] \rightarrow e_g[L]$		
			$a_{2u}[L] \rightarrow e_g[L]$		
			$a_{1u}[L] \rightarrow e_g'[L, M(d_{xz}, d_{xz})]$		
			$a_{2u}[L] \rightarrow e_g'[L, M(d_{xz}, d_{xz})]$		
-	-	420 nm	$a'_{2u}[L] \rightarrow e_g[L, M(d_{xz}, d_{xz})]$		
			$a_{2u}[L] \rightarrow e_g'[L, M(d_{xz}, d_{xz})]$		
Va.	$a'_{2u}[L] \rightarrow a_{1g}[M(d_{z^2})]$	392 nm	$a'_{2u}[L] \rightarrow a_{1g}[M(d_{z^2})]$		
435 nm					
-	-	364 nm	$b_{2u}[L] \rightarrow e_g[L]$		
			$b_{2u}[L] \rightarrow e_g'[L, M(d_{xz}, d_{xz})]$		
VI.	$a_{2u}[L] \rightarrow e_g[L]$	345 nm	$a'_{2u}[L] \rightarrow e_g[L]$		
370 nm	$a_{1u}[L] \rightarrow e_g[L]$		$a_{1u}[L] \rightarrow e_g[L]$		
	$b_{2u}[L] \rightarrow e_g[M(d_{xz}, d_{xz})]$		$a_{2u}[L] \rightarrow e_g[L]$		
	$a'_{2u}[L] \rightarrow e_g[M(d_{xz}, d_{xz})]$		$a'_{2u}[L] \rightarrow e_g[L, M(d_{xz}, d_{xz})]$		
			$a_{1u}[L] \rightarrow e_g'[L, M(d_{xz}, d_{xz})]$		
			$a_{2u}[L] \rightarrow e_g'[L, M(d_{xz}, d_{xz})]$		
-	-	324 nm	$a'_{2u}[L] \rightarrow e_g[L]$		
			$b_{2u}[L] \rightarrow e_g[L]$		
			$a'_{2u}[L] \rightarrow e_g'[L, M(d_{xz}, d_{xz})]$		
			$b_{2\mu}[L] \rightarrow e_{\alpha}[L, M(d_{xz}, d_{xz})]$		

3. táblázat A Mn(III)P⁺ abszorpciós sávjaihoz tartozó elektronátmenetek összehasonlítása Boucher ligandumtér elméleti számításai, valamint az időfüggő sűrűség-funkcionál elmélet alapján.

Az 595 nm-nél található (Boucher alapján III.) abszorpciós csúcs két, a tiszta mangán e_g orbitálra történő gerjesztésből származik, míg az újabb eredmények szerint hozzárendelhető 587 nm-es elnyelési sáv többségében ligandumon belüli gerjesztésekből ered egy kevés, a mangán e'_g orbitáljára érkező átmenet járulékával. Az időfüggő DFT

számításokból kapott, 735 nm-nél megjelenő elnyelési sáv a $a_{1u} \rightarrow a_{1g}$ szimmetriájú mangán d_{z2} orbitálra történő tiszta elektronátmenetből származik. Majdnem ugyanezen típusú átmenettel jellemzi Boucher a 684 nm-es (II.-es sávot), a kiindulási orbitál viszont ebben az esetben a_{2u} helyett a_{1u} szimmetriájú porfirin orbitál. A régi modell a legnagyobb hullámhosszú abszorpciós sávot (I. sáv, 800 nm) a mangán kétszeresen degenerált d_{xz} és d_{yz} orbitáljaira történő LMCT átmenetekkel írta le, míg az új eredmények alapján hozzárendelhető legkisebb energiájú sáv 766 nm-nél egy tiszta $a_{2u} \rightarrow a_{1g}[M(d_{z2})]$ átmenettel jellemezhető. Ez utóbbi LMCT gerjesztés megegyezik a Boucher szerinti II. sávnál leírt átmenettel.

A kisebb hullámhossztartományban lévő sávok hozzárendelése a régi modell megfelelő sávjaihoz nem könnyű, mivel a spektrum ezen a részén lévő abszorpciós csúcsok energiában közel állnak egymáshoz, illetve sok esetben diffúz sávrendszert alkotnak. Emellett kísérleti tapasztalatok alapján megállapítható, hogy ugyanezen sávok oszcillátorerőssége különösen érzékeny az oldószeres környezet változására. (**Függelék: F3. ábra**) Valószínűleg ennek köszönhető, hogy Boucher összesen két sávot (435 nm és 370 nm) azonosított és jellemzett ebben a tartományban. Ezzel szemben a mangán(III)porfirinek elnyelési spektrumát vizes közegben vizsgálva legalább négy abszorpciós sáv különböztethető meg (**2. táblázat, 4. ábra**).

A 435 nm-es sáv (**V.a sáv**) Boucher szerint a mangán d_{z2} orbitálra történő tiszta töltésátviteli átmenetből eredeztethető. Az általunk végzett számítások alapján kapott 392 nm-es sáv az 435 nm-es sávtól valamivel távolabb helyezkedik el, azonban a két sávot eredményező átmenetek tulajdonságai megegyeznek, így azok egymásnak megfeleltethetők. A TD-DFT számítások alapján egy másik sáv a 420 nm-nél az V.a sávhoz bár közelebb helyezkedik el, viszont teljesen más típusú, a két különböző mangántartalmú eg orbitálokra történő átmenetekkel jellemezhető. Ezek alapján a 420 nm-es sáv egy új, Boucher által korábban nem tárgyalt sávnak tekinthető.

Hasonló következtetéseket vonhatunk le, mikor a Boucher által leírt 370 nm-es csúcsot (VI. sáv) hasonlítjuk össze az időfüggő DFT eredményekből származó 345 nm-es és 364 nm-es elnyelési sávokkal. A régi modell a VI. sávot kétszeresen degenerált, e_g szimmetriájú orbitálokra érkező ligandumon belüli és LMCT átmenetek egyenlő arányú keverékével jellemzi. Habár a TD-DFT számítások az egyik elnyelési csúcsot 364 nm-nél a VI. sávhoz közel jósolják, a valamivel távolabb lévő 345 nm-es elnyelési sávot

meghatározó gerjesztések jobban hasonlítanak Boucher 370 nm-nél leírt átmenetekhez. Noha mindkét általunk leírt sáv esetében az elektronok részben porfirin, részben mangán tartalmú e_g szimmetriájú orbitálokra érkeznek, a 345 nm-es csúcs esetében a kiindulási orbitálok sokkal inkább megegyeznek a régi modellben 370 nm-nél tapasztaltakkal.

Az időfüggő DFT számítások során kapott, legnagyobb energiájú elnyelési sávot (324 nm) alkotó átmenetek jellegét a korábbi modell ugyancsak nem tárgyalta. Ez az új sáv az előzőkhez hasonlóan szintén L-L és LMCT átmenetekből ered, ahol a ligandumon belüli átmenetek vesznek részt nagyobb súllyal.

Boucher modelljének érvényessége illetve hiányosságai a következő pontokban foglalhatók össze: 1) a modell – helyesen – fontos szerepet jósol a ligandumról a fémre történő töltésátviteli átmeneteknek; 2) a régi modell nem foglalkozik minden, az elnyelési színképen észlelhető és megkülönböztethető sávval; 3) a korábbi tanulmányban az átmenetekben csupán egy betöltetlen, tiszta mangán e_g orbitál játszik szerepet, míg a TD-DFT számítások során kapott legtöbb átmenetben két mangán-ligandum keverék e_g orbitál vesz részt; 4) a TD-DFT számítások a korábbi modellel szemben erősebb konfigurációs kölcsönhatást írnak le; 5) a korábbi leírás szerint a d_{x2-y2} orbitálok nem szerepelnek az átmenetekben, míg az új számítások alapján egyes sávok átmeneteiben résztvevő LUMO orbitáloknál jelentős járuléka van.

Boucher modelljének viszont a legnagyobb, kényszerű hiányossága, hogy számításai során semmilyen módon nem tudta figyelembe venni az oldószer perturbáló hatását a molekulaorbitálokra. A továbbiakban tehát a vizes közeg szerepét szeretném megvizsgálni mangán(III)-porfirinek elnyelési színképének kialakulásában.

5.1.4 Axiális víz ligandumok hatása mangán(III)-porfirinek optikai átmeneteire

Az eddig tárgyalt elméleti számítások egy vákuumban lévő, axiális ligandum nélküli mangán(III)-porfirin komplexre vonatkoznak. A rendelkezésre álló kísérleti adatokból (100) viszont pontosan megállapítható, hogy vizes közegben két víz ligandum helyezkedik el axiális helyzetben a mangán(III)-porfirinek két oldalán.

Ennek kapcsán megvizsgáltam ezen víz ligandumok hatását a molekulaorbitálokra és az elnyelési sávokhoz tartozó optikai átmenetekre. Modell

vegyületként az előző számítások során alkalmazott szubsztituens nélküli Mn(III)P⁺-t alkalmaztam, melynél a gyűrű két oldalán axiális helyzetben két vízmolekula helyezkedett el. A számítások során az előbbiekhez hasonlóan O3LYP funkcionált alkalmaztunk. A vizes és a víz nélküli Mn(III)P⁺ -re kapott elnyelési hullámhosszak értékeit összehasonlítva (**2. táblázat**) megállapítható, hogy az axiális víz ligandumokkal rendelkező komplex értékei a kísérleti adatokhoz közelebb állnak, különösen a nagy energiájú és a Soret-sávok tekintetében. Viszont már önmagában az axiális ligandum nélküli Mn(III)P⁺ is elég jó az egyezést mutat a kísérleti adatokkal. Az explicit vizet tartalmazó rendszer elnyelési maximumai a kísérleti eredményekkel a Q-sávok és a nagyobb hullámhosszú sávok tartományában is kielégítő egyezést adnak, habár az 575 nm-es elnyelési sáv oszcillátorerőssége zérus (**2. táblázat**).

A vizes közeg szerepének vizsgálatára további számításokat végeztünk oldószer modell alkalmazásával. A számítások során a vizet CPMC (conductor-like polarizable continuum) modell segítségével vettük figyelembe, mely szerint a víz a fém-porfirin körül egy homogén dielektromos háttérként van jelen. A továbbiakban erre a típusú modellre implicit vízként hivatkozom és a **2. táblázat**ban "Sol" rövidítéssel jelölöm. Az implicit víz jelenlétében mind a víz ligandum nélküli (Sol[Mn(III)P⁺]), mind az axiális víz ligandumokkal rendelkező (Sol[Mn(III)P⁺•2H₂O]) mangán(III)-porfirin abszorpciós színképét vizsgáltam, az így kapott elnyelési maximum értékeket pedig a **2. táblázatban** tüntettem fel. Az implicit víz jelenléte sem a Mn(III)P⁺, sem a Mn(III)P⁺•2H₂O esetében nem befolyásolta jelentősen az elnyelési sávok helyeit és intenzitását. Így eltekinthetünk az implicit víz szerepének további tárgyalásától.

A két explicit vízmolekula koordinálódásával a porfirin gyűrű szerkezete nem változott, a $Mn(III)P^+$ az axiális ligandumok mellett is sík alkatú (**8. ábra**). A koordinációs üregben lévő nitrogének távolsága 4.03 Å- re változott, a koordinálódó vízmolekula a mangániontól 2.25 Å -re helyezkedik el. Bár a porfirin gyűrű térszerkezete nem változik, a vizes komplex szimmetriája az axiális ligandumok miatt csökken, mivel a vízhez tartozó hidrogén atomok orientációja nem szimmetrikus. Ettől eltekintve a fémion és a porfirin orbitáljainak szimmetriája alapvetően nem változik, kivéve ott, ahol a komplex és a vízmolekulák obitáljai erősen keverednek egymással.



8. ábra A Mn(III)P+•2H2O TD-DFT számítások során kapott optimalizált szerkezete.

A vízmolekulák axiális helyzete miatt jelentősebb változásokra lehet számítani a "z" tengely menti orbitálok esetében. Továbbá a molekulaorbitálok összetételét vizsgálva (**7. ábra**) látható, hogy a víz oxigén atomjai jelentős járulékot adnak a magasabb energia szinten levő betöltött molekulaorbitálokhoz. Emiatt az eredeti orbitálok energiaszintje számottevő mértékben emelkedik, energiasorrendjük némileg változik. Bizonyos esetekben pedig az orbitálok atomi járulékai is módosulnak. Ennek tükrében jogosan várhatóak bizonyos mértékű változások az elnyelési sávokhoz tartozó átmenetek összetételében.

A vizes rendszer modellezése és számítása során kapott eredményeket a víz nélküli mangán(III)-porfirin elektronátmeneteivel összehasonlítva (**6. ábra és 9. ábra**) fogom tárgyalni. Az elnyelési sávokhoz tartozó gerjesztések víz jelenlétében is kizárólag a porfirin ligandumról indulnak. Az átmenetek nagyobb része ebben az esetben is a mezo és alfa helyzetű szénatomokról indul, viszont ezen orbitálok sorrendje a víz koordinációjának következtében felcserélődött. A gerjesztések során az elektron a víz nélküli rendszerhez képest majdnem kizárólag eg pályákra kerül, valamint gyakrabban figyelhetők meg ligandumon belüli átmenetek. A molekulaorbitálok atomi összetételének vizsgálatánál érdemes kiemelni, hogy a legalacsonyabb energiaszintű, betöltetlen, mangán tartalmú eg orbitálban (**7. ábra**, β -96,97) a mangán részaránya a vizes komplexben jóval kisebb, mint a Mn(III)P⁺ megfelelő eg orbitáljában (**7. ábra**, β -86,87). A vizes és víz nélküli komplexek nagyobb energiájú, mangán tartalmú eg orbitáljainak összehasonlításakor (**7. ábra**, β -99,100 és β -90,91) ellenkező tendencia figyelhető meg. A következő szakaszban rátérek az egyes elnyelési sávokat eredményező elektronátmenetek részletes jellemzésére.



9. ábra A Mn(III)P⁺·2H₂O elnyelési sávjaiért felelős elektronátmenetek, illetve a gerjesztésekben résztvevő molekulaorbitálok. A nyíl vastagsága jelzi az adott átmenet járulékának nagyságát az elnyelési sávhoz.

Az axiális helyzetű víz ligandumok jelenléte számottevő mértékben módosította a Mn(III)P⁺ Soret-sávjának helyzetét és karakterisztikáját. Az elnyelési sáv maximuma 478 nm-ről 468 nm-re tolódott, ez az érték pedig jóval közelebb áll a kísérleti adatokhoz. Az Soret-sávhoz tartozó átmenetek természetét vizsgálva megállapítható, hogy míg a víz nélküli modellben a gerjesztések a fém-ligandum vegyes összetételű eg pályákra érkeznek, a Mn(III)P⁺•2H₂O esetében az ilyen típusú átmenetek mellett a ligandumon belüli átmenetek is jelentős járulékkal szerepelnek. A víz által a Soret-sávon előidézett változásokat más módon is értelmezhetjük. A víz nélküli mangánkomplex 460 nm-es gyenge sávjához tartozó átmenetek tulajdonsága és összetétele meglehetősen hasonlít az explicit vizet tartalmazó komplex Soret-sáv (468 nm) elektronátmeneteihez. Ez alapján feltételezhető, hogy a víz megjelenésével az orbitálok energiaszintjei eltolódnak, a korábbi 478 nm-nél lévő Soret-sáv eltűnik és a Mn(III)P⁺ -nál tapasztalt gyenge 460 nmes sáv intenzitásának felerősödésével jön létre az új Soret-sáv 468 nm-nél.

Víz jelenlétében a nagyobb hullámhosszú tartományra jellemző átmenetek sajátságaiban is szignifikáns változások tapasztalhatók. A Soret-sáv melletti gyenge sáv (509 nm) egyetlen elektronátmenet eredménye, ahol az elektron a kétszeresen degenerált ligandum eg orbitálról a mangán dx2-y2 pályáit tartalmazó kevert orbitálra kerül. Ennek az elnyelési sávnak a Mn(III)P⁺-hoz tartozó elnyelési spektrumon előforduló 489 nm-es sáv feleltethető meg, ugyanis a két sávhoz tartozó átmenetek természete majdnem megegyezik, egyedül a kiindulási orbitálok típusában különböznek. Összetétele alapján a víz nélküli rendszer egy másik sávja is hozzárendelhető az 509 nm-es sávhoz. E zérus oszcillátorerősséggel rendelkező sáv (533 nm) ugyanis az 509 nm-es sávnál tapasztaltakkal megegyező átmeneteket tartalmaz. A Q-sávok tartományában lévő 556 nm-es sáv főként ligandumon belüli átmenetekből ered, emellett pedig kevés mangán tartalmú eg pályára történő gerjesztést is tartalmaz. A Mn(III)P⁺ elnyelési spektrumán található 523 nm-es sáv átmeneteit tekintve nagyban hasonlít a vizes komplex 556 nm-es sávjához, habár az LMCT átmenetek aránya előbbi esetben jóval nagyobb. A következő 575 nm-es sáv megjelenéséért egy előzőektől eltérő LMCT átmenet felelős, ahol az elektron gerjesztés a ligandumról a közelítőleg tiszta mangán d_{xy} orbitálra történik. A két legkisebb energiájú sáv (644 nm és 740 nm) L-L, valamint a alacsonyabb energiaszintű, mangán tartalmú eg orbitálra történő LMCT átmenetek keverékéből származik. A két sáv természete nagyban eltér a Mn(III)P+ színképén hozzájuk rendelhető két legkisebb energiájú sávtól (735 nm és 766 nm), melyek a mangán dz2 orbitáljára történő tiszta LMCT átmenetekből erednek. Ezek alapján úgy tűnik, hogy az axiális helyzetű vízmolekulák hatására megszűnik az elektronátmenet a mangánion dz2 orbitáljára. A Mn(III)P⁺•2H₂O komplex legnagyobb energiájú, 323 nm-es sávja többnyire ligandumon belüli gerjesztések és az alacsonyabb energiaszintű mangános eg orbitálra történő töltésátviteli átmenetek keverékéből származik. Ezenkívül a mangán d_{x2-y2} orbitálját tartalmazó nem-degenerált orbitálra (α-100) is történik gerjesztés, szemben a víz nélküli komplexhez tartozó 324 nm-es sáv átmeneteivel, ahol csak fém és ligandum eg orbitálokra történnek gerjesztések. A szomszédos 353 nm-es sáv nagyjából egyenlő mértékben tartalmaz L-L és LMCT átmeneteket, valamint az előző sávhoz hasonlóan ebben az esetben is elérhetővé válik a mangán d_{x2-y2} pályáját tartalmazó nem-degenerált orbitál. Az axiális ligandum nélküli mangánkomplexhez tartozó 345 nm sáv hasonló karakterisztikájú átmenetekből ered, azonban ebben az esetben nem történik gerjesztés a fémion d_{x2-y2} pályáját tartalmazó orbitálra. A többi, nagyobb energia tartományban lévő sávok (383, 412 és 418 nm) jellemzően a mangán tartalmú eg orbitálokra történő LMCT

átmenetekből származnak, illetve a 418 nm-es sávnak van egy kevés ligandumon belüli átmenetből származó járuléka.

