

PANNON EGYETEM MÉRNÖKI KAR
KÉMIAI ÉS KÖRNYEZETTUDOMÁNYI
DOKTORI ISKOLA



**Molekuláris és heterogén vízoxidációs
katalízis réz-peptid komplexekkel**

DOI:10.18136/PE.2023.849

Lukács Dávid

DOKTORI (PHD) ÉRTEKEZÉS

témavezetők:

Dr. PAP József Sándor

Dr. VALICSEK Zsolt

ENERGIATUDOMÁNYI KUTATÓKÖZPONT

2023

Molekuláris és heterogén vízoxidációs katalízis réz-peptid komplexekkel

Az értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében készült a Pannon Egyetem Kémiai és Környezettudományi Doktori Iskolája keretében

Kémiai tudományok tudományágban

Írta: Lukács Dávid

Témavezetői: Dr. Pap József Sándor és Dr. Valicsek Zsolt

Elfogadásra javaslom (igen / nem) Elfogadásra javaslom (igen / nem)

.....

témavezető

.....

témavezető

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen/nem

.....

(bíráló)

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen/nem

.....

(bíráló)

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

Veszprém,

.....

a Bíráló Bizottság Elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése

Veszprém,

.....

az EDHT Elnöke

Tartalomjegyzék

Kivonat	1
Abstract	2
Résumé	3
Előszó	4
Rövidítések jegyzéke	5
I. Bevezetés	8
I.1. Fenntartható fejlődés	8
I.1.1. A víz mint kémiai energiatároló	10
I.2. Vízbontás	11
I.2.1. Fotolitikus vízbontás	11
I.2.2. Vízelektrolízis	15
I.3. Vízelektrolízis közelebről: Elektródok és polarizáció	18
I.3.1. A cella	18
I.3.2. Munka- és ellenelektród	19
I.3.3. Referenciaelektród	19
I.3.4. Elektrokémiai kettősréteg	19
I.4. Vízoxidációs katalizátorok	22
I.4.1. Heterogén vízoxidációs katalizátorokról	23
I.4.2. Homogén vízoxidációs katalizátorokról	24
I.4.3. A katalitikus vízoxidáció mechanizmusa	24
I.5. Rézkomplexek a vízelektrolízis szolgálatában	26
I.5.1. A rézkationokról	26
I.5.2. Az alkalmazott közegekről	29
I.5.3. A komplexképző ligandumokról	30
I.5.4. Homogén katalizátorok	31
I.5.4.1. A szervesetlen ligandumok hatásairól	32
I.5.4.2. A bipyridil-ligandumok hatásairól	32
I.5.4.3. A peptid ligandumok hatásairól	34
I.5.4.4. További donorcsoportokat tartalmazó ligandumok hatásairól	39
I.5.5. Heterogén katalizátorok	40
I.5.5.1. <i>Ex situ</i> készített heterogén katalizátorok	41
I.5.5.2. <i>In situ</i> kialakuló heterogén katalizátorok	42
I.5.5.3. A heterogén katalizátorok értelmezése	43
II. Kísérleti módszerek, felhasznált vegyszerek és ligandumszintézis	44
II.1. Elektrokémiai vizsgálati módszerek	44

II.1.1. Összefüggések	46
II.2. Nem-elektrokémiai vizsgálati módszerek	49
II.2.1. A kutatóhelyen alkalmazott módszerek	49
II.2.2. A külföldi együttműködők által alkalmazott módszerek	49
II.3. A kutatóhelyen használt vegyszerek és törzsoldatkészítés	50
II.4. A külföldi együttműködők által végzett szintézisek	51
Célkitűzések	53
III. Eredmények és értékelésük	54
III.1. Homogén vízoxidációs katalízis	54
III.1.1. Első tézis - homogén, egycentrumú vízoxidációs katalízis	54
III.1.2. Második tézis - Homogén, egy- és többcentrumú katalízis	62
III.1.3. Harmadik tézis - A réz-peptid alapú komplexek korlátai a homogén katalízisben	67
III.2. Átmenet a makromechanismusok között	72
III.2.1. Lineáris peptidek	72
III.3. Negyedik tézis - A réz-diglicilglicin heterogén katalizátor prekursor	77
III.3.1. Koordinációs szférák és Pourbaix diagramok	77
III.3.2. Koncentrációfüggések és elektrolízis 9,1–9,2-es pH-n	80
III.3.3. A pH hatása	83
III.3.4. Spektroelektrokémia és az intermedierek azonosítása	85
III.3.5. A katalitikus depozitum jellemzése	88
III.3.6. A mechanizmus	92
IV. Összefoglalás	98
Ábrák jegyzéke	121
V. Tézispontok	127
VI. Theses	129
VII. Függelék	131