A fenti elemzés alapján megállapítható, hogy víz jelenlétében a mangán d_{z2} orbitáljára nem figyelhető meg elektronátmenet az elnyelési spektrum egyik sávjának esetében sem. Ahogy azt korábban említettem, az axiális víz ligandumok oxigénatomjai jelentősen hozzájárulnak a magasabb betöltött molekulaorbitálok atomi összetételéhez (**7. ábra**). Ennek következtében azok energiája emelkedik, ezzel együtt pedig a betöltetlen orbitálok energiaszintje is emelkedik. A víz ligandumok axiális pozíciója miatt tehát a d_{z2} betöltetlen orbitál energiaszintje olyan magasra kerül, hogy az az elnyelési spektrumhoz tartozó gerjesztések számára elérhetetlenné válik. A molekulaorbitálok energiaszint-változásának további következménye lehet az is, hogy a mangán d_{xy} orbitálja viszont az elektronátmenetek számára elérhetővé válik az axiális víz ligandumok jelenlétében.

A fent leírtak alapján az explicit víz megjelenésével nagymértékben módosul az elektronátmenetek karakterisztikája és ezzel együtt az értelmezése is. Általánosan megállapítható, hogy bár az axiális helyzetű víz ligandumok jelenléte növeli a ligandumon belüli átmenetek járulékát az abszorpciós sávokban, a mangánionhoz tartozó orbitálok továbbra is fontos szerepet töltenek be az abszorpciós elektronátmenetekben. Ezenkívül fontos változás, hogy míg a mangán d_{z2} orbitáljára történő gerjesztés víz jelenlétében megszűnt, a mangán d_{xy} pályája elérhetővé vált.

A mangán(III)-porfirinek elnyelési színképének értelmezését követően rátérek egy másik fontos fotofizikai jellemzőjük, az emissziós színképük jellemzésére. A mangán(III)-porfirinek fluoreszcencia színképét gyenge intenzitása miatt hosszú ideig nem tanulmányozták kellő alapossággal, így az erre vonatkozó vizsgálatokról viszonylag kevés irodalom áll rendelkezésre. A következő fejezetekben a felületaktív mangán(III)-porfirinek emissziós színképének, valamint fluoreszcencia élettartamának jellemzését fogom elvégezni különböző kémiai környezetben.

5.2 Mn(III)TMPyP⁵⁺, Mn(III)THXPyP⁵⁺ Mn(III)TDPyP⁵⁺ emissziós színképének vizsgálata

A Mn(III)THXPyP⁵⁺ emissziós színképének elemzésekor egy érdekes jelenséget tapasztaltam. A spektrofluorimetriás mérések során a mangán(III)-porfirin emissziós görbéjének alakja jelentősen megváltozott attól függően, hogy az elektrongerjesztés a Soret-sávon vagy a nagyobb energiájú abszorpciós sávokon történt (**Függelék: F5. ábra**) A tapasztalt jelenség ellentmond a fotofizika egyik alaptörvényének, a Kasha-Vavilov szabálynak, mely szerint egy molekula lumineszcenciája a legalacsonyabb energiájú állapot, legalacsonyabb vibrációs gerjesztett szintjéről történő relaxációval megy végbe. Ennek folyománya, hogy az emissziós spektrum alakja általában független a gerjesztő fény hullámhosszától. Az általam vizsgált mangán(III)-komplexek viselkedése ennek ellentmond, így munkám egyik célja a jelenség hátterének felderítése.

A Mn(III)THXPyP⁵⁺ valamint metil- és dodecil-szubsztituált származékainak kisugárzási színképét vizsgáltuk 300-450 nm gerjesztési tartományban, a gerjesztési hullámhosszt 5 nm-enként változtatva. Az emissziós színkép alakjának jelentős változását minden esetben 400-450 nm tartományban tapasztaltam. Az emissziós sávok helyzete ugyan nem módosul a gerjesztési energia változtatásával, azonban míg a nagyobb energiájú gerjesztési tartományban a 670 és 720 nm körüli sávok dominálnak, 420 nm-es gerjesztési hullámhossznál mindhárom ligandum esetében a nagyobb energiájú 640 nm-es sáv erősödik meg (**10. ábra**). Ezzel párhuzamosan a kisebb energiájú 720 nm-es sáv intenzitása jelentősen csökken vagy a sáv el is tűnik.



10. ábra A Mn(III)TMPyP⁵⁺, Mn(III)THXPyP⁵⁺ vízben valamint a Mn(III)TDPyP⁵⁺ víz : etanol 5:1 arányú elegyében felvett normalizált emissziós spektruma. A mangán(III)-porfirin-oldatok koncentrációja 10⁻⁵ M. A gerjesztési hullámhossz 400, 420, 435, illetve 450 nm volt.

A vizsgált mangán(III)-porfirinek abszorpciós színképei nem mutatnak számottevő eltérést, azonban az emissziós színképeik összehasonlításánál az intenzitásarányok változásában jelentős különbség látható (**10. ábra**). Meglepő módon a legrövidebb és a leghosszabb szénlánccal rendelkező mangán-porfirin spektrális viselkedése hasonlít, vagyis mindkét esetben a nagyobb hullámhosszú gerjesztéseknél megerősödő nagyobb energiájú sáv válik dominánssá. Ezzel szemben a

Mn(III)THXPyP⁵⁺ esetében – bár a nagyobb energiájú sáv megerősödése a leglátványosabb – a sáv intenzitása a 670 nm-es sávnál minden gerjesztési hullámhossz esetében kisebb marad.

Emellett az is megállapítható, hogy a három emissziós sáv elhelyezkedését nem befolyásolja az alkil-csoport hossza, amiből arra következtethetünk, hogy a szubsztituens változása a gerjesztett állapotok energiaszintjét számottevő mértékben nem befolyásolja.

5.2.1 Mn(III)THXPyP⁵⁺ kisugárzási színképe különböző oldószerekben

Az előbbiekben felvázolt spektrális jelenség további értelmezéséhez mangán(III)porfirinek emissziós színképét különböző polaritású oldószerekben is vizsgáltam. A felületaktív Mn(III)THXPyP⁵⁺-ot találtam oldhatóság szempontjából а legmegfelelőbbnek, így méréseimhez a továbbiakban ezt a típusú mangán(III)-komplexet alkalmaztam. A kisugárzási színképeket protikus, poláros vízben, protikus, apolárosabb etanolban, aprotikus, poláros acetonitrilben, valamint aprotikus, apolárosabb acetonban vettem fel. Az emissziós spektrumokat az előző vizsgálatokhoz hasonlóan 300-450 nmes gerjesztési tartományban, a hullámhosszt 5 nm-ként változtatva vettem fel. A 300-400 nm-es gerjesztési sávban egy új emissziós sáv megerősödése látható 490 nm körül (11. ábra). Ez az emissziós csúcs nagy valószínűséggel egy nagyobb energiájú világító állapotból történő relaxációs átmenetből származik. Ezt a ritkán megjelenő, nagy energiájú sávot már más porfirin vegyületek vizsgálatakor is észlelték és a $S_2 \rightarrow S_0$ sugárzásos átmenethez rendelték. (29) (101) (102) A mangán(III)-porfirinek esetében azonban ilyen rövid hullámhosszú emissziós sávról az irodalomban nem található feljegyzés.

Etanolban a 300-400 nm-es gerjesztési tartományban a 490 és a 640 nm körüli sávok intenzitása a gerjesztési hullámhossz növekedésével nő, azonban a sávok intenzitásaránya ebben a gerjesztési régióban nem változik; a nagyobb energiájú sáv intenzitása domináns marad. A nagyobb energiájú gerjesztési tartományban ugyancsak nem változik a vizsgált sávcsoportok intenzitásaránya a másik három oldószer esetében sem, azonban vízben és acetonitrilben a 490 nm-es sáv intenzitása jóval kisebb vagy alig észlelhető a 600-750 nm-es emissziós sávokhoz képest. Emellett az emissziós intenzitás mértéke a gerjesztési hullámhossz növekedésével vízben és acetonitrilben sokkal nagyobb, mint etanolban, ami feltételezhetően az oldószer nagyobb polaritásának következménye. Acetonban a nagy energiájú emissziós sáv mérsékelt erősödése látható, továbbá a legnagyobb energiájú gerjesztéseknél (300-320 nm) a 600-750 nm-es tartományban egyáltalán nincs emisszió, hanem (ebben a tartományban) csak a gerjesztési energia csökkenésével észlelhető sugárzás. Ez a jelenség vélhetően az aceton oldószer 320 nm-ig terjedő elnyelésével függhet össze (103). Az oldószer elnyelése miatt ugyanis olyan kis mennyiségű mangán(III)-porfirin kerül gerjesztett állapotba 300-320 nm-es gerjesztés mellett, hogy ennek következtében nem jelennek meg a mangán(III)-porfirin emissziós sávjai a 600-750 nm-es tartományban.



11. ábra, Mn(III)THXPyP⁵⁺ kisugárzási színképének összehasonlítása vízben, etanolban, acetonitrilben és acetonban 300-400 nm-es gerjesztési tartomány mellett (c_{Mn(III)THXPyP} = 10⁻⁵ M).

Azonban a mangán(III)-porfirinekre jellemző 490 nm-es emissziós sáv 300-320 nm-es gerjesztés mellett is megjelenik, ami alapján feltételezhető, hogy a kevesebb hasznosuló gerjesztő fény ellenére is ehhez az emisszióhoz "elegendő" mennyiségű gerjesztett állapotú mangán(III)-porfirin van jelen. Az, hogy 300-320 nm-es gerjesztés mellett nem jelennek meg a mangán(III)-porfirin emissziós sávjai 600-750 nm között, míg a nagy energiájú sáv világít, vélhetően az emissziós sávokért felelős világító állapotok élettartama közötti különbség következménye. A nagy energiájú 490 nm-es sáv fluoreszcenciájának lecsengése jóval gyorsabb a 600-750 nm-es sávrendszer emissziójának lecsengésénél, így az aceton kioltó hatása nem érvényesül a 490 nm-es

sávnál, míg a 600-750 nm körül jelentkező lumineszcenciát hatékonyan kioltja. A 320 nm-nél nagyobb hullámhosszú besugárzást az aceton már nem abszorbeálja, így annak kioltó hatása mellett is elegendően sok gerjesztett állapotú mangán(III)-porfirin keletkezik ahhoz, hogy a 600-750 nm körüli emissziós sávok is érzékelhetővé váljanak.

A 400-450 nm-es gerjesztési tartományban az emissziós sávok intenzitásarányának változása látható a gerjesztési energia növekedésével minden alkalmazott oldószer, még etanol jelenlétében is, ahol az emissziós intenzitás meglehetősen gyenge (**12. ábra**). Bár az emissziós csúcsok intenzitásarányának változása az egyes oldószerek esetében különböző, a nagyobb energiájú 640 nm-es sáv megerősödése és a 720 nm-es emissziós csúcs különböző mértékű mérséklődése minden méréssorozatnál a 420 nm-nál kisebb energiájú gerjesztések esetében tapasztalható.

Az **11.** és **12. ábra** alapján megállapítható, hogy az aprotikus oldószerekben az emissziós csúcsok jobban elkülönülnek, mint vízben és etanolban, ahol az emissziós sávok jobban egybeolvadnak. A kapott eredmények alapján észszerűnek tűnt a hidrofób jelleg fokozatos növelésének hatását vizsgálni a Mn(III)THXPyP⁵⁺ emissziós színképére.



12. ábra Mn(III)THXPyP⁵⁺ (c = 10⁻⁵ M) kisugárzási színképének összehasonlítása vízben, etanolban, acetonitrilben és acetonban 400-450 nm-es gerjesztési tartomány mellett.

Ezért a továbbiakban Mn(III)THXPyP⁵⁺ emissziós színképét vizsgáltam metanolban, etanolban és n-propanolban. A különböző gerjesztési hullámhossz mellett

kapott színképeket a **13. ábrán** és az **F6. ábrán** foglaltam össze. Az emissziós spektrum változásával kapcsolatban semmilyen oldószer-polaritásától függő tendenciát nem tapasztaltunk. Mindhárom esetben nagyon erős volt a nagy energiájú 490 nm-es sáv emissziója (**Függelék F6. ábra**), valamint – az eddigiekhez hasonlóan – a 640 nm-es sáv a kisebb energiájú gerjesztések hatására válik viszonylag intenzívvé. Jelentős különbségek a különböző oldószert tartalmazó esetekben a sávok intenzitásarány változásában. (**13. ábra**). Ebben a tekintetben inkább a legpolárosabb és a legapolárosabb oldószerek jelenlétében tapasztalunk hasonlóságot, ahol a kisebb energiájú gerjesztések mellett a 640 nm-es csúcs válik dominánssá a 670 nm-es sáv mellett. Etanol jelenlétében azonban a 670 nm-es sáv mindvégig domináns marad. Az etanol kisugárzási színképi változásai inkább az aceton jelenlétében tapasztaltakkal mutatnak összhangot.

A fejezetben ismertetett méréssorozat eredményeit összegezve elmondható, hogy az oldószer polaritásának változtatása, habár nem befolyásolja számottevően az emittáló állapotok energiáját, az állapotok betöltöttségét vagyis a sávok intenzitását – ha nem is tendenciózusan, de – jelentős mértékben módosítja. Az oldószer környezet változtatásával ugyanis a gerjesztett állapotú mangán(III)-porfirin relaxiációs útvonalai, ezen keresztül pedig a világító állapotok betöltöttsége jelentősen módosulhat. Ez a jelenség jól megfigyelhető a Mn(III)THXPyP⁵⁺ vizsgálatakor felfedezett, egy magasabb energiájú (S₂-es) világító állapothoz rendelhető 490 nm-es emissziós sáv esetében is, mely alkoholok jelenlétében különösen erősen világított, míg a vízben, illetve acetonitrilben nagyon gyenge emissziót tapasztaltam.



13. ábra Mn(III)THXPyP⁵⁺ (c = 10⁻⁵ M) kisugárzási színképének összehasonlítása metanolban, etanolban valamint n-propanolban 400-450 nm-es gerjesztési tartomány mellett.

A vizsgált mangán(III)-porfirin komplexet különböző polaritású oldószerekben vizsgálva adott energiájú gerjesztések esetében minden esetben ugyanazok az emissziós sávok jelentek meg. Ez arra utal, hogy a 640 nm-es sáv megjelenése nem lehet csupán oldószer-kölcsönhatás következménye.

5.2.2 A hőmérséklet változtatásának hatása a Mn(III)THXPyP⁵⁺ emissziós színképére

A továbbiakban extrém alacsony hőmérsékleti tartományban (91-288 K) vizsgáltuk a Mn(III)THXPyP⁵⁺ emissziós intenzitásainak változását. A spektrum felvételek során víz:etanol:metanol az irodalom szerint meghatározott (8) arányú (18:19:191) elegyét alkalmaztam a minta extrém alacsony hőmérsékleten lehetséges opálosodásának elkerülése érdekében. A minta megfelelően alacsony hőmérsékletének biztosításához folyékony nitrogént használtam, a minta aktuális hőmérsékletét pedig ellenállás-hőmérővel határoztam meg.



14. ábra Mn(III)THXPyP⁵⁺ (c = 10⁻⁵ M) kisugárzási színképének vizsgálata a hőmérséklet függvényében. A vizsgálatokat víz:etanol:metanol 18:19:191 arányú elegyében 463 nm-es gerjesztési hullámhossz mellett végeztem.

A **14. ábra** alapján a Mn(III)THXPyP⁵⁺ kisugárzási színképe a hőmérséklet függvényében jelentős változást mutat. A gerjesztés minden esetben a Soret-sávon történt. A hőmérséklet emelkedésével az emissziós intenzitás növekedését és az eredeti sávok kis mértékű vörös eltolódását tapasztaljuk, továbbá szobahőmérséklet közelében egy kisebb energiájú sáv megjelenése látható. Bár a hasonló spektrális viselkedést mutató króm(III)-porfirinek kisugárzási színképének vizsgálatánál is az emissziós sávok intenzitásának hőmérsékletfüggése észlelthető (11) (19), az emissziós görbe alakulása akár a szilárd-folyadék fázisátalakulás következménye is lehet.

5.2.3 Mn(III)THXPyP⁵⁺ fluoreszcencia élettartamának meghatározása különböző oldószerekben

A vizsgált spektrális effektusok értelmezéséhez további segítséget nyújt, ha a statikus színképek mellett a lumineszcencia időbeli lecsengését is vizsgálom. Ennek céljából Mn(III)THXPyP⁵⁺ lumineszcencia élettartamát 393 nm-es és 450 nm-es gerjesztési hullámhossz mellett mértem különböző polaritású oldószerekben, a mangánkomplex emissziós maximumain (**15. és 16. ábra**). Az alkalmazott oldószerek megegyeztek az emissziós színkép vizsgálata során használtakkal (víz, acetonitril, aceton, etanol). Az élettartam-értékek meghatározásakor minden esetben két exponenciális függvény illeszkedett a legjobban a mérési pontokra, tehát mérésenként két élettartam értéket kaptam, melyeket a **Függelék F2. táblázatában** foglaltam össze. Az oldószerközeg hatásának vizsgálatához az illesztések során nyert élettartam-értékek súlyozott átlagát használtam fel (**15. és 16. ábra**), mely átlagokat az alábbi egyenlet alapján számoltam:

$$\tau_{av} = \frac{(\alpha_1 \tau_1 + \alpha_2 \tau_2)}{\alpha_1 + \alpha_2} \tag{4}$$

ahol τ_{av} a súlyozott időátlag, τ_1 és τ_2 a két exponenciális függvény illesztéséből kapott élettartam-értékek, valamint α_1 és α_2 az élettartam-értékekhez tartozó súlyozó tényezők (lásd **F2. táblázat**).



15. ábra Mn(III)THXPyP⁵⁺ (c = 10⁻⁵ M) fluoreszcencia élettartamának összehasonlítása különböző oldószerekben (víz, etanol, acetonitril, aceton) 393 nm hullámosszú gerjesztés mellett. A fluoreszcencia élettartamokat az emissziós sávok maximuma körül mértem.

A nagyobb energiájú sávhoz tartozó élettartam (640 nm) minden esetben szignifikánsan rövidebbnek bizonyult a kisebb energiájú sávok (670 nm, 720 nm) fluoreszcencia élettartamainál. Az különböző oldószeres közegben mért értékek összehasonlításakor a legrövidebb élettartam értékeket többnyire vízben, a leghosszabb élettartamot acetonitrilben mértem. Acetonos és protikus etanolos oldatban a Mn(III)THXPyP⁵⁺ élettartam lecsengése hasonló értékeket ad. Vizes közegben a lumineszcencia élettartam jelentős mértékű rövidülése a mangánkomplex és a víz közötti erős kölcsönhatás következménye lehet. Ez az erős kölcsönhatás abból eredhet, hogy a víz a mangán(III)-porfirint nemcsak polarizálja, hanem a fémionhoz kötődve erős koordinációs kötést is kialakít vele. Ennek következtében a víz lényegesen befolyásolja a gerjesztés hatására bekövetkező elektronátmenetek jellegét, ahogy ezt korábban az 5.1.4 alfejezetben részletesen tárgyaltam.

16. ábra Mn(III)THXPyP⁵⁺ (c = 10⁻⁵ M) fluoreszcencia élettartamának összehasonlítása különböző oldószerekben (víz, etanol, acetonitril, aceton) 450 nm hullámosszú gerjesztés mellett. A fluoreszcencia élettartamokat az emissziós sávok maximuma körül mértem.

5.2.4 A mangán(III)porfirinek spektrális változásainak értelmezése

Az előző fejezetekben ismertetett eredmények alapján a mangán(III)-porfirinek lumineszcencia tulajdonságaira a Kasha-szabály¹ nem érvényes. A Kasha-szabály értelmében a fluoreszcencia sávok intenzitásarányának a gerjesztési energiától függetlennek kell lenni. Azonban a mangán(III)-porfirinek esetében az emissziós görbe alakja szignifikánsan módosult a 400-450 nm-es gerjesztési tartományban. Ezek alapján a mangán(III)-porfirinek emissziós spektrumainak viselkedése kettős lumineszcencia jelenségére utal.

Ahogyan azt az irodalmi összefoglalóban említettem, a kettős lumineszcencia kifejezést tudományos folyóiratokban több különböző fizikai-kémiai jelenségre is alkalmazzák. (27) (28) (34) (35) (104) Ebben a fejezetben a kettős lumineszcencia lehetséges okait tárgyalom, majd vizsgálom, ezek közül mely jelenség állhat az általam tanulmányozott mangán(III)-porfirin különleges spektrális viselkedésének hátterében.

A kettős lumineszcencia lehetséges okai: a) eset

Az első esetben két alapállapotú fényelnyelő részecske lehet jelen, aminek következtében az emissziós színképek alakja függhet a gerjesztő fény hullámhosszától. Ez a kettős lumineszcencia egy meglehetősen gyakori esete, amikor két alapállapotú izomer (legtöbb esetben tautomerek) van jelen az oldatban. A két izomerhez egy-egy különböző világító gerjesztett állapot tartozhat (17. ábra, a). Ahogy azt az irodalmi összefoglalóban korábban leírtam, bizonyos szabadbázisú porfirinek fluoreszcencia spektrumának alakja függ a besugárzott fény hullámhosszától. Ebben az esetben az emissziós sávok gerjesztési hullámhossztól függő intenzitásarány változása a szabadbázisú porfirin gyűrűjében lévő nitrogénekhez kötődő hidrogének tautomerizációjához köthető. A két különböző tautomer formához egy-egy különböző világító állapot, vagyis egy-egy külön emissziós sáv tartozik. Bizonyos gerjesztési energiák alkalmazása elősegíti a hidrogének átrendeződését, ezen keresztül pedig az izomerek koncentrációjának változását. A tautomerek arányának módosulása így az emissziós intenzitások arányának változását okozza. A mangán(III)-porfirinek esetében kizárható, hogy a lumineszcencia színképi változásait ilyen típusú szerkezeti változások

¹ Kondenzált fázisban a lumineszcencia a molekula legalacsonyabb energiájú gerjesztett állapotának nulladik vibrációs szintjéről történik.

okozzák, viszont feltételezhető valamely más izomer jelenléte az oldatban. Annak vizsgálatára, hogy a mangán(III)-komplex emissziós színképét egy alapállapotú részecske vagy több egymással termikus egyensúlyban lévő izomer határozza meg, érdemes megvizsgálni a komplex elnyelési színképének hőmérsékletfüggését. A hőmérséklet változtatása során ugyanis módosulhat az egyensúlyi fényelnyelő izomerek aránya, ezen keresztül pedig az abszorpciós színkép sávjainak intenzitása. A Mn(III)THXPyP⁵⁺ vizes oldatának 283–343 K hőmérsékleti tartományban felvett elnyelési spektrumain azonban színképi változást nem tapasztaltam (**Függelék: F8. ábra**). Ezek alapján megállapítható, hogy a mangán(III)-porfirin oldatában nincs több alapállapotú, egymással egyensúlyban lévő izomer, az elnyelési színkép egyetlen alapállapotú fényelnyelő részecskétől származik.

A mangán(III)-porfirinek emissziós spektrumán általában megjelenő legnagyobb hullámhosszú sávról (720 nm) esetlegesen még feltételezhető lenne, hogy az a komplex előállítása során át nem alakult szabadbázisú porfirintől származik. A Mn(III)THXPvP⁵⁺ és Mn(III)TDPyP⁵⁺ szintézise során a szabadbázisú porfirinekhez képest ötszörös mennyiségű mangán(II)iont használtam, amely alapján nem valószínűsíthető maradék szabadbázisú porfirinek jelenléte vizsgált oldatokban. Ezenkívül a Frontier Scientific-től származó, más módon előállított Mn(III)TMPyP⁵⁺ lumineszcencia színképének vizsgálatakor is a Mn(III)THXPyP⁵⁺ és Mn(III)TDPyP⁵⁺-nál tapasztaltakkal megegyező spektrális változásokat figyeltem meg. A mangán(III)-komplex teljes mértékű képződésére utal az is, hogy a Mn(III)THXPyP⁵⁺ gerjesztési színképeinek vizsgálata során nem tapasztaltam a megfelelő szabadbázisú porfirinre jellemző Soret-sáv megjelenését a mangánkomplex gerjesztési spektrumán. A gerjesztési színkép maximuma a szabadbázisú porfirin Soret-sávjához képest körülbelül 25-30 nm-rel nagyobb hullámhossznál jelenik meg (Függelék: F9. ábra). A maradék szabadbázisú porfirin jelenlétét cáfolja továbbá a Mn(III)TDPyP⁵⁺ és a megfelelő szabadbázisú porfirin fluoreszcencia színképének összehasonlítása is, ugyanis a szabadbázisú porfirinekre jellemző 720-nm-es sáv teljes mértékben hiányzik a Mn(III)TDPyP⁵⁺ emissziós spektrumából (Függelék: F10. ábra). Ezenkívül vizes oldatban a vizsgált mangán(III)porfirinek legnagyobb hullámhosszú sávjának mért fluoreszcencia élettartama 4,0-4,5 ns, míg a megfelelő szabadbázisú porfirin 9,2 ns körüli fluoreszcencia lecsengést mutatna. Ez szintén azt jelzi, hogy a legkisebb energiájú emissziós sáv tisztán a mangán(III)porfirintől származik.

A kettős lumineszcencia lehetséges okai: b) eset

A kettős lumineszcencia jelenségét tapasztalhatjuk abban az esetben is, amikor a vizsgált rendszerben csak egyfajta alapállapotú részecske van, gerjesztéskor pedig ebből az alapállapotú molekulából két gerjesztett állapotú, egyensúlyi izomer részecske keletkezik (17. ábra b). Ilyenkor természetesen kialakulhatnak gerjesztett állapotú komplexek is, melyeknek két fajtáját különböztetjük meg. Az egyik esetben ugyanannak a molekulának az alap- és gerjesztett állapotú formája lép kölcsönhatásba, ekkor gerjesztett állapotú excimer (excited dimer) komplexet hozva létre. A másik esetben a gerjesztett állapotú molekula a rendszer valamely más részecskéjével (pl. oldószer molekulával) alkot gerjesztett állapotú komplexet, amit exciplexnek nevezünk. Egy lumineszkáló exciplex esetleges izomerizációja esetén a két világító izomer emissziós maximumának a más-más helyen kellene megjelennie fluoreszcencia spektrumon. Az exciplexek izomerizációjának sebességi együtthatója, valamint az adott izomer koncentrációja az alapállapotú molekula kezdeti koncentrációjától (c0) és az alkalmazott gerjesztő fény intenzitásától függ (I₀). Ez azt jelenti, hogy a gerjesztett állapotú izomerek egyensúlyi koncentrációja, vagyis a hozzájuk tartozó emissziós sáv intenzitása c₀ és I₀ változtatásán keresztül befolyásolható. Ezek alapján az exciplexekhez tartozó emissziós intenzitások arányának jelentősen módosulnia kell az alapállapotú molekula kezdeti koncentrációjának változtatásával.

Az esetlegesen képződő gerjesztett állapotú, lumineszkáló izomerek jelenlétének vizsgálatára a Mn(III)THXPyP⁵⁺ különböző bemérési koncentrációjú (10⁻⁷ - 2×10⁻⁵ M) vizes oldatainak emissziós spektrumát mértem három különböző gerjesztési hullámhossz (400 nm, 435 nm, 450 nm) alkalmazásával (**Függelék: F11. ábra a,b,c**). A vizsgálatok során a kezdeti koncentráció változásának függvényében nem tapasztaltam szignifikáns változást az emissziós intenzitások arányában adott hullámhosszú gerjesztés mellett. Ezek alapján kizárható, hogy az általam vizsgált spektrális változás a gerjesztett állapotú lumineszkáló izomerek jelenlétéből ered. Ugyanezen kísérlet alátámasztja azt is, hogy a különleges spektrális viselkedést nem mangán-porfirin dimerek okozzák, mivel ilyen alacsony koncentrációtartományban tiszta vizes oldatban nem képződnek.

17. ábra A kettős lumineszcencia jelenségének különböző lehetséges okait ábrázoló sémák: a) alapállapotú izomerek, b) egy alapállapotú molekulához tartozó gerjesztett állapotú izomerek, c) egy gerjesztett állapotú részecskéhez tartozó két világító állapot.

A kettős lumineszcencia lehetséges okai: c) eset

Az előbb ismertetett ellenőrző vizsgálatok alapján az "a" és "b" eseteket kizárhatjuk, mint a kettős lumineszcencia eredeteit. Tehát kizárásos alapon feltételezhetjük, hogy a Kasha-szabálynak ellentmondva a mangán(III)-porfirinek 450-800 nm-es tartományban megjelenő emissziós sávjai legalább három különböző emittáló gerjesztett állapottól származnak. Mind alap- és mind gerjesztett állapotban egy részecske van jelen, és a molekula legalább három világító állapottal rendelkezik (**17. ábra, c**). Ezek közül az egyik a 490 nm-nél megjelenő emissziós sávot hozza létre (S₂ fluoreszcencia), mely feltételezhetően a Soret-sávnak megfelelő gerjesztett állapothoz, vagy pedig a Soret-sávot követő 500 nm-es elnyelési sávot kialakító gerjesztett állapothoz köthető (lásd **2. táblázat**). A kis energiájú tartományban megjelenő diffúz sávrendszer (600-750 nm) pedig legalább két emittáló gerjesztett állapotból eredeztethető, amelyek
valószínűleg nemcsak az emissziós, hanem az elnyelési sávok kialakításában is részt vesznek. Ezen gerjesztett állapotok feltételezhetően a kis energiájú elnyelésekért felelősek (lásd. 2. táblázatban a Mn(III)THXPyP⁵⁺-nél szereplő: 593, 678 vagy 769 nmes elnyelési maximumokat). Fontos megjegyezni, hogy ezen kis energiájú sávok a normál típusú porfirinekben általában nem jelennek meg, és ezen fém-porfirinek esetében a fémionok orbitáljai nem vesznek részt a gerjesztésekben. Ezzel szemben a mangán(III)porfirinek fém- és ligandum-orbitáljai erősen keverednek, így létrehozva új elnyelési sávokat, ahogy azt korábban tárgyaltam a kvantumkémiai számítások alapján (**9. ábra**). Azonban a fenti vizsgálatok alapján megállapítható, hogy nemcsak az elnyelési sávokat befolyásolja a mangán(III)ion jelenléte, hanem a lumineszcencia színkép különleges viselkedéséért, a többszörös lumineszcencia jelenségéért is felelős.

Ez a különös spektrális jelenség úgy tűnik, a mezo-szubsztituált mangán(III)porfirinekre általánosan jellemző, mivel a kationos 5,10,15,20-tetrakisz(4-trimetilammónium-fenil)porfirin-mangán(III) (Mn(III)TAPP⁵⁺) és az anionos 5,10,15,20tetrakisz(4-szulfonáto-fenil)porfináto-manganát(III) (Mn(III)TPPS³⁻) emissziós spektrumainak vizsgálata is mutatja ezt a jelenséget az előző vizsgálatokkal egyező körülmények alkalmazása mellett (**F 12. ábra és F 13. ábra**).

Azt, hogy a mangán(III)-porfirinek különleges spektrális effektusa a mangán(III)komplexek egyedi elektronszerkezetéből ered, az is alátámasztja, hogy a mangán(III)porfirinek emissziós és abszorpciós sávjainak pozíciója kismértékben módosul az oldószerek és a szubsztituensek változtatásával. Tehát a közvetlen kémiai környezet változása csak kismértékben befolyásolja a mangán(III)-porfirinek elektronszerkezetét, vagyis a gerjesztett állapotok energiaszintjeit. Habár a mangán(III)-komplexek emissziós sávjainak helyét az oldószer változása számottevő mértékben nem befolyásolja, az emissziós sávok intenzitásaránya viszont erősen oldószerfüggőnek bizonyul (**12. és 13 ábra**). Ennek magyarázata az, hogy az oldószer és a komplex közötti kölcsönhatás a fényelnyelést követően (Frank-Condon átmenetben) kialakuló gerjesztett állapot sugárzásmentes relaxációját befolyásolja. Ennek folyományaként a feltételezett emittáló állapotok betöltöttsége, és ennek következtében a lumineszcencia sávok intenzitása módosul.

5.3 Mangán(III)-porfirinek alkalmazása reduktív fotokatalitikus rendszerben

5.3.1 Fotokatalitikus rendszerek homogén vizes közegben

A következő fejezetek során mangán(III)-porfirinek katalitikus viselkedését fogom tanulmányozni fotokémiai redoxirendszerekben. Korábbi tudományos munkám során a Mn(III)TMPyP⁵⁺ segítségével reduktív fotokatalitikus ciklust alakítottam ki, melyben redukálószerként trietanol-amint (TEOA), oxidálószerként metil-viologént (MV²⁺) alkalmaztam. (Függelék: F14. ábra) A metil-viologén reduktív reakciók vizsgálata során ideális modell vegyületnek számít. Redukált formájának, vagyis a metil-viologén gyökkationnak (MV⁺⁺) jellegzetes elnyelési sávjai 369 nm, 385 nm és 396 nm-nél jelennek meg az abszorpciós spektrumban. Ennek köszönhetően a metil-viologén redukciója spektrofotometriás vizsgálattal jól nyomon követhető. A fotokémiai kísérleteket minden esetben oxigénmentesített vizes közegben valósítottam meg, a besugárzást pedig kezdetben monokromatikus (433 nm) fotolízis berendezéssel végeztem. A fényforrás meghibásodásának következtében a kísérleti munkát ezzel a készülékkel nem lehetett folytatni, így a továbbiakban a besugárzás során 463 nm intenzitás-maximummal rendelkező LED fényforrás alkalmazására tértem át. Bár a Mn(III)TMPyP⁵⁺ a megváltozott besugárzási körülmények között is teljes mértékben redukálódott, a metil-viologén redukciója (vagyis a gyökkation felhalmozódása) – a szerényebb fényintenzitás következtében – jóval kisebb mértékű volt (18. ábra).



18. ábra Mn(III)TMPyP⁵⁺-t (10⁻⁵ M), 5×10⁻⁴ M trietanol-amint és 2×10⁻³ M metil-viologént tartalmazó oldat elnyelési színképének változása LED (λ_{max} = 463 nm) fény hatására.

A továbbiakban célom volt a Mn(III)TMPyP⁵⁺ különböző alkil-lánc hosszúságú származékait vizsgálni ugyanezen fotokatalitikus rendszerben. A Mn(III)THXPyP⁵⁺-nel végzett vizsgálat eredménye a **19. ábrán** látható. A kísérlet során a Mn(III)TMPyP⁵⁺esetében használt koncentrációkat és besugárzási körülményeket alkalmaztam.



19. ábra Mn(III)THXPyP⁵⁺-t (10⁻⁵ M), 5×10⁻⁴ M trietanol-amint és 2×10⁻³ M metil-viologént tartalmazó oldat elnyelési színképének változása LED (λ_{max} = 463 nm) fény hatására.

Ahogy a **19. ábrán** látható, Mn(III)THXPyP⁵⁺ jelenlétében is keletkezett metilviologén gyökkation. Referencia kísérlettel igazoltuk, hogy a reakció kizárólag fotokémiai úton játszódik le, ugyanis besugárzás nélküli oldatban semmilyen spektrális változást nem tapasztaltunk.

A fotokatalitikus ciklus első lépésében a trietanol-amin besugárzás hatására elektront ad át a gerjesztett Mn(III)THXPyP⁵⁺-nek, így az Mn(II)THXPyP⁴⁺-né redukálódik. A folyamat spektrálisan nyomon követhető, mivel az elnyelési színképen a mangán(III)-porfirin 463 nm-es elnyelési maximuma helyett a mangán(II)-porfirin 452 nm-es abszorpciós maximuma jelenik meg. A katalitikus reakció második lépése során a redukálódott Mn(II)THXPyP⁴⁺ gerjesztett állapotban

metil-viologén gyökkationná redukálja a metil-viologént, mely az abszorpciós spektrumban a korábban említett módon észlelhető.

$$Mn(III)THXPyP^{5+} + TEOA + h\nu \rightarrow Mn(II)THXPyP^{4+} + TEOA_{ox}$$
(R3)

$$Mn(II)THXPyP^{4+} + MV^{2+} + h\nu \rightarrow Mn(III)THXPyP^{5+} + MV^{*+}$$
(R4)

A metil-viologén gyökkation további jellegzetes elnyelési sávja a 605 nm-nél elhelyezkedő széles és kevésbé intenzív sáv a Mn(II)THXPyP⁴⁺ Q-sávjaival (576 nm, 623 nm) lapol át. A fotokémiai reakció kezdeti szakaszában az összes mangán(III)-porfirin átalakul mangán(II)-porfirinné, ahogy az a korábbi vizsgálatok során is tapasztalható volt. A koordinációs üregben elhelyezkedő mangánion a 210 perces besugárzás ideje alatt 2+es oxidációs állapotban marad, miközben a mangánkomplex egy része a bevilágítás során fokozatosan elbomlik. Ezek alapján megállapítható, hogy a mangán(III)-porfirin fotokémiai redukciójának sebessége nagyobb, mint a mangán(II)-porfirin fotoindukált oxidációjának a sebessége. A vizsgálat során a trietanol-amin egy idő után kiürül a rendszerből, és a porfirin komplex központi fémionja fotoreakcióban visszaalakul +3-as oxidációs állapotba.