Molekuláris és heterogén vízoxidációs katalízis réz-peptid komplexekkel

A disszertáció réz-oligopeptidek vízoxidációs katalizátorként való viselkedését és annak korlátait tárgyalja. A megismert jelenségek mögött rejlő összefüggések bizonyítása elsődlegesen elektrokémiai pásztázó és pulzustechnikák, valamint molekuláspektroszkópai módszerek eredményein alapul. Ezeket tömegspektrometriai, röntgenfotoelektron-spektroszkópai, potenciometriai, gázkromatográfiai, pásztázó elektronmikroszkópai és energiadiszipatív röntgenspektroszkópai mérések is alátámasztják.

Az első kísérleti szakasz a 2,3-diaminopropionsavra kötött két glicin és egy aszparaginsav által képzett ligandum rézkomplexének 11-es pH-n való homogén katalitikus aktivitását, annak kloridionnal szembeni toleranciáját és a katalitikus ciklusában megjelenő foszfát anion összetett szerepét írja le.

A disszertáció több fémionkötő hellyel rendelkező, 2,3-diaminopropionsav és glicin egységek alkotta ligandum tanulmányozásával folytatódik. Az eredmények szerint két azonos kémiai környezetű fémion külön-külön egycentrumú homogén katalitikus működést mutat, azonban a harmadik rézion megkötésekor két fémion között antiferromágneses csatolás jön létre és ennek a kooperatív mechanizmusnak köszönhetően a komplexszel vízoxidációban teljesítménynövekedés és túlfeszültségcsökkenés érhető el.

Ezt követően megismerhetjük, hogy a rézion donorkörnyezetének manipulálásával finoman hangolható a Cu(II)/(III) elektronátmenet formálpotenciálja, ugyanakkor ez a katalitikus folyamat túlfeszültségére 9-es pH-jú nátrium-borát pufferben nincs hatással, ami a protontranszfergátlásnak köszönhető.

A fenti tapasztalatok alapján lineáris tripeptid komplexek kerültek a boncaszatra. Ezekből fény derült a pH-függő makromechanizmusra, aminek mélyreható kutatásához olcsó és kereskedelemből beszerezhető ligandumra volt szükség.

A réz-triglicin komplex 9,2-es pH-jú borát pufferben heterogén katalizátor prekurzorként viselkedik. Az anódon elektrodepozícióval létrehozott katalitikus, amorf réz-oxid film túlpolarizálással különböző elektródfelületekről visszaoldható, avagy a depozíciónak van egy optimális potenciáltartománya. Azonban nanostrukturált hematit felületén létrejövő heterogén katalizátor ellenállóvá válik a polarizációs visszaoldódással szemben.

Molecular and heterogeneous water oxidation catalysis with copper-oligopeptide complexes

The aim of the Work had been the investigation of copper-oligopeptides as water oxidation catalysts with electrochemical and supporting (UV-VIS, ESI-MS, XPS, GC, SEM, EDX) methods.

In the first part, the homogeneous catalytic activity of the copper complex of a branched peptide H-Gly-DAP(H-Gly)-Asp-NH₂ (Cu2GD, DAP = 2,3 diaminopropionic acid) is described at pH 11 in phosphate buffer medium. It is emphasized that the complex is highly tolerant to presence of chloride anion. The use of buffer is crucial for catalysis, at the same time the phosphate anion acts like an inhibitor.

The second part of the thesis based upon the examination of a multiply branched peptide, H-Gly-Dap(H-Gly)-Dap(H-Gly-Dap(H-Gly))-Gly-NH₂ (Cu3DAPG) with three metal ion binding sites. According to the results, two copper ions with the same chemical environment carry out single-center homogeneous catalysis separately, however, when the third cupric ion is installed, it will be antiferromagnetically coupled with one of the existing metal ions and through a cooperative I2M mechanism, triggering an increase in performance alongside the lowered overpotential of water oxidation.

In the third part, it is shown that the formal potential of the Cu(II)/(III) electron transition can be fine-tuned through the manipulation of the donor environment of the copper ion. It is demonstrated that Cu(III) form can be stabilized with macrocyclic peptides, however, at pH 9 borate buffer it has no effect on the overpotential of the catalysis