További referencia vizsgálatok során megállapítottuk, hogy a katalitikus ciklus második lépése is csak megfelelő hullámhosszúságú besugárzás hatására történhet meg. Egy vak kísérlet során a fotokémiailag előállított mangán(II)-porfirinhez megfelelő koncentrációjú, ugyancsak oxigénmentesített metil-viologén oldatot adagoltam sötétben. Ilyen körülmények között nem tapasztaltam metil-viologén gyökkation képződését, vagyis redoxipotenciáljának megfelelően az alapállapotú mangán(II)-porfirin termikusan nem lép reakcióba a metil-viologénnel. A Mn(III)TMPyP⁵⁺ és Mn(III)THXPyP⁵⁺ jelenlétében végzett katalitikus reakciók kvantumhasznosítási tényezőjét metil-viologén gyökkation képződésén keresztül, a gyökkation felhalmozódás sebességének kezdeti meredekségéből határoztam meg. A katalizátor komplex mezo-szubsztituensén lévő alkil-lánc növelésével a fotokémiai kvantumhasznosítási tényező 1,5-ről 2,5%-ra változott.

Ilyen kísérletet szerettem volna elvégezni ugyanazon besugárzási körülmények mellett a dodecilmezo-szubsztituenssel rendelkező Mn(III)TDPyP⁵⁺-nel is, ez esetben azonban nem tapasztaltam a mangán(II)-porfirin képződését, így a metil-viologén fotokémiai redukcióját sem.

Az erősen hidrofób szubsztituens miatt a Mn(III)TDPyP⁵⁺ nem oldódik vízben, így a kísérletek során eleinte etanol-víz 1:2 arányú elegyét alkalmaztam. Az oldat oxigénmentesítése során ügyelni kell arra, hogy az oldatból az etanol nagy része már enyhe argon áram esetén is eltávozik, így a katalizátor nagy része az oldatból kiválik. Az etanol-víz arányát 1:1-re növelve a komplex oxigénmentesítés után is az oldatban maradt, azonban a reakcióelegy bevilágítása során továbbra sem ment végbe a metil- és hexilszármazéknál tapasztalt fotokémiai redukció. Egyrészt az apolárosabb közeg valószínűleg nem kedvez a fotokémiai reakció lejátszódásának, továbbá lehetséges, hogy az etanol inhibitorként viselkedik az oldatban.

További előkísérletek során a reakcióelegyben újra csökkentettem az etanol arányát (etanol-víz 2:5), illetve jóval erősebb besugárzási körülményeket, LED fényforrás helyett nagy fényintenzitású fém-halogéngőzlámpát alkalmaztam. Oxigénmentesítés során ugyan a katalizátor részleges kiválását nem tudtam megakadályozni, ezen kísérleti körülmények között azonban a Mn(III)TDPyP⁵⁺ katalitikus aktivitást mutatott (**20. ábra**).



20. ábra Mn(III)TDPyP⁵⁺-t (10⁻⁵ M), 5×10⁻⁴ M trietanol-amint és 2×10⁻³ M metil-viologént tartalmazó oldat elnyelési színképének változása nagy fényintenzitású fém-halogéngőzlámpával való besugárzás hatására.

Az előző vizsgálatokhoz hasonlóan ebben az esetben is a Mn(III)TDPyP⁵⁺ redukálódása (Mn(II)TDPyP⁴⁺, $\lambda = 455$ nm), valamint metil-viologén gyökkation megjelenése is tapasztalható. Az alkalmazott kísérleti körülmények mellett nem volt lehetőség a katalizátor pontos koncentrációjának beállítására, oxigénmentesítés során ugyanis a katalizátor minden esetben változó mértékben vált ki. A dodecil-származékkal végzett kísérletek eredménye tehát mennyiségi összehasonlításra nem alkalmas. Így mangán(III)-porfirinekre vonatkozó további vizsgálataimhoz a metil- és hexilszubsztituenssel rendelkező komplexeket használtam.

A mangán-porfirin segítségével létrehozott fotoreduktív rendszer vizsgálatát más átmenetifémion-tartalmú porfirinek alkalmazásával is elvégeztem. A Mn(III)TMPyP⁵⁺ fotokatalitikus aktivitását Ni(II)TMPyP⁴⁺ (105) és Co(III)TMPyP⁵⁺ (106) jelenlétében végzett fotoreduktív kísérletek eredményeivel hasonlítottam össze. A nikkel(II)- és kobalt(III)-porfirinekkel végzett katalitikus vizsgálatok a Mn(III)TMPyP⁵⁺-nél leírt kísérleti körülmények (**18. ábra**) alkalmazásával történtek.

A Co(III)TMPyP⁵⁺ jelenlétében a metil-viologén redukciója a mangán(III)komplexszel összhangban két lépéses folyamatban, a kobalt(III)-porfirin redukált formáján keresztül valósult meg. A reduktív katalitikus ciklus mechanizmusának hasonlósága mellett a kobalt-komplex, adott porfirin ligandum esetén a mangán(III)porfirinnél jóval hatékonyabb reduktív katalizátornak bizonyult. Hasonló körülmények között a Co(III)TMPyP⁵⁺ nemcsak jóval nagyobb metil-viologén gyökkation mennyiséget eredményezett, hanem a katalitikus ciklust közel három órás besugárzás alatt is képes volt fenntartani. A Co(III)TMPyP⁵⁺ a leírtak alapján ideális reduktív fotokémiai katalizátornak bizonyult, azonban a kobalt-komplex egyik nagy hátránya, hogy termikusan instabil.

A mangán(III)- és kobalt(III)-komplexekhez hasonlóan a Ni(II)TMPyP⁴⁺ is sikeres fotokatalizátornak bizonyult a metil-viologén és trietanol-amin által alkotott reduktív fotokatalitikus rendszerben az előbbiekkel megegyező kísérleti körülmények mellett. Ezen fotokatalitikus vizsgálatok során megállapítottuk, hogy a mangán(III)porfirin és a kobalt(III)-porfirin által katalizált redukítv fotokatalitikus rendszerektől eltérően a TEOA-ról MV²⁺-re történő elektronátadás a nikkel(II)-porfirin jelenlétében egy lépésben valósul meg, a besugárzás előtt létrejött trietanol-amin – nikkel(II)-porfirin asszociátumon keresztül. (105) A fotokatalizátor ebben az esetben egyfajta érzékenyítőként működik, mely a gerjesztési energiáját az elektrondonornak azonnal átadva közvetlen elektronátadást idéz elő az akceptor felé. Ez a mechanizmus lehet az oka annak, hogy a három vizsgált fém-porfirin komplex közül a nikkel(II)-porfirin bizonyult a leghatékonyabbnak. A nikkel(II)-porfirin nagy hátránya azonban, hogy nagyon nehezen állítható elő.

5.3.2 Fotoreduktív rendszerek micelláris környezetben

A katalizátor mezo-szubszituens alkil-láncának változtatása mellett további célom volt a mangán(III)-porfirin katalitikus aktivitásának tanulmányozása micelláris környezetben. A micelláris közeg kialakításhoz először kationos cetil-trimetilammónium-bromidot (CTAB), majd anionos nátrium-lauril-szulfátot (SLS) alkalmaztam.

A kationos detergens jelenlétében az ugyancsak felületaktív jellegű mangán(III)porfirin beépülését vártam a CTAB által kialakított micella falába. Ezzel a mangánkomplex egy olyan környezetbe kerülhet, ahol az oldat főtömegéhez képest a reagensek sokkal nagyobb koncentrációban állnak rendelkezésre, így gyakoribb molekuláris ütközéseket idézhetünk elő, melyek a katalitikus reakció gyorsulásához vezethetnek.

A Mn(III)TMPyP⁵⁺ a felhasználásával kialakított fotoreduktív rendszerben (**21. ábra**) cetil-trimetil-ammónium-bromid hozzáadásával jelentősen változott a detergens nélküli rendszerrel (**18. ábra**) összehasonlítva.



21. ábra Mn(III)TMPyP⁵⁺-t (10⁻⁵ M), 5×10⁻⁴ M trietanol-amint, 2×10⁻³ M metil-viologént és CTABot (4,38×10⁻³ M) tartalmazó oldat elnyelési színképének változása LED fényforrással történő folytonos besugárzás hatására.

A felületaktív anyag jelenlétében a metil-viologén gyökkation koncentrációja számottevő mértékben nőtt, mennyisége 20 perces bevilágítás elteltével nagyjából állandósult. A 200 perces besugárzás alatt a redukált katalizátor (Mn(III)TMPyP⁵⁺) koncentrációja a CTAB nélküli kísérletben leírtakhoz képest jóval kisebb mértékben csökkent. A kationos detergens tehát nagymértékben megnöveli a mangán-porfirin stabilitását a működő fotokatalitikus ciklus alatt. A metil-viologén gyökkation koncentrációja besugárzás alatti közel "steady state" koncentrációja azzal magyarázható, hogy a CTAB által létrehozott micella falán kialakuló kettősréteg elősegíti a vele kölcsönhatásba lépő reaktánsok fotoindukált reakciói során kialakuló töltésszeparációt, vagyis megakadályozza a fotoredukció termékeinek gyors visszaalakulását.

Ugyanezen reakciókörülmények között anionos detergens vagyis nátrium-laurilszulfát (SLS) alkalmazásával is vizsgáltam a micelláris környezet hatását. Az anionos felületaktív anyag a katalitikus reakció inhibitorának bizonyult, 60 perces bevilágítás közben a mangán(III)-porfirin redukciója nem volt tapasztalható. (**Függelék: F15. ábra**) Valószínűleg a kationos mangánkomplex és az anionos SLS közötti elektrosztatikus kölcsönhatása következtében kialakult addukt sztérikus és elektronikus gátat képez a katalizátor a reaktánsok között.

Hasonló vizsgálatokat végeztem a felületaktív Mn(III)THXPyP⁵⁺ felhasználásával kialakított fotokatalitikus rendszerben is. A reakció folyamán CTAB jelenléte nem különösebben növelte a mangán(II)-komplex stabilitását, a metiles származéknál tapasztaltakkal szemben (**22. ábra**). A metil-viologén gyökkation felhalmozódása azonban valamivel gyorsabban játszódik le, illetve a redukált termék maximális koncentrációja is nagyobb értéket ér el.



22. ábra Mn(III)THXPyP⁵⁺-t (10⁻⁵ M), 5×10⁻⁴ M trietanol-amint, 2×10⁻³ M metil-viologént és CTABot (4,38×10⁻³ M) tartalmazó oldat elnyelési színképének változása LED fényforrással történő folytonos besugárzás hatására

Anionos SLS hozzáadásával a metil-es mangán(III)-porfirines kísérlettel összhangban fotokémiai redukció nem játszódott le, azonban 50 perces besugárzás után az ellentétes töltésű micelláris rendszerrel elektrosztatikus kölcsönhatásban lévő felületaktív mangán(III)-porfirin feltételezhetően valamilyen környezeti változáson ment keresztül. A reakcióelegy besugárzásának első fél órájában nem történt változás, majd egy új típusú fényelnyelő részecske kialakulását észleltem. Noha a megváltozott sávrendszer alakja (**23. ábra**) egészen hasonlít a mangán(II)-porfirin elnyelési színképéhez, a mangán(III)-porfirineket egyértelműen jellemző 465 nm-nél található Soret-sáv helye egyáltalán nem változik, csupán némi sávszélesedés tapasztalható. Ezek alapján a mangán(III)-porfirin oxidációs állapota nem változott.

A nagyobb energiájú tartományban azonban a 380 nm-nél és 400 nm-nél lévő sávok intenzitása jelentősen csökkent, míg a 344 nm-nél található elnyelési sáv karakteresebbé vált. A Q-sávok tartományában lévő 556 nm és 591 nm-es sávok helyett az 586 nm és 629 nm-nél elhelyezkedő sávok dominálnak.



23. ábra Mn(III)THXPyP⁵⁺-t (10⁻⁵ M), 5×10⁻⁴ M trietanol-amint, 2×10⁻³ M metil-viologént és SLS-ot (1,2×10⁻² M) tartalmazó oldat elnyelési színképének változása LED fény hatására.

A fent leírtak alapján feltételezhető, hogy besugárzás hatására a mangán(III)-komplex körül megváltozott az anionos detergens részecskék elrendeződése és ez egy új típusú fényelnyelő komplexet eredményezett. A nagyobb energiájú tartományban azonban a 380 nm-nél és 400 nm-nél lévő sávok intenzitása jelentősen csökkent, míg a 344 nm-nél található elnyelési sáv karakteresebbé vált. A Q-sávok tartományában lévő 556 nm-es és 591 nm-es sávok helyett az 586 nm-nél és 629 nm-nél elhelyezkedő sávok dominálnak.

5.4 Felületaktív szabadbázisú- és mangán(III)-porfirinek fotokatalitikus szerepe oxidatív azo-színezék bontásban

A mangán(III)-porfirinek a kémiai környezetüktől függően elektron leadására is képesek, így fotoreduktív katalitikus sajátságaik mellett termikus és fotokémiai oxidáció elősegítésére is alkalmazhatók. A továbbiakban felületaktív mangán(III)-porfirinek katalitikus felhasználását és vizsgálatát tűztem ki célul fotokatalitikus oxidatív rendszerben. A mangánion szerepének tisztázása érdekében pedig a megfelelő felületaktív szabadbázisú porfirinek vizsgálatát és a kapott eredmények összehasonlítását terveztem hasonló körülmények között.



24. ábra A 4-(2-piridilazo)rezorcin (PAR) szerkezeti képlete

A fotokatalitikus oxidatív kísérletekhez szubsztrátként 4-(2-piridilazo)rezorcint (PAR) választottam (**24. ábra**), mely az azo-színezékek kémiai tulajdonságait jól reprezentálja. Továbbá az azo-színezékek a textilipari szennyvíz egyik fő komponense, így fontos feladat olyan szennyvízipari eljárások kidolgozása, melyek során ezen anyagok részleges bomlást, vagy akár teljes mineralizációt szenvednek. Továbbá ezen modellvegyülettel végzett fotokémiai kísérletek spektrofotometriás nyomon követését nagyban megkönnyíti, hogy a PAR jellemző elnyelési sávval rendelkezik, melynek maximuma $\lambda = 420$ nm-nél található.

Az oxidálószer kiválasztásánál zöldkémiai szempontokat is figyelembe véve több enyhe oxidálószerrel (levegő, oxigén gáz, hidrogén-peroxid) is előkísérletet végeztem, ezek alapján pedig a hidrogén-peroxid bizonyult leghatékonyabbnak. A fotokémiai kísérletek mellett, minden esetben elvégeztem ugyanazon reakcióelegyek vizsgálatát gerjesztő fény kizárása mellett. Ezen kísérletek során a reakcióelegyekben szobahőmérsékleten, termikus úton kémiai változást nem tapasztaltam. Ezek alapján arra következtethetünk, hogy a következőkben bemutatott reakciók csak fotokémiai úton mennek végbe.

A homogén katalitikus rendszerek vizsgálata mellett további célom volt a felületaktív porfirin vegyületek rögzítése szilárd hordozó felületére és ezek alkalmazása hasonló fotokatalitikus oxidatív rendszerben.

5.4.1 Mn(III)THXPyP⁵⁺ és H₂THXPyP⁴⁺ oxidatív fotokatalitikus hatása homogén rendszerben

A 4-(2-piridilazo)rezorcin (PAR) oxidatív bontását tanulmányoztam hidrogénperoxid, valamint különböző lánchosszúságú Mn(III)TMPyP⁵⁺, Mn(III)THXPyP⁵⁺ és Mn(III)TDPyP⁵⁺ fotokatalizátorok jelenlétében látható fény besugárzása mellett (**25. ábra**). A metil- és hexil-szubsztituált mangán(III)-porfirineket tartalmazó reakcióelegyekben az azo-színezék abszorpciós sávjának jelentős csökkenését tapasztaltam, míg az erősen hidrofób csoportot tartalmazó Mn(III)TDPyP⁵⁺ esetében mérsékeltebb változást észleltem.



25. ábra Különböző alkil-piridínium szubsztituensekkel rendelkező mangán(III)-porfirinek (10⁻⁵ M) (Mn(III)TMPyP⁵⁺, Mn(III)THXPyP⁵⁺, Mn(III)TDPyP⁵⁺) fotokatalitikus lebontási hatásának összehasonlítása a 4-(2-piridilazo)rezorcint (10⁻⁴ M) valamint hidrogén-peroxidot (10⁻⁴ M) tartalmazó fotokatalitikus oxidatív rendszerek elnyelési színképének változásán keresztül.

A dodecil-szubsztituenssel rendelkező mangán(III)-komplex reakcióelegye, oldhatósági okok miatt kis mennyiségű etanolt is tartalmazott a Mn(III)TMPyP⁵⁺ és a Mn(III)THXPyP⁵⁺ vizes oldataival szemben. A Mn(III)TMPyP⁵⁺-nel végzett korábbi

tranziens abszorpciós vizsgálatok azt mutatták, hogy a mangán(III)-porfirin hosszú élettartamú ($\tau = 53 \mu s$), triplett gerjesztett állapotát már viszonylag kis mennyiségű etanol is kioltja. Amennyiben a mangán(III)-porfirin katalitikus reakciójában ez a hosszabb élettartamú gerjesztett állapot fontos szerepet játszik, az etanol jelenléte magyarázhatná a dodeciles mangán(III)-porfirin kísérlet során mutatott mérsékeltebb fotokatalitikus hatását.



26. ábra A H₂THXPyP⁴⁺-t (10⁻⁵ M), 10⁻⁴ M 4-(2-piridilazo)rezorcint, 10⁻⁴ M hidrogén-peroxidot tartalmazó oldat elnyelési színképének változása látható fény besugárzására.

Ugyanezen kísérleti körülmények mellett vizsgáltam a megfelelő felületaktív szabadbázisú porfirineket (H₂TMPyP⁴⁺, H₂THXPyP⁴⁺ H₂TDPyP⁴⁺). Az egyes mangán(III)-porfirineknél tapasztaltakhoz képest a mangánion nélküli katalizátor a PAR jóval erőteljesebb bomlását idézte elő. Továbbá a mangán-porfirinek összehasonlítása során tapasztaltakkal ellentétben nem érzékelhető lényeges eltérés a különböző szubsztituenssel rendelkező szabadbázisú porfirinek katalitikus hatékonyságában. Ez a jelenség összhangban áll a korábbi oxidatív bontási reakcióknál tapasztaltakkal, melyek során a szabadbázisú porfirinek jó érzékenyítőnek bizonyultak szingulett oxigén generálásában. (107) (108) (109)

5.4.2 Mn(III)THXPyP⁵⁺ és H₂THXPyP⁴⁺ oxidatív fotokatalitikus vizsgálata heterogén rendszerben

Az azo-színezékek heterogén fotokatalitikus oxidatív bontásának tanulmányozásához többségében félvezető katalizátorokat, azok közül is nagyobbrészt titán-dioxidot alkalmaztak. További célom volt tehát a 4-(2-piridilazo)rezorcin oxidatív bontásának vizsgálata más típusú heterogén katalizátorok – jelen esetben szilárd hordozóra kötött szabadbázisú és mangán(III)-porfirinek – jelenlétében. A heterogén katalizátorok alkalmazásának egyik további nagy előnye, hogy a mintavételek során a katalizátor könnyedén elválasztható a reakcióelegytől, így a szubsztrát fogyása könnyebben nyomon követhető, valamint a keletkező termékek analízise is egyszerűbbé válik.

A fotokatalizátorok szilárd hordozójaként exfoliált kaolinitet használtam. A kaolinit egy tertraéderes szilícium-dioxid és oktaéderes alumínium-hidroxid rétegekből álló agyagásvány, mely a természetben gyakran előfordul, meglehetősen olcsó, nem mérgező és viszonylag inert. Ezen tulajdonságai miatt szilárdfázisú hordozóként kiválóan alkalmazható heterogén katalitikus rendszerekben.

A szabadbázisú és mangán(III)-porfirinek rögzítése exfoliált kaoliniten történt. A nyers kaolinit réteges szerkezete miatt ugyanis a kisebb molekulák vagy az agyagásvány külső felületére adszorbeálódnak, vagy a kaolinit rétegek közé interkalálódhatnak. Porfirinek esetében is a molekulák nagyobb része a rétegek közé kerülhet, így azok besugárzásra nem gerjeszthetők, ennélfogva a fotokatalitikus folyamatokban sem vehetnek részt.

A delaminálás során az agyagásvány rétegei közé egyre nagyobb méretű molekulákat interkaláltatnak, így a lapok közötti távolságot fokozatosan növelik, melynek következtében az intermolekuláris gyenge kölcsönhatások már nem képesek a rétegek összetartására. Ezáltal a folyamat végén egymástól elszeparált kvázi kétdimenziós kaolinit lapokat kapunk, melyek csavart vagy lemezes formát vehetnek fel. A porfirinek exfoliált kaolinitre történő rögzítésének részleteit a Kísérleti rész 3. fejezetében írtam le. Az eljárás során $1,06 \times 10^{-6} - 2,69 \times 10^{-6}$ mólnyi porfirin rögzült körülbelül 200 mg-nyi delaminált kaolinit felületére. A porfirin vegyületek méretétől és polaritásától függően, a katalizátor molekulák kötődésének hatékonysága 56-95 % közötti volt. A porfirinek jelenléte a delaminált kaolinit felületén IR spektroszkópiai, illetve a Mn(III)THXPyP⁵⁺ esetében TEM mérésekkel igazolható (F16. ábra). A delaminált kaolinit felületén rögzült porfirinek leoldódását a továbbiakban sem reakcióelegyek vizsgálata közben, sem egy külön kísérlet során nem tapasztaltam. Ezután az exfoliált kaolinit felületére rögzített felületaktív mangán(III)-porfiriniek heterogén fotokatalitikus hatását tanulmányoztam PAR és hidrogén-peroxid jelenlétében az előző homogén fotokatalitikus rendszereknél leírt kísérleti körülmények alkalmazása mellett (27. ábra). spektrofotometriás mérések előtt a heterogén katalizátort minden esetben А eltávolítottam a reakcióelegyekből vett mintából. A reakcióelegy vizsgálata során tehát csak az azo-színezék változását követhetjük nyomon. A különböző szénlánchosszúságú, hordozó felületén rögzített felületaktív mangán(III)-porfirinek fotokatalitikus hatásának összehasonlításakor ahhoz hasonló eredményt kaptam, mint amikor a mangán(III)porfirineket oldatfázisban alkalmaztam. Két órás besugárzás után a metil- és hexilcsoportokat tartalmazó heterogén katalizátorok meglehetősen hatékonyabbnak bizonyultak a leghosszabb szénláncot tartalmazó heterogén katalizátornál. A megfelelő homogén rendszerekkel ellentétben azonban a Mn(III)TDPyP⁵⁺ katalizátoros szuszpenzió nem tartalmazott etanolt. A katalitikus hatékonyság csökkenése így nem tulajdonítható az etanol jelenlétének.



27. ábra Exfoliált kaolinit felületére rögzített Mn(III)TMPyP⁵⁺, Mn(III)THXPyP⁵⁺ és Mn(III)TDPyP⁵⁺ (10⁻⁵ M) heterogén katalizátorok fotokatalitikus hatásának összehasonlítása látható fény besugárzása mellett, a 4-(2-piridilazo)rezorcint (10⁻⁴ M) valamint hidrogén-peroxidot (10⁻⁴ M) tartalmazó reakcióelegyek elnyelési színképének változásán keresztül.

Ezután a fotokatalikusan hatékonyabb felületaktív Mn(III)THXPyP⁵⁺ felhasználásával hosszabb bevilágítás mellett vizsgáltam az azo-színezék bomlását. A szűrt reakcióelegy elnyelési színképének vizsgálatakor két órás besugárzás után a PAR 417 nm-es sávjának csökkenése mellett egy újabb sáv megjelenését tapasztaltam 500 nm körül. További hat órányi bevilágítás alatt ez a sáv eltűnt, illetve a kiindulási vegyület sávja sem változott jelentősen (**28. ábra**).



28. ábra A PAR (10⁻⁴ M) elnyelési spektrumának változása delaminált kaoliniten rögzített Mn(III)THXPyP⁵⁺ fotokatalizátor valamint hidrogén-peroxid (10⁻⁴ M) jelenlétében, intenzív látható fény besugárzása mellett. A mintavétel során a heterogén katalizátort szűréssel eltávolítottam az oldatból.

Ahhoz, hogy a bevilágítás során bekövetkező változásokról pontosabb képet kaphassak, az előző kíséret során spektrofotometriásan vizsgált mintákat kromatográfiás módszerrel is tanulmányoztam (**29. ábra**). Ez alapján megállapítható, hogy 8 órás bevilágítás hatásra a PAR ($t_r = 3,45$ perc) eredeti mennyiségének 17,7 %-ra csökkent (t_r = 3,45 perc), valamint a kiindulási színezéknél jóval polárosabb közti termékek megjelenését tapasztaltam ($t_r = 1,12$ perc).



29. ábra A PAR-t (10⁻⁴ M), hidrogén-peroxidot (10⁻⁴ M) és delaminált kaolinitre rögzített Mn(III)THXPyP⁵⁺-t tartalmazó heterogén rendszerből származó szűrt minták kromatogramjának változása 8 órás, látható fénnyel történő besugárzás hatására. Az izokratikus elválasztás során eluensként 100% metanol oldószer és metanol 5%-os vizes oldatának 50:50 arányú elegyét alkalmaztam.

Ezt követően hasonló heterogén környezetben tanulmányoztam a megfelelő felületaktív szabadbázisú porfirinek katalitikus hatását. A szabadbázisú porfirinek homogén katalitikus kísérletei során tapasztaltakhoz hasonlóan a katalizátor ebben az esetben is lényegesen hatékonyabbnak bizonyult a mangán(III)-porfirineknél (**30. ábra**).



30. ábra A PAR (10⁻⁴ M) elnyelési spektrumának változása delaminált kaoliniten rögzített H₂THXPyP⁴⁺ fotokatalizátor valamint hidrogén-peroxid (10⁻⁴ M) jelenlétében, intezív látható fény besugárzása mellett. A mintavétel során a heterogén katalizátort szűréssel eltávolítottam az oldatból.

A különböző alkil-piridínium csoportok lánchossza heterogén katalitikus reakciók során sem befolyásolta számottevően a szabadbázisú porfirinek fotokatalitikus hatékonyságát (Függelék: F17. ábra), tehát a további, szabadbázisú porfirinekkel kapcsolatos eredményeimet a H₂THXPyP⁴⁺-en keresztül fogom bemutatni. Ez az eredmény, valamint a megfelelő homogén rendszerek tanulmányozása során kapott hasonló tapasztalatok azt sugallják, hogy a szabadbázisú porfirineknek a fotokatalitikus folyamatok során nem szükséges közvetlenül érintkeznie az azo-színezékkel. A szabadbázisú porfirin besugárzás hatására valószínűleg nagy mennyiségben valamilyen reaktív oxidatív részecskét (pl: szingulett oxigén) generál, mely így viszonylag rövid időn belül képes megtámadni és oxidálni az azo-színezékket. A mangán(III)-porfirinek esetében viszont a szubsztrátnak a katalitikus reakció létrejöttéhez valószínűleg a mangánkomplexszel adduktumot kell létrehoznia, amihez jóval több idő szükséges. Ez azt jelenti, hogy a mangán-tartalmú és a fémion nélküli porfirinek által katalizált fotooxidációs folyamatok mechanizmusa alapvetően eltér, így valószínűleg a keletkező bomlástermékek is különbözhetnek.

Az eddigi mangán(III)- és szabadbázisú porfirinekkel végzett fotokatalitikus oxidációs vizsgálataimat 50 ml térfogatú reakcióeleggyel végeztem. Ahhoz, hogy a keletkező termékelegy összetételéről több információt szerezhessek, mindkét típusú katalitikus rendszer esetében méretnövelést kíséreltem meg. A szabadbázisú porfirinek esetében a tízszeres méretnövelés sikeresnek bizonyult, továbbá nem befolyásolta számottevően a reakció sebességét. A mangán(III)-porfirinek esetében azonban az ugyanilyen mértékű méretnövelést nem sikerült megvalósítani, a katalitikus folyamat ilyen körülmények között nem játszódott le. A mangán(III)-porfirin bomlástermékeit így csak bizonyos korlátok között tudtam vizsgálni.



31. ábra A PAR szabadbázisú H2THXPYP⁴⁺ által katalizált fotooxidatív bomlási folyamatának összehasonlítása homogén és heterogén rendszerben, a PAR-koncentráció változásán keresztül. Mind a homogén mind a heterogén vizes rendszer 10⁻⁴ M PAR-t, 10⁻⁴ M hidrogén-peroxidot, valamint 10⁻⁵ M H2THXPYP⁴⁺-t tartalmazott, a bevilágítás nagy intenzitású látható fénnyel történt. A színezék koncentrációjának változását HPLC-DAD módszerrel követtem.

Ezt követően vizsgáltam hogyan befolyásolja a delaminált kaolinit szilárd hordozó jelenléte a szabadbázisú porfirin fotokatalitikus hatását. Az azo-színezék koncentrációváltozásának pontos meghatározásához ebben az esetben A PAR bomlási folyadékkromatográfiás módszert alkalmaztam. sebességét nagymértékben növelte, amikor a H₂THXPyP⁴⁺ exfoliált kaolinit felületére rögzítve alkalmaztam. Korábbi tapasztalatok szerint besugárzás hatására exfoliált kaolinitek is képesek szerves vegyületek bizonyos mértékű bontására. (95) Egy vak kísérletben a PARt exfoliált kaolinit jelenlétében intenzív látható fénnyel sugároztam be. Több órás besugárzás hatására a PAR abszorpciós sávjának csekély mértékű csökkenést tapasztaltam. А heterogén szabadbázisú porfirin katalizátor megnövekedett hatékonyságának oka feltételezhetően az, hogy az azo-színezék kismértékben adszorbeálódik a heterogén katalizátor felületére, így a szubsztrát a katalizátor felületén képződött reaktív oxidatív ágenssel könnyebben reakcióba lép.

A szabadbázisú és mangán-porfirinek heterogén katalitikus mechanizmusának további elemzéséhez IR és Raman spektroszkópiai vizsgálatokat is végeztem. Mangánés szabadbázisú porfirinek reakcióelegyéből 2-2 órás besugárzást követően katalizátortól elválasztva mintát vettem, melyet a Kísérleti rész 4.4-es fejezetében leírt módon készítettem elő.

Ezen előzetes vizsgálatok azt jelzik, hogy a két különböző típusú katalizátoron végzett oxidációs folyamatok mechanizmusa jelentősen eltér. A két különböző katalitikus kísérlet reakcióelegyéből származó minták Raman spektruma alapján 2 órás besugárzás alatt a szabadbázisú porfirin jelenlétében az azo-színezék nitrogén-nitrogén kettős kötése teljes mértékben eltűnt (**33. ábra**), míg a mangán(III)-komplex jelenlétében nem tapasztaltam az azo-kötés eltűnését. A Mn(III)THXPyP⁵⁺ alkalmazásával az aromás C-H rezgésekhez tartozó 2928 cm⁻¹ sáv szinte eltűnik, míg a hidoxilcsoportokhoz tartozó széles sáv 3347 cm⁻¹-nél domináns marad a reakcióelegyből preparált minta IR spektrumában (**32. ábra**). A C-H rezgések eltűnése a rezorcin és piridil gyűrűk szubsztitúciójára, valószínűleg hidroxileződésére utal. Ezt a feltételezést alátámasztják a mangán(III)-porfirinnel végzett kromatográfiás vizsgálatok is, melyek során a köztitermékek jóval polárosabbnak bizonyultak a kiindulási vegyületnél.



32. ábra: A PAR-t (10⁻⁴ M), hidrogén-peroxidot (10⁻⁴ M), exfoliált kaolinitre adszorbeált Mn(III)THXPyP⁵⁺-t (10⁻⁵ M) (kék) illetve H₂THXPyP⁴⁺ -t (10⁻⁵ M) (piros) tartalmazó heterogén katalitikus oxidatív rendszerből származó minta infravörös spektruma két órás látható fénnyel történt besugárzás után. (A heterogén katalizátort a mintavételt követően eltávolítottam az oldatból.)



33. ábra A PAR-t (10⁻⁴ M), hidrogén-peroxidot (10⁻⁴ M), exfoliált kaolinitre adszorbeált Mn(III)THXPyP⁵⁺-t (10⁻⁵ M) (kék) illetve H₂THXPyP⁴⁺ -t (10⁻⁵ M) (piros) tartalmazó heterogén katalitikus oxidatív rendszerből származó minta Raman spektruma két órás látható fénnyel történt besugárzás után. (A heterogén katalizátort mintavételt követően eltávolítottam az oldatból.)

Az eddigi vizsgálatok alapján tehát kijelenthetjük, hogy a 4-(2-piridilazo)rezorcin fotokémiai bontását a mangán(III)- és szabadbázisú porfirinek különböző sebeséggel és más-más oxidatív mechanizmus szerint katalizálják.

A mangán(III)-porfirinek fotokémiai oxidatív katalitikus reakciói általában annak +4-es és +5-ös oxidációfokú (P)Mn^{IV}=O és (P)Mn^V=O intermedierein keresztül valósulnak meg. (110) A (P)Mn^{IV}=O oxo-komplex úgy keletkezhet, hogy a mangán(III)porfirinhez axiálisan koordinálódó hidroxidion a fém és ligandum közötti fotoindukált, homolitikus kötésfelhasadáson keresztül redukálja a mangán(III)-porfirint. Ezután a vizes oldatban lévő oldott oxigén több lépésben (P)Mn^{IV}=O oxo-vegyületté oxidálja a mangán(II)-porfirint. (111) (112) Az általam vizsgált fotokatalitikus rendszerekben ezen folyamat valószínűleg a mangán(III)-porfirin és a hozzá axiálisan koordinálódó hidrogénperoxid közötti fotoindukált kötésfelhasadáson keresztül megy végbe. A keletkező (P)Mn^{IV}=O-ból diszproporciós reakció során erősen reaktív (P)Mn^V=O oxo-komplex képződik:

$$2 (P)Mn^{IV} = O + H^{+} \leftrightarrow (P)Mn^{V} = O + (P)Mn^{III}OH$$
(R5)

Bár a fenti reakció alapvetően egyensúlyi folyamat, a szinproporció jóval lassabban játszódik le a diszproporciónál, illetve a poláros oldószeres környezet is a diszproporciós reakciónak kedvez. (113) Ezek alapján valószínűsíthető, hogy az általam vizsgált fotokémiai oxidatív rendszerben alkalmazott mangán(III)-porfirinek a +5-ös oxidációs állapotú (P)Mn^V=O oxo-komplexekké alakulva vesznek részt a PAR oxidációs folyamataiban.

A reaktív mangán-oxo-komplexek képződésében fontos szerepet játszik az axiális helyzetű hidrogén-peroxid és a mangán(III)ion közötti kötésfelhasadás. Ez a lépés annál könnyebben játszódik le, minél elektronhiányosabb a mangán(III)-porfirin központi ionja körül kialakult környezet. (114) A mangán(III)-porfirin szubsztituenseinek módosításával a mangán(III)ion körüli elektronsűrűség változhat, így elektronszívó szubsztituensek alkalmazásával a kötésfelhasadás könnyebben lejátszódik, míg elektronküldő szubsztituensek jelenlétében a felhasadás nehezebben valósul meg. Ez magyarázatot adhat a különböző alkil-piridínium szubsztituenssel rendelkező felületaktív mangán(III)-porfirinek fotokatalitikus aktivitásánál tapasztalt különbségekre. A Mn(III)THXPyP⁵⁺ és Mn(III)TMPyP⁵⁺ fotokatalitikus alkalmazásával a PAR bomlásánál elhanyagolható különbséget tapasztaltam. A Mn(III)DPyP⁵⁺ esetében, ahol a dodecil-lánc nagyobb mértékben megnövelte a porfirin koordinációs elektronsűrűségét, mind heterogén, mind homogén rendszerben jóval mérsékeltebb katalitikus aktivitást hogy Mn(III)DPyP⁵⁺-ben lévő tapasztaltam. Ezek alapján valószínűsíthető, megnövekedett elektronsűrűség nem kedvez a (P)Mn^{IV}=O, majd a (P)Mn^V=O oxokomplexek kialakulásának. A fent leírtak alapján a mangán(III)-porfirinek a 4-(2piridilazo)rezorcint fotokatalitikus oxidatív reakciójában az alábbi séma szerint vesznek részt:



34. ábra A mangán(III)-porfirint, PAR-t és hidrogén-peroxidot tartalmazó oxidatív fotokatalitikus ciklus sematikus ábrázolása.

Vizsgálataim során a szabadbázisú porfirinek a mangán(III)-porfirineknél jóval hatékonyabb oxidatív fotokatalizátornak bizonyultak. Ennek oka a két katalizátor eltérő fotofizikai tulajdonságaikban keresendő. A szabadbázisú porfirinek a gerjesztést követően nagy hatékonyságú spinváltó átmenettel (ISC) S₁ állapotból T₁ állapotba kerülhetnek. (H₂TMPYP⁴⁺ $\phi_{ISC} = 0.92$ (115)) Ezen hosszabb élettartamú ($\tau_{trip} = 0.165$ ms (115)) gerjesztett állapotban a porfirinek többféle fizikai és kémiai folyamatban vehetnek részt. Egyrészt fotokémiai érzékenyítőként oldott oxigén jelenlétében szingulett oxigént generálhatnak, illetve elektronátadási reakcióban közvetlenül szuperoxid gyökaniont, közvetett módon hidroxil-gyököket képezhetnek, illetve magával a szubsztráttal is reagálhatnak. A szabadbázisú porfirinek oxigén és hidrogén-peroxid jelenlétében tehát többféle reaktív részecskét generálhatnak, melyek által többféle módon oxidálhatja a szubsztrátot.

Ezzel szemben a fényelnyelést követően a mangán(III)-porfirinek esetében belső konverziós (IC) folyamat dominál. (114) Ennek következtében valószínűleg a fémion nélküli porfirinhez képest nem elég hatékonyan tud triplett gerjesztett állapotba kerülni, vagyis nem fotoérzékenyítőként vesz részt a katalitikus folyamatban. A mangán(III)-porfirnek tehát nem a fotokémiai úton generált oxidatív részecskék által oxidálják az azoszínezéket, hanem közvetlenül a mangán(V)-oxo-porfirin révén. Ez jelentősen lassíthatja a katalitikus folyamatot, vagyis magyarázatot adhat a mangán(III)-porfirinek és a szabadbázisú porfirin fotokatalitikus hatékonysága közötti jelentős különbségre.

6 Összefoglalás

Jelen dolgozatban felületaktív mangán(III)-porfirinek fotofizikai tulajdonságait tanulmányoztam és értelmeztem, majd ugyanezen komplexek fotokatalitkus alkalmazhatóságát vizsgáltam oxidatív és reduktív rendszerekben. Fotofizikai vizsgálataim során különböző spektroszkópiai módszereket alkalmaztam. Továbbá a mangán(III)-porfirinek elnyelési sávjainak részletes elemzéséhez kvantumkémiai számítások eredményeit is felhasználtam. A mangán(III)-komplexek fotokatalitikus folyamatainak változását spektrofotometriásan követtem, míg az oxidatív katalitikus rendszer jellemzéséhez a termékelegyet FT-IR, Raman spektroszkópia és kromatográfiás módszerekkel is vizsgáltam. Ezen vizsgálatok során kapott tudományos eredményeimet az alábbi tézispontokban foglaltam össze:

I. Időfüggő sűrűségfunkcionál elméleti számítások segítségével értelmeztem a mangán(III)-porfirinek elnyelési spektrumát, azonosítottam az egyes átmenetekben résztvevő molekulaorbitálokat, valamint tisztáztam az axiális vízligandumok elektronátmenetekre gyakorolt hatását.

Különböző alkil-lánchosszúságú, felületaktív mangán(III)-porfirinek elnyelési színképét mértem és hasonlítottam össze. A mangán(III)-porfirinek abszorpciós sávjainak értelmezéséhez időfüggő sűrűségfunkcionál módszerrel (TD-DFT) elvégzett kvantumkémiai számítások eredményeit elemeztem több különböző mangán(III)-porfirin modellre. A modellvegyületekre számított spektrumok jó egyezést mutatnak a kísérleti spektrumok abszorpciós maximumaival. A mangán(III)-porfirin modellekre kapott számítási eredmények és a mért kísérleti adatok alapján sikerült azonosítanom és jellemeznem a mangán(III)-porfirinek elnyelési sávjaiért felelős elektronátmeneteket valamint az azokban résztvevő molekulaorbitálokat.

 TD-DFT számítások alapján megállapítottam, hogy a Mn(III)P⁺ (ahol P a mezo-szubsztituens nélküli porfirinvázat jelöli) abszorpciós spektrumának Soret-sávja ligandumon belüli (LL) és ligandumról a fémre történő töltésátviteli (LMCT) átmenetek keverékéből ered, míg a nagyobb energiájú és a Q-sávok jellemzően tiszta vagy kevert fémorbitálokra történő LMCT átmenetekből származnak. Az LMCT gerjesztések többsége a mangán eg (d_{xz}, d_{yx}) pályáira érkezik, emellett azonban a mangán d_{z2} és d_{x2-y2} orbitáljai is fontos szerepet töltenek be a töltésátviteli átmenetekben.

- 2. Az oldószer spektrális hatásának tisztázása érdekében az explicit és implicit víz jelenlétének befolyását is vizsgáltam, hogy mennyire módosítja a Mn(III)P⁺ elektronátmeneteinek jellegét. Kimutattam, hogy az implicit vízmodell (kontinuum dielektrikum modell) alkalmazása elhanyagolható mértékű hatást gyakorol a Mn(III)P⁺ számított elektronátmeneteire. Ezzel szemben számottevő változások figyelhetők meg explicit axiális vízligandumok jelenlétében az $Mn(III)P^+$ abszorpciós sávjainak értelmezésekor. Az explicit víz alkalmazásával kapott számítási eredmények kiváló egyezést mutatnak a kísérleti abszorpciós sávmaximumokkal. Azt is megállapítottam, hogy axiális vízligandumok jelenlétében több esetben megváltozott a Mn(III)P⁺ molekulapályáinak energiasorrendje, azonban az orbitálok jellege és összetétele csupán kismértékben módosult. Az axiális vízligandumok hatására az abszorpciós sávok többségében különböző mértékben nőtt a ligandumon belüli elektronátmenetek járuléka. A vízmolekulák axiális helyzetének következtében a mangán dz2 orbitálja már nem vesz részt az elektronátmentekben, ezzel szemben a dxy pályája elérhetővé válik az elektrongerjesztések számára.
- 3. A spektrális jellemzéseken túl a kvantumkémiai számítások lehetőséget nyújtottak a Mn(III)-porfirinek szerkezeti leírására. Ezek alapján kimutattam, hogy a Mn(III)P⁺ D_{4h} szimmetriával rendelkezik, ebből következőleg sík alkatú, és ez a szerkezet két explicit vízmolekula koordinálódásával sem változik. Ezzel szemben a mezo-szubsztituensek jelenléte miatt enyhe nyeregtorzulás jön létre a Mn(III)TMPyP⁵⁺ komplexnél.
- II. A mangán(III)-porfirinek fluoreszcencia spektrumának részletes vizsgálatával bizonyítottam, hogy a 450-800 nm tartományban megjelenő négy emissziós sáv legalább három különböző világító gerjesztett állapotból ered, vagyis ezen komplexek a többszörös lumineszcencia jelenségét mutatják.

Különböző lánchosszúságú felületaktív mangán(III)-porfirinek lumineszcencia színképét tanulmányoztam különböző hullámhosszú gerjesztő fény alkalmazásával.

Ezt követően egy kiválasztott felületaktív mangán(III)-porfirin emissziós spektrumát és lumineszcencia élettartamát vizsgáltam különböző oldószerekben a besugárzási energia változtatása mellett.

- Ezen vizsgálatok eredményei alapján megállapítottam, hogy a mangán(III)porfirinek lumineszcencia tulajdonságaira a Kasha-szabály nem érvényes. A mangán(III)-porfirinek 600-750 nm hullámhossztartományában megjelenő három emissziós sáv intenzitásaránya ugyanis 400-450 nm-es gerjesztési hullámhossztartományban jelentősen függ a gerjesztő fény hullámhosszától, vagyis a mangán(III)-porfirinek a többszörös lumineszcencia jelenségét mutatják.
- 2. További fotofizikai vizsgálatokkal feltártam a mangán(III)-porfirinek többszörös lumineszcenciájának okát. Bizonyítottam, hogy alap- és gerjesztett állapotban is egy részecske van jelen az oldatban. Tehát a mangán(III)-porfirinek rendhagyó lumineszcencia tulajdonsága a különleges elektronszerkezetből ered.
- 3. Az emissziós színképek oldószer- és hőmérsékletfüggésének, valamint a gerjesztett állapotok élettartam-vizsgálatai alapján feltételezhető, hogy a mangán(III)-porfirinek 450-800 tartományban lévő négy emissziós sávja legalább három világító gerjesztett állapot következménye. Ezek közül a legnagyobb energiájú a 490 nm-nél megjelenő S₂ fluoreszcenciáért felel, mely feltehetően a Soret-sávnak megfelelő gerjesztett állapothoz, vagy pedig a Soret-sávot követő 500 nm-es kis oszcillátorerősségű elnyelési sávot kialakító gerjesztett állapothoz tartozik. A 600-800 nm-es tartományban megjelenő diffúz sávrendszer legalább két emittáló gerjesztett állapotból származhat, melyek feltehetően az emissziós sávok mellett a nagy hullámhosszú elnyelésekért is felelősek.
- III. Mangán(III)-porifinek segítségével reduktív fotokatalitikus ciklust alakítottam ki trietanol-amin és metil-viologén jelenlétében, melyet homogén rendszer mellett micelláris környezetben is vizsgáltam.

A redukciós ciklusban végbemenő folyamatokat a reakcióelegy UV-Vis elnyelési sávjainak változásán keresztül követtem.

 Megállapítottam, hogy a fotokatalitikus ciklus első lépésében a trietanol-amin redukálja a gerjesztett Mn(III)-porfirint. A keletkezett mangán(II)-porfirin szintén fotoindukált folyamatban elektront ad át az oldatban lévő metilviologénnek.

- 2. E katalitikus ciklust a metil-szubsztituált Mn(III)TMPyP⁵⁺-en kívül a felületaktív Mn(III)THXPyP⁵⁺ és Mn(III)TDPyP⁵⁺ jelenlétében is tanulmányoztam azonos kísérleti körülmények mellett. Metil- helyett hexil-szubsztituált mangán(III)-porfirint alkalmazva kimutattam, hogy a fotokatalitikus ciklus fotokémiai kvantumhasznosítási tényezője jelentősen nőtt (1,5-ről 2,5%-ra) az erőteljesebben elektronküldő szubsztituens hatására. (A kevéssé vízoldható dodecil-szubsztituált származékkal már nem lehet további kvantitatív összehasonlítást végezni).
- 3. Ugyanezen Mn(III)TMPyP⁵⁺ és Mn(III)THXPyP⁵⁺ segítségével kialakított reduktív katalitikus rendszert tanulmányoztam micelláris környezetben is. Megállapítottam, hogy kationos cetil-trimetil-ammónium-bromid (CTAB) jelenlétének hatására a Mn(III)TMPyP⁵⁺ felhasználásával kialakított fotoreduktív rendszerben a metil-viologén gyökkation felhalmozódása számottevően megnőtt, majd a további besugárzás alatt koncentrációja közel állandó maradt. Emellett a kationos felületaktív vegyület jelentősen megnövelte a mangán-porfirin stabilitását a működő fotokatalitikus ciklus alatt. A kationos detergens jelenléte megnövelte a redukált termék maximális Mn(III)THXPyP⁵⁺-nel koncentrációját а kialakított fotokatalitikus rendszerben is, illetve a metil-viologén gyökkation felhalmozódása valamivel gyorsabban következett be. Ez alapján arra következtettem, hogy a micella falán kialakuló kettősréteg elősegíti a reaktánsok fotoindukált reakciói során fellépő töltésszeparációt, s így akadályozza a fotoredukció termékeinek gyors visszaalakulását. Ezzel összhangban a lauril-szulfáttal kialakított negatív töltésű micelláris környezet a katalitikus ciklus inhibitorának bizonyult.
- IV. Mangán(III)-porfirin és szabadbázisú porfirin katalizátorok alkalmazásával oxidatív fotokatalitikus rendszert hoztam létre a 4-(2-piridilazo)rezorcin bontására. A katalitikus reakciót homogén közeg mellett heterogén rendszerben is vizsgáltam, ahol a porfirint kaolinit agyagásvány felületén immobilizáltam.

Különböző alkilcsoporttal rendelkező felületaktív mangán(III)-porfirinek fotokatalitikus alkalmazhatóságát vizsgáltam 4-(2-piridilazo)rezorcin (PAR)

oxidatív lebontásánál. A vizsgált azo-színezék fotokatalitikus bontásásához tehát katalizátorként Mn(III)TMPyP⁵⁺-t, Mn(III)THXPyP⁵⁺-t és Mn(III)TDPyP⁵⁺-t használtam hidrogén-peroxid és intenzív látható fény alkalmazása mellett.

- kísérletek А homogén közegben végzett eredményeinek 1. vizes hogy а Mn(III)TMPvP⁵⁺ összehasonlítása során kimutattam, és Mn(III)THXPyP⁵⁺ jelenlétében a PAR elnyelési sávja erősen csökkent, míg a dodecil-szubsztituált mangán(III)-porfirin jelenlétében a PAR degradációja jóval mérsékeltebbnek bizonyult. Az előbbiekkel megegyező kísérleti körülmények mellett tanulmányoztam ugyanazon alkilpiridíniumszubsztituált szabadbázisú porfirinek fotokatalitikus oxidatív hatását is. A különböző hosszúságú alkil-csoporttal rendelkező szabadbázisú porfirinek katalitikus hatékonysága között szignifikáns különbséget nem találtam. Emellett a fémion nélküli porfirinek a megfelelő mangán(III)-porfirinekkel összehasonlítva az azo-színezék lebontásában jóval gyorsabb és hatékonyabb fotokatalizátoroknak bizonyultak. A szabadbázisú porfirinek nagyobb hatékonysága feltehetően az általuk generált szingulett oxigén hatásának a következménye.
- 2. A mangán(III)- és szabadbázisú porfirin katalizátorokat exfoliált kaoliniten rögzítettem, majd a homogén rendszerekhez hasonló körülmények mellett alkalmaztam 4-(2-piridilazo)rezorcin fotokatalitikus oxidatív bontására. Kimutattam, hogy a megfelelő homogén rendszerekben tapasztaltakhoz hasonlóan a kaolinithez rögzített mangán(III)-porfirinek közül a dodecilszármazék katalitikus hatékonysága ebben az esetben is mérsékeltebb a kisebb alkil-lánccal rendelkező mangán(III)-porfirinekéhez képest. Emellett megállapítottam, hogy a rögzített szabadbázisú porfirinek a megfelelő mangán-porfirinekhez képest jóval hatékonyabb fotokatalizátorok az azoszínezék bontásában. A rögzített Mn(III)THXPyP⁵⁺ heterogén katalizátort hosszabb besugárzási idő alatt tanulmányozva megfigyeltem, hogy a fotokatalízis során a színezék az eredeti koncentrációjának töredékére (17,7%) csökkent 8 óra alatt. Ez alatt a kiindulási vegyületnél jóval polárosabb köztitermék képződését majd bomlását mutattam ki.
- Kromatográfiás vizsgálatok segítségével összehasonlítottam a heterogén és a homogén rendszerekben felhasznált, hexil-csoportot tartalmazó szabadbázisú porfirin katalitikus hatékonyságát 4-(2-piridilazo)rezorcin fotokatalitikus

oxidatív degradációja során. Megállapítottam, hogy a katalizátor rögzítése nagymértékben megnövelte a PAR bomlási sebességét, ami azzal magyarázható, hogy a szubsztrátum adszorpciója elősegítette reakcióját a fotokatalitikusan képződő oxidatív ágenssel. Az eddigi fotokémiai kísérletek, valamint a két különböző típusú rendszer reakcióelegyeinek IR és Raman spektroszkópiai vizsgálata alapján azt feltételezem, hogy a szabadbázisú porfirinek fotoérzékenyítéssel szingulett oxigént generálva közvetett módon oxidálják az azo-színezéket. Ezzel szemben a mangán(III)-porfirin hidrogénperoxid jelenlétében mangán(V)-oxo-porfirinné alakulva a szubsztráttal közvetlenül reagálva oxidálja a PAR-t.

7 Summary

In this dissertation, the study of photophysical and photochemical properties of surfactant manganese(III) porphyrins is presented along with the investigation of the photocatalytic applicability of these complexes in oxidative and reductive systems. The absorption bands, fluorescence spectra, and fluorescence lifetimes of surfactant manganese(III) porphyrins were recorded and interpreted at various experimental conditions. Besides the experimental spectra of manganese(III) complexes, extensive quantum chemical calculations (TD-DFT) were utilized for the interpretation of the absorption bands of manganese(III) porphyrins. The photocatalytic processes of manganese(III) complexes were followed by spectrophotometric measurements. To characterize the photocatalytic oxidative system of manganese(III) porphyrins, the reaction mixtures were also analyzed by using FT-IR, Raman spectroscopy, and chromatographic measurements. The scientific results of these studies are briefly summarized in the following thesis points:

I. The absorption spectra of manganese(III) porphyrins were interpreted by using time-dependent density functional theory calculations. The molecular orbitals which participate in electronic transitions regarding the absorption bands were identified and described. The impact of axial water ligands on the electronic transitions has also been revealed.

The absorption spectra of different surfactant manganese(III) porphyrins were recorded and compared in aqueous media. Time-dependent density functional theory calculations were performed for various manganese(III) porphyrin model compounds ($Mn(III)P^+$, $Mn(III)P^+$ • 2H₂O and $Mn(III)TMPyP^{5+}$) to identify and interpret the electronic transitions regarding their absorption. The positions of the theoretical bands show a good agreement with the experimental absorption maxima of the manganese(III) porphyrins. The electronic transitions belonging to the absorption bands and the related molecular orbitals were successfully identified.

 Based on the outcome of the TD-DFT calculations, it has been revealed that the Soret-band of Mn(III)P⁺ involves L-L (ligand to ligand) and LMCT (ligand to metal charge transfer) transitions in almost equal ratios, while the higherenergy bands and the Q-bands are originated from LMCT transitions to either pure or mixed metal orbitals. The majority of the LMCT excitations arrive at the $e_g (d_{xz}, d_{yx})$ orbitals of manganese(III). Besides, its d_{x2-y2} and d_{z2} orbitals also play a significant role in the LMCT transitions.

- 2. Besides the gas-phase model of Mn(III)P⁺, the effect of implicit and explicit water on the absorption spectra of manganese(III) porphyrin has also been studied. The implicit water had no significant impact on the calculated electronic transitions. However, the presence of explicit axial water ligands (Mn(III)P⁺•2H₂O) significantly modified the interpretation of the absorption bands. The agreement between the theoretical and the experimental absorption maxima was considerably improved when explicit water was utilized in the TD-DFT calculations. Furthermore, the presence of axial water ligands significantly changed the energy order of the molecular orbitals, although it had only a slight effect on their nature and atomic composition. The explicit water generally increases the contribution of the L-L transitions in the bands, however, the manganese orbitals still play an important role in the electronic transitions. It was also revealed that the excitation to the pure d_{z2} manganese orbital completely ceased, while a new manganese orbital, d_{xy}, became available, owing to the presence of axial water ligands.
- 3. The quantum chemical calculations allowed us to describe the structure of the manganese(III) porphyrins. Based on these results, it was shown that the equilibrium geometry of Mn(III)P⁺ belongs to the D_{4h} point group, thus, it has a planar structure. The presence of axial water ligands causes no distortion in the planar structure of the unsubstituted Mn(III)P⁺. Contrary to this, the structure of Mn(III)TMPyP⁵⁺ has a saddle distortion.
- II. It has been proved that the four emission bands of the manganese(III) porphyrins in the range of 450-800 nm of the fluorescence spectra are originated from at least three distinct emitting excited states, which means that manganese(III) porphyrins display multiple luminescence phenomena. The fluorescence spectra of methyl-, hexyl- and dodecyl-pyridinium substituted manganese(III) porphyrins were studied at the excitation range of 300-450 nm in aqueous media. The emission spectra and lifetime of the hexyl derivative were measured at the same excitation-energy range in solvents of various polarity.
 - 1. Based on these results, it has been concluded that the spectral behavior of manganese(III) porphyrins strongly contradicts Kasha's rule. By exciting the

complexes at the range of 400-450 nm, remarkable changes can be observed in the intensity ratios of the fluorescence bands in the range of 600-750 nm, which means that manganese(III) porphyrins have a multiple luminescence.

- Based on the results of additional photophysical investigations, it has been revealed that there are no isomers either in ground or in excited state of manganese(III) porphyrins which may cause the multiple luminescence. According to this, the phenomenon originates from the unique electronic structure of manganese(III) porphyrins.
- 3. Based on the solvent and temperature dependence of the emission spectra, and fluorescence lifetime measurements, the four observed emission bands of manganese(III) porphyrins in the 450-800-nm range are the result of at least three distinct emitting excited states. The band in the 450-500-nm range (S₂ fluorescence) can be related to the excited state involved in the Soret-band or in the absorption band of low oscillator strength at around 500 nm. On the other hand, the group of bands at 600-800 nm can be the result of at least two radiative states which may also responsible for certain low-energy absorption bands.

III. Photocatalytic reductive systems were realized by using different alkyl-pyridinium substituted manganese(III) porphyrins in the presence triethanolamine and methylviologen in homogeneous and micellar environments.

The process of the reductive photocatalytic systems was followed by spectrophotometric measurements.

- It was established that triethanolamine reduces the excited manganese(III) porphyrin catalyst in the first step of the photocatalytic cycle. Subsequently, methylviologen gains an electron from the formed manganese(II) porphyrin, which is also a photoinduced reaction.
- 2. This catalytic cycle has been studied by application of Mn(III)TMPyP⁵⁺, Mn(III)THXPyP⁵⁺, and Mn(III)TDPyP⁵⁺ under the same conditions. It has been shown that the overall quantum yield for the formation of methylviologen radical was increased from 1.5 to 2.5% when hexyl-pyridinium substituted manganese(III) porphyrin was utilized as a catalyst instead of the methyl derivative, due to the stronger electron donating group.

A similar photocatalytic cycle was also created by using Mn(III)TDPyP. (In the case of the poorly water-soluble dodecyl derivative, however, a quantitative comparison was not possible.)

- 3. The above described photocatalytic reactions were also studied in cationic (CTAB) and anionic (SLS) micellar environments. It has been established that the presence of the cationic detergent significantly enhanced the amount of the methylviologen radicals in the case of Mn(III)TMPvP⁵⁺. In addition, a moderate increase in the stability of the Mn(III)TMPyP⁵⁺ catalyst was also observed in the presence of cationic surfactant. In the case of the Mn(III)THXPyP⁵⁺ catalyst, it has been observed that the concentration of methylviologen radicals also increased in presence of cationic micelles. Based on these observations, it has been concluded that the electrical double layer of micelles promotes the charge separation which occurs during the photoinduced reaction of the reactants. Therefore, the reversed reaction of the products is strongly hindered. The anionic detergent had a strong inhibitor effect on the photocatalytic processes of both manganese(III) porphyrin catalysts. The cationic manganese complexes may form electrostatic adducts with the anionic detergent, preventing the photocatalysts to encounter the reactants.
- IV. Photocatalytic oxidative systems were realized for the decomposition of 4-(2pyridylazo)resorcinol by using manganese(III) and free-base porphyrins as photocatalysts. Besides the homogeneous environment, the photocatalytic reactions were studied by using heterogeneous catalysts where the porphyrin compounds were immobilized on the surface of kaolinite.

The photocatalytic application of methyl-, hexyl-, and dodecyl-pyridinium substituted manganese(III) porphyrins was examined during the oxidative degradation of 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) azo-dye in water solution. These photocatalytic experiments were carried out by using hydrogen-peroxide as an oxidative reagent and metal-halide lamp as an intensive visible-light source.

 During these experiments, Mn(III)TMPyP⁵⁺ and Mn(III)THXPyP⁵⁺ were found to be more efficient photocatalysts than the hydrophobic Mn(III)TDPyP⁵⁺. The catalytic activity of the corresponding free-base porphyrins was also investigated under similar experimental conditions. Although there was no observable difference in the catalytic efficiency of the different alkyl- pyridinium substituted porphyrins, all of them found to be much more potent photocatalysts in the oxidative degradation of PAR than the related manganese(III) derivatives. The free-base porphyrins are good photosensitizers for the generation of singlet oxygen, which can be the reason for their higher catalytic activity.

2. In the next stage of the experiments, the studied free-base and manganese(III) porphyrins were immobilized on the surface of exfoliated nano-kaolinite. The catalytic performance of the heterogeneous Mn(III)TDPyP⁵⁺ catalyst was found to be significantly weaker compared to the methyl- and hexyl-derivatives, similarly to the corresponding homogeneous manganese(III) catalysts. Besides this, it has been observed that the immobilized free-base porphyrins resulted in remarkably better degradations of PAR compared to those of the related immobilized manganese(III) porphyrins.

The photocatalytic processes of the immobilized Mn(III)THXPyP⁵⁺ catalyst were followed during a longer irradiation period. After 8h visiblelight irradiation, the concentration of the azo-dye reduced to 17.7 % of its initial value. In this experiment, intermediates were also detected and found to be more polar than the starting azo-dye itself. This implies that the oxidation process takes place in multiple consecutive steps.

3. The photocatalytic activities of H₂THXPyP⁴⁺ in homogeneous and heterogeneous systems were compared by monitoring the photooxidative degradation of PAR by chromatographic measurements. It was concluded that the immobilization of the free-base porphyrin to the surface of nano-kaolinite highly improved the catalytic efficiency of the porphyrin. Since the substrate azo-dye can adsorb on the kaolinite surface, it facilitates the reaction between the PAR and the oxidative agent which was photochemically generated on the surface of the catalyst. Based on the former photochemical experiments and on the IR and Raman spectroscopic measurements of the reaction mixture of the photocatalytic systems, it has been suggested that the free-base porphyrins, owing to their photosensitizing property, generate highly reactive oxidative species. Hence, the oxidation of azo-dyes takes place in an indirect way by using

free-base porphyrins as photocatalysts. In contrast to this, manganese(III) porphyrins first transform into manganese(V) oxo-porphyrins in the presence of hydrogen peroxide, then these oxidized form of manganese porphyrins reacts directly with PAR.

8 Függelék

F1. táblázat A fotokatalitikus oxidatív vizsgálatokhoz használt heterogén fotokalizátorok előállításához bemért porfirin vegyületek és delaminált kaolinit, illetve a kaolinit felületére adszorbeált porfirin mennyisége.

	H ₂ TMPyP	Mn(III)TMPyP	H ₂ THXPyP	Mn(III)THXPyP	H ₂ TDPyP	Mn(III)TDPyP
Bemért szegi kaolinit tömege/ mg	200.6	200.59	201.6	200.5	202.3	200.8
Megkötődött porfirin anyagmennyisége és tömege	5.4×10 ⁻⁶ mol 3.66 mg	4.41×10 ⁻⁶ mol 3.23 mg	2.13×10 ⁻⁶ mol 2.04 mg	2.31×10 ⁻⁶ mol 2.3 mg	3.31×10 ⁻⁶ mol 4.28 mg	3.37×10 ⁻⁶ mol 4.541 mg
1 mg kaolinitre kötött porfirin tömege	0.0182 mg	0.0161 mg	0.0101 mg	0.011 mg	0.0212 mg	0.0226 mg
Szárított minta össztömege/ mg	198.3	200.4	195.3	168.6	185.96	182.7



F1. ábra: A fotoreduktív kísérletek során alkalmazott LED fényforrás intenzitás eloszlása.


F2. ábra: Mangán(III)-porfirinek elnyelési színképe különböző mezo-szubsztituált porfirin ligandumokkal (TAPP: 4-trimetil-ammónium-fenil porfirin, TPPS: 4-szulfonáto-fenil, TCCP: 4karboxi-fenil porfirin)



F3. ábra: Mn(III)THXPyP (10⁻⁵ M) elnyelési színképe etanolban, acetonban, acetonitrilben és vízben.



F4. ábra: Mn(III)P⁺ modellvegyület elektrongerjesztéseiben részt vevő molekulaorbitálok térbeli ábrázolása.



F5. ábra: Mn(III)THXPyP⁵⁺ (10⁻⁵ M) emissziós színképe vízben 384, 404 és 464 nm hullámhosszú gerjesztő sugárzás mellett.



F6. ábra: A Mn(III)THXPyP⁵⁺ (10⁻⁵ M) emissziós színképe metanolban, etanolban, valamint npropanolban 300-400 nm hullámhosszú gerjesztés mellett.



F7. ábra: Mn(III)THXPyP⁵⁺ (10⁻⁵ M) elnyelési színképe metanolban, etanolban valamint npropanolban.

F2. táblázat: A Mn(III)THXPyP⁵⁺ lumineszcencia élettartama különböző oldószerekben, 393 nm-es és 450 nm-es gerjesztés mellett az emissziós sávok maximumán mérve. Az illesztések során kapott élettartam-értékek súlyozott átlagát az "ÁTL." felirat alatt tüntettem fel.

Víz									
т / ns	640 nm			670 nm			720 nm		
exc. @ 393 nm	ÁTL.	0,95 ± 0,04	47%	ÁTL.	0,82 ± 0,08	17%	ÁTL.	0,19 ± 0,10	10%
	2,92	4,69 ± 0,06	53%	4,01	4,66 ± 0,03	83%	4,43	4,89 ± 0,03	90%
exc. @ 450 nm	ÁTL.	0,85 ± 0,04	69%	ÁTL.	1,30 ± 0,07	35%	ÁTL.	0,46 ± 0,06	18%
	1,62	3,36 ± 0,09	31%	3,35	4,44 ± 0,05	65%	3,93	4,67 ± 0,03	82%
Acetonitril									
exc. @ 393 nm	ÁTL.	0,91 ± 0,03	34%	ÁTL.	0,74 ± 0,10	7%	ÁTL.	0,66 ± 0,16	4%
	6,42	9,19 ± 0,09	67%	8,22	8,82 ± 0,04	93%	9,84	10,23 ± 0,04	96%
exc. @ 450 nm	ÁTL.	1,01 ± 0,02	77%	ÁTL.	0,81 ± 0,04	30%	ÁTL.	0,66 ± 0,05	17%
	2,53	7,74 ± 0,27	23%	6,06	8,30 ± 0,07	70%	8,23	9,77 ± 0,06	83%
Aceton									
exc. @ 393 nm	ÁTL.	0,49 ± 0,03	48%	ÁTL.	1,99 ± 0,08	35%	ÁTL.	2,95 ± 0,10	38%
	3,05	5,44 ± 0,08	52%	5,83	7,92 ± 0,08	65%	7,23	9,91 ± 0,10	62%
exc. @ 450 nm	ÁTL.	0,43 ± 0,03	76%	ÁTL.	0,47 ± 0,03	53%	ÁTL.	0,56 ± 0,04	37%
	1,08	3,16 ± 0,10	24%	3,04	5,89 ± 0,08	47%	4,35	6,57 ± 0,07	63%
Etanol									
exc. @ 393 nm	ÁTL.	1,11 ± 0,02	61%	ÁTL.	1,33 ± 0,07	22%	ÁTL.	2,64 ± 0,16	25%
	3,50	7,30 ± 0,14	39%	5,97	7,26 ± 0,06	78%	7,10	8,61 ± 0,08	75%
exc. @ 450 nm	ÁTL.	0,90 ± 0,03	84%	ÁTL.	0,93 ± 0,03	56%	ÁTL.	$0,92 \pm 0,04$	46%
	1,46	4,32 ± 0,20	16%	3,69	7,16 ± 0,12	44%	4,26	7,07 ± 0,11	54%



F8. ábra A Mn(III)THXPyP⁵⁺ (10⁻⁵ M) vizes oldatának elnyelési színképe különböző hőmérsékleten.



F9. ábra: A Mn(III)THXPyP⁵⁺ gerjesztési színképe három különböző emissziós maximumon vizsgálva.



F10. ábra: A Mn(III)TDPyP⁵⁺ és H₂TDPyP⁴⁺ emissziós színképének összehasonlítása a megfelelő Soret-sávon gerjesztve.



F11. ábra, a: A Mn(III)THXPyP⁵⁺ vizes oldatának emissziós színképe 400 nm-es gerjesztési hullámhosszon, különböző bemérési koncentrációk mellett.



F11. ábra, b: A Mn(III)THXPyP⁵⁺ vizes oldatának emissziós színképe 435 nm-es gerjesztési hullámhosszon, különböző bemérési koncentrációk mellett.



F11. ábra, c: A Mn(III)THXPyP⁵⁺ vizes oldatának emissziós színképe 450 nm-es gerjesztési hullámhosszon, különböző bemérési koncentrációk mellett.



F12. ábra: A Mn(III)TAPP⁵⁺ (10⁻⁵ M) vizes oldat normalizált emissziós spektrumának alakulása a gerjesztési hullámhossz (400-460 nm) változásával.



F13. ábra: A Mn(III)TPPS³⁻ (10⁻⁵ M) vizes oldat emissziós spektrumának alakulása a gerjesztési hullámhossz (400-450 nm) változásával.



F14. ábra Mn(III)TMPyP⁵⁺-t (10⁻⁵ M), 5×10⁻⁴ M trietanol-amint és 2×10⁻³ M metil-viologént tartalmazó oldat elnyelési színképének változása monokromatikus (433 nm) besugárzás hatására



F15. ábra Mn(III)TMPyP⁵⁺-t (10⁻⁵ M), 5×10⁻⁴ M trietanol-amint és 2×10⁻³ M metil-viologént valamint SLS-ot (1,2×10⁻² M) tartalmazó oldat elnyelési színképének követése LED fényforrás hatására.



F16. ábra Az exfoliált kaolinit felületére adszorbeált Mn(III)THXPyP⁵⁺ -ről készült transzmissziós elektron mikroszkópos felvétel. A: Az exfoliált kaolinit szerkezete, B: A mangánionok eloszlása a vizsgált nano-kaolinit felületén.



F17. ábra Különböző kaolinit felületére rögzített felületaktív szabadbázisú porfirineket (10⁻⁵ M), PAR-t (10⁻⁴ M), hidorgén-peroxidot (10⁻⁴ M) tartalmazó heterogén oxidatív fotokatalitikus rendszer elnyelési színképének változása 2 órás látható fénnyel való besugárzás hatására. A heterogén katalizátort mérés előtt az oldatból eltávolítottam.

9 Publikációs lista

A dolgozat alapját képező tudományos publikációk:

- Melinda A. Fodor, Ottó Horváth, Lajos Fodor, Katarina Vazdar, Günter Grampp, Alexander Wankmüller, *Photophysical and photochemical properties of manganese complexes with cationic porphyrin ligands: Effects of alkyl substituents and micellar environment*, J. Photochem. Photobiol. A, 328, 2016, 233 IF: 2,625
- II. Melinda A. Fodor, Péter Szabó, György Lendvay, Ottó Horváth, *Characterization of the UV-Visible absorption spectra of manganese(III) porphyrins with time-dependent density functional theory calculations* Z. Phys. Chem. 2021 (Elfogadva publikálásra DOI: 10.1515/zpch-2020-1787) IF: 2.408 (2020)
- III. Melinda A. Fodor, Péter Szabó, Ottó Horváth Multiple luminescence of water-soluble manganese(III) porphyrins: Breakdown of Kasha's Rule (kézirat)
- IV. Melinda A. Fodor, Krisztián Horváth, Ottó Horváth Free-base and manganese(III) alkyl-pyridinium porphyrins in homogeneous and heterogeneous photooxidative system (kézirat)

Egyéb publikációk:

- Melinda A. Fodor, Zoltán Ható, Tamás Kristóf, Mihály Pósfai The role of clay surfaces in the heterogeneous nucleation of calcite: Molecular dynamics simulations of cluster formation and attachment Chem. Geol. 538, 2020, 119497 IF: 3.91
- Zsolt Valicsek, Melitta P. Kiss, Melinda A. Fodor, Muhammad Imran, Ottó Horváth Formation, Photophysics, Photochemistry and Quantum Chemistry of the Out-of-Plane Metalloporphyrins
 H. J. Ind. Chem, 45 2017, 29
- Máté M. Major, Ottó Horváth, Melinda A. Fodor, Lajos Fodor, Zsolt Valicsek, Günter Grampp, Alexander Wankmüller, *Photophysical and photocatalytic behavior of nickel(II) 5,10,15,20-tetrakis(1-methylpyridinium-4-yl)porphyrin,* Inorg. Chem. Com., 73, 2016, 1 IF: 1,64

- 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., 325, 2016, 59 IF: 13,43
- Melinda A. Fodor, Ottó Horváth, Lajos Fodor, Günter Grampp, Alexander Wankmüller *Photophysical and photocatalytic behavior of cobalt(III) 5,10,15,20-tetrakis(1methylpyridinium-4-yl)porphyrin,* Inorg. Chem. Com., 50, 2014, 110 IF: 1,777
- Ottó Horváth, Zsolt Valicsek, Gergely Harrach, György Lendvay, Melinda A. Fodor Spectroscopic and photochemical properties of water-soluble metalloporphyrins of distorted structure, Coord. Chem. Rev., 256, 2012, 1531 IF: 11,016

Irodalomjegyzék

1. Suslick, K. S. és Watson, R. A. 1991., Inorg. Chem., 30. kötet, old.: 912-919.

2. J. Zaleski, 43: 11. 1904..., J. Physiol. Chem., 43. kötet, old.: 11.

3. **B. Kok, G. M. Cheniae.** Current Topics in Bioenergetics. New York : Academic Press, 1966. 1. kötet.

4. Taylor, J. F. 1940., J. Biol. Chem., 135. kötet, old.: 569.

5. L. J. Boucher. 1968., J. Am. Chem. Soc., 90. kötet, old.: 6640.

6. **Boucher, L. J.** Manganese Porphyrin Complexes II—Electronic Spectroscopy and Structure. [szerző] S. Kirschner. Coordination Chemistry. Boston : Springer, 1969.

7. J. B. Foresman, Æ. Frisch. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. [Online] https://expchem3.com/franck-condon-analysis/.

8. **Rohatgi-Mukherjee, K. K.** Fundamentals of Photochemistry. New Delhi : Wiley Eastern Limited, 1978.

9. Gouterman, M. Optical Spectra and Electronic Structure of Porphyrins and Related Rings. [szerző] David Dolphin. The Porphyrins. hely nélk. : Academic Press. Inc., 1978, Chapter II. Regular Porphyrins.

10. T. S. Davis, J. P. Fackler, andd M. J. Weeks. 1968., Inorg. Chem., 7. kötet, old.: 1994.

11. Gouterman, M. Optical Spectra and Electronic Structure of Porphyrins and Related Rings. [szerző] David Dolphin. The Porphyrins. hely nélk. : Academic Press. Inc., 1978, III. Irregular Porphyrins.

12. Boucher, L. J. 1968., J. Am. Chem. Soc., 90. kötet, old.: 6640.

13. Boucher, L. J. 1970., J. Am. Chem. Soc., 92. kötet, old.: 2725.

14. Manganese Porphyrin complexes. **Boucher, L. J.** 1972., Coord. Chem. Rev., 7. kötet, old.: 289-329.

15. Kim, Y., Choi, J. R. és Yoon, M. 2001., J. Phys. Chem. B, 105. kötet, old.: 8513-8518.

16. E. W. Baker, J. R. Perumareddi, 1970., Z. Naturforsch, 25 b. kötet, old.: 911.

17. Haurowitz, F. 1935., Chem. Ber., 68. kötet, old.: 1795.

18. R. S. Becker, J. B. Allison. 1963., J. Phys. Chem., 67. kötet, old.: 2662-2669.

19. M. Gouterman, L. K. Hanson, G.-E. Khalil, W. R. Leenstra, and J. W. Buchler, 1975., J. Chem. Phys., 62. kötet, old.: 2343.

20. M. Makarska-Biakoloz, G. Pratviel, S. Radzki, 2007., J. Mol. Struct., 875. kötet, old.: 468-477.

21. Characterization of electronic transitions in complex molecules. **Kasha, M.** 1950., Discuss. Faraday Soc., 9. kötet, old.: 14-19.

22. Molecular Electronic Spectroscopy. M. Kasha, S. P. McGlynn. 1956., Annu. Rev. Phys. Chem., 7. kötet, old.: 403-424.

23. N. Turro, V. Ramamurthy, J. Scaiano. Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction. hely nélk. : University Science Books, 2009.

24. **P. Klán, J. Wirz.** Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice. hely nélk. : Wiley-Blackwell, 2009.

25. Itoh, T. 2012., Chem. Rev., 112. kötet, old.: 4541-4568.

26. Ultrafast Nonradiative Transitions between Higher Excited States in Organic Molecules. *Ermolaev, V. L.* 2001., Russ. Chem. rev., 70. kötet, old.: 471-490.

27. Chem. Phys. Lett. G. Eber, F. Grüneis, S. Schneider, F. Dörr. 1974., 29(3). kötet, old.: 397-404.

28. Kondo, M. 1976., Bull. Chem. Soc. Jpn., 49 (10). kötet, old.: 2679-2682.

29. Porphyrins XXIII: Fluorescence of the second excited singlet and quasiline structure of zinc tetrabenzporphin. L. Bajema, M. Gouterman, C. Rose. 1971., J. Mol. Spectrosc., 39. kötet, old.: 421-431.

30. J. Petersson, M. Eklund, J. Davidsson, L. Hammarström. 2010., J. Phys. Chem. B, 114 (45). kötet, old.: 14329–14338.

31. N. Mataga, S. Taniguchi, H. Chosrowjan, A. Osuka, N. Yoshida. 2003., *Chem. Phys., 295* (3). *kötet, old.: 215-228.*

32. S. Wallin, C. Monnereau, E. Blart, J-R. Gankou, F. Odobel, L. Hammarström. 2010., J. Phys. Chem. A, 114 (4). kötet, old.: 1709–1721.

33. Robotham, B., és mtsai. 2013., J. Photochem. Photobiol. A, 251. kötet, old.: 167-174.

34. M. Uttamlal, A. Sheila Holmes-Smith. 2008., Chem. Phys. Lett., 454. kötet, old.: 223-228.

35. Zs. Miskolczy, L. Biczók, I. Jablonkai. 2006., Chem. Phys. Lett., 427. kötet, old.: 76-81.

36. A. Harriman, G. J. Porter. 1980., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 76. kötet, old.: 1429.

37. N. Carnier, A. Harriman. 1981. ., J. Photochem., 15. kötet, old.: 341.

38. K. S. Suslick, F. V. Acholla, B. R. Cook. 1987., J. Am. Chem. Soc., 109. kötet, old.: 2812.

39. J. Jung, K. Ohkubo, D. P. Goldberg, S. Fukuzumi. 2014., J. Phys. Chem. A, 118. kötet, old.: 6223–6229.

40. Humphrey, J. L. és Kuciauskas, D. 2006., J. Am. Chem. Soc., 128. kötet, old.: 3902-3903.

41. Goncalves, P. J., és mtsai. 2008., J. Phys. Chem. A, 112. kötet, old.: 6522-6526.

42. Spanig, F., és mtsai. 2009., J. Am. Chem. Soc., 131. kötet, old.: 9378–9388.

43. E. Ahadi, H. Hosseini-Monfared, A, Spieß, C. Janiak. 2020., Catal. Sci. Technol., 10. kötet, old.: 3290-3302.

44. V. S. Silva, L. I. Teixeira, E. Nascimento, Y. M. Idemori, G. DeFreitas-Silva. 2014., Appl. Catal. A-Gen., 469. kötet, old.: 124-131.

45. F. Burg, S. Breitenlechner, C. Jandl, T. Bach. 2020., Chem. Sci., 11. kötet, old.: 2121-2129.

46. S. D. Hicks, S. Xiong, C. J. Bougher, G. A. Medvedev, J. Caruthers, M. M. Abu-Omar. J. Porphyr. Phthalocyanines, 19. kötet, old.: 492-499.

47. A. Farokhi, H. Hosseini-Monfared. 2016., New J. Chem., 40. kötet, old.: 5032-5043.

48. W. Liu, J. T. Groves. 2010., J. Am. Chem. Soc., 132. kötet, old.: 12847–12849.

49. M. Kumar Singh, D. Bandyopadhyay. 2014., J. Chem. Sci., 126. kötet, old.: 1707–1713.

50. A. N. Marianov, Y. Jiang. 2019.., ACS Sustainable Chem. Eng., 7. kötet, old.: 3838–3848.

51. G. Passard, D. K. Dogutan, M. Qiu, C. Costentin, D. G. Nocera. 2018., ACS Catal., 8 (9). kötet, old.: 8671–8679.

52. I. Batinić-Haberle, I. Spasojević, H. M. Tse, A. Tovmasyan, Z. Rajic, D. K. St. Clair, Zeljko Vujaskovic, M. W. Dewhirst, J. D. Piganelli. 2012., Amino Acids, 42. kötet, old.: 95–113.

53. J. S. Rebouças, I. Spasojević, D. H. Tjahjono, A. Richaud, F. Méndez, L. Benov, I. Batinić-Haberle. 2008., Dalton Trans., 9. kötet, old.: 1233-1242.

54. I. Spasojević, Y. Chen, T. J. Noel, Y. Yu, M. P. Cole, L. Zhang, Y. Zhao, D. K. St. Clair, I. Batinić-Haberle. 2007., Free Radic. Biol. Med., 42 (8). kötet, old.: 1193-1200.

55. I. Spasojević, I. Batinić-Haberle. 2001., Inorg. Chim. Acta, 317. kötet, old.: 230-242.

56. D. Lahaye, K. Muthukumaran, C.-H. Hung, D. Gryko, J. S. Rebouças, I. Spasojević, I. Batinić-Haberle, J. S. Lindsey. 2007., Bioorg. Med. Chem, 15. kötet, old.: 7066-7086.

57. D. Trachootham, W. Lu, M. A. Ogasawara, N. Rivera-Del Valle. 2008., Antioxid. Redox Signal., 10. kötet, old.: 1343-1374.

58. A. L. Groeger, B. A. Freeman. 2010., Mol. Interv., 10. kötet, old.: 39-50.

59. I. Batinić-Haberle, Z. Rajic, A. Tovmasyan, J. S. Reboucas, X. Ye, K. W. Leong, M. W. Dewhirst, Z. Vujaskovic, L. Benov, I. Spasojević. 2011., Free Rad. Biol. Med., 51. kötet, old.: 1035-1053.

60. K. M. Faulkner, S. I. Liochev, I. Fridovich. 1994., J. Biol. Chem., 269. kötet, old.: 23471–23476.

61. E. Forgacs, T. Cserháti, G. Oros. 2004., Environ. Int., 30. kötet, old.: 953-971.

62. *Parsons, S.* Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. London : *IWA Publishing, 2004.*

63. M. J. Martin, A. Artola, M. D. Balaguer, M. Rigola. 2003., Chem. Eng. J., 94. kötet, old.: 231–239.

64. A.L. Ahmad, S.W. Puasa. 2007., Chem. Eng. J., 132. kötet, old.: 257–265.

65. *M. Derudi, G. Venturini, G. Lombardi, G. Nano, R. Rota.* 2007., *Eur. J. Soil Biol.*, 43. *kötet, old.:* 297–303.

66. J. H. Mo, Y. H. Lee, J. Kim, J. Y. Jeong, J. Jegal. 2008., Dyes Pigm., 76. kötet, old.: 429–434.

67. C. Chen, X. Zhang, W. He, W. Lu, H. Han. 2007., Sci. Total Environ., 382. kötet, old.: 93– 102.

68. A. Masarwa, S.R. Calis, N. Meyerstein, D. Meyerstein, 2005., Coord. Chem. Rev., 249. kötet, old.: 1937–1943.

69. **B. Mounir, M.N. Pons, O. Zahraa, A. Yaacoubi, A. Benhammou.** 2007., J. Hazard. Mater., 148. kötet, old.: 513–520..

70. I. B. S. Will, J. E. F. Moraes, A. C. S. C. Teixeira, R. Guardani, C. A. O. Nascimento. 2004 , Sep. Purif. Technol., 34. kötet, old.: 51–57.

71. M. H. Habibi, H. Vosooghian. 2005., J. Photochem. Photobiol. A, 174. kötet, old.: 45-52.

72. P. K. Malik, S. K. Saha. 2003., Sep. Purif. Technol., 31. kötet, old.: 241–250.

73. M. A. Rauf, S. Salman Ashraf. 2009., Chem. Eng. J., 151. kötet, old.: 10-18.

74. I. K. Konstantinou, T. A. Albanis. 2004., Appl. Cat. B, 49. kötet, old.: 1-14.

75. M. R. Sohrabi, M. Ghavami. 2010., Desalination, 252. kötet, old.: 157-162.

76. *M.A. Rauf, S.B. Bukallah, A. Hammadi, A. Soliman, F. Hammadi, 2007.*, Chem. Eng. J., 129. kötet, old.: 167–172.

77. M.A. Hasnat, M.M. Uddin, A.J.F. Samed, S.S. Alam, S. Hossain. 2007., J. Hazard. Mater., 147. kötet, old.: 471-477.

78. *M. Y. Khan, M. Ahmad, S. Sadaf, S. Iqbal, F. Nawaz, J. Iqbal.* 2019., *J. Mater. Res. Technol.*, 8(3). kötet, old.: 3261–3269.

79. N. Soltani, E. Saion, M. Z. Hussein, M. Erfani, A. Abedini, G. Bahmanrokh, M. Navasery, P. Vaziri. 2012., Int. J. Mol. Sci., 13. kötet, old.: 12242-12258.

80. S. Girish Kumar, K. S. R. Koteswara Rao. 2015., Appl. Surf. Sci., 355. kötet, old.: 939–958.

81. M. Abu Tariq, M. Faisal, M. Saquib, M. Muneer. 2008., Dyes Pigm., 76. kötet, old.: 358–365.

82. C.-C. Liu, Y.-H. Hsieh, P.-F. Lai, C.-H. Li, C.-L. Kao. 2006., Dyes and Pigments, 68. kötet, old.: 191-195.

83. *M. Muruganandham, M. Swaminathan.* 2006., Dyes and Pigments, 68. kötet, old.: 133–142.

84. S. Mozia, M. Tomaszewska, A. W. Morawski. 2005., Desalination, 185. kötet, old.: 449–456.

85. K. Tanaka, K. Padermpole, T. Hisanaga. 2000., Water Res., 34. kötet, old.: 327-333.

86. K. Sahel, N. Perol, H. Chermette, C. Bordes, Z. Derriche, C. Guillard. 2007., Appl. Catal. B Environ., 77. kötet, old.: 100–109.

87. B. Wawrzyniak, A.W. Morawski. 2006., Appl. Catal. B Environ., 62. kötet, old.: 150–158.

88. *M. Stylidi, D. I. Kondarides, X. E. Verykios.* 2003., *Appl. Catal. B: Environ., 40. kötet, old.:* 271-286.

89. M. S. T. Conçalves, A. M. F. Oliveira-Campos, M. M. S. Pinto, P. M. S. Plasencia, M. J. R. P. Queiroz. 1999., Chemosphere, 39. kötet, old.: 781-786.

90. K. Vinodgopal, D. Wynkoop, P. Kamat. 1996., Environ. Sci. Technol., 30. kötet, old.: 1660-1666.

91. C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt. 2001., J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 140. kötet, old.: 87-92.

92. M. Calvin, W. E. Ford, Y. Okuno, 1980,., Synthesis (Stuttgart), 7. kötet, old.: 537.

93. B. Zsirka, E. Horváth, P. Szabó, T. Juzsakova, R. K. Szilágyi, D. Fertig, É. Makó, T. Varga, Z. Kónya, Á. Kukovecz, J. Kristóf. 2017., Appl. Surf. Sci., 399. kötet, old.: 245-254.

94. B. Zsirka, A. Táborosi, P. Szabó, R. K. Szilágyi, E. Horváth, T. Juzsakova, D. Fertig, J. Kristóf. 2017.., Langmuir, 33 (14). kötet, old.: 3534–3547.

95. P. Szabó, B. Zsirka, D. Fertig, E. Horváth, T. Csizmadia, J. Kristóf. 2017.., Catal. Today, 287. kötet, old.: 37-44.

96. Baker, J., P. Pulay. 2003., J. Comput. Chem., 24. kötet, old.: 1184.

97. Hoe, W.-M., Cohen, A. J. és Handy, N. C. 2001., Chem. Phys. Lett., 341. kötet, old.: 319.

98. Neese, F. 2012., WIREs Comput. Mol. Sci., 2. kötet, old.: 73.

99. Software update: the ORCA program system, version 4.0. Neese, F. 2017., WIREs Comput. Mol. Sci., e. kötet, old.: 1327.

100. A. Budimir, J. Kalmár, I. Fábián, G. Lente, I. Bányai, I. Batinić-Haberle, M. Biruš. 2010 ., Dalton Trans., 39. kötet, old.: 4405–4410.

101. N. C. Maiti, M. Ravikanth. 1996., J. Photochem. Photobiol. A, 101. kötet, old.: 7-10.

102. S. Tobita, Y. Kaizu, H. Kobayashi, I. Tanaka. 1984., J. Chem. Phys., 81. kötet, old.: 2962.

103. V. Feigenbrugel, C. Loew, S. Le Calvé, P. Mirabel. 2005., J. Photochem. Photobiol. A, 174. kötet, old.: 76–81.

104. A. Demeter, S. Druzhinin, M. George, E. Haselbach, J.-L. Roulin, K. A. Zachariasse. 2000., Chem. Phys. Lett., 323. kötet, old.: 351-360.

105. M. M. Major, O. Horváth, M. A. Fodor, L. Fodor, Z. Valicsek, G. Grampp, A. Wankmüller. 2016., Inorg. Chem. Com., 73. kötet, old.: 1–3.

106. M. A. Fodor, O. Horváth, L. Fodor, G. Grampp, A. Wankmüller. 2014., Inorg. Chem. Com., 50. kötet, old.: 110–112.

107. K. Gollnick, A. Griesbech. 1985., Tetrahedron, 41. kötet, old.: 2057.

108. M. R. Iesce, F. Cermola, A. Guitto, R. Scarpati, M. L. Graziano. 1995., J. Org. Chem., 60. kötet, old.: 5324.

109. **Turro, N. J.** Modern Molecular Photochemistry. Sausalito : University Science Books, 1991. old.: p. 587.

110. **D. Vuk, I. Kikaš, K. Molcanov, O. Horváth, I. Škoric.** 2014., J. Mol. Struct., 1063. kötet, old.: 83–91.

111. H. Hennig, J. Behling, R. Meusinger, L. Weber, 1995., Chem. Ber. 128, old.: 229.

112. Hennig, H. 1999., Coord. Chem. Rev., 182. kötet, old.: 101.

113. R. Zhang, J.H. Horner, M. Newcomb. 2005., J. Am. Chem. Soc., 127. kötet, old.: 6573.

114. M. Oszajca, M. Brindell, L. Orzeł, J. M. Da, browski, K. S'piewak, P. Łabuz, M. Pacia, A. Stochel-Gaudyn, W. Macyk, R. Eldik, G. Stochel. 2016., Coord. Chem. Rev., 327–328. kötet, old.: 143-165.

115. **K. Kalyanasundaram, M. Neumann-Spallart.** 1982., J. Phys. Chem., 86. kötet, old.: 5163-5169.

116. **R.F. Pasternack, E.G. Spiro, M. Teach.** 1974., J. Inorg. Nucl. Chem., 36. kötet, old.: 599–606.

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, **Dr. Horváth Ottónak** töretlen szakmai támogatását és iránymutatását, illetve, hogy szakmai tanácsaival és észrevételeivel BSc. hallgató koromtól fogva segíti tudományos pályámat.

Szeretnék köszönetet mondani **Dr. Lendvay Györgynek** az elméleti számítások során nyújtott segítségért és értékes javaslataiért. Továbbá szeretném megköszönni **Dr. Horváth Krisztiánnak** és **Dr. Lukács Diánának** a hasznos tanácsait és közreműködését kromatográfiás vizsgálataim során.

Köszönöm **Dr. Urbán Bélának**, **Papp Máténak** és **Dr. Zsirka Balázsnak**, valamint a Környezeti és Szervetlen Fotokémiai Kutatócsoport munkatársainak a laboratóriumi munkám során nyújtott mindennemű segítséget.

Szeretnék köszönetet mondani szüleimnek és barátaimnak önzetlen szeretetükért és hogy a tudományos pályám nehezebb időszakában is mindig mindenben támogattak.

Végül, de nem utolsósorban szeretnék köszönetet mondani férjemnek, **Dr. Szabó Péternek,** aki lelki, erkölcsi és szakmai támogatásával nagyban hozzájárult ahhoz, hogy ez a tudományos munka elkészüljön.

A munka anyagi hátterének biztosítását a GINOP-2.3.2-15-2016-00016 projekt segítette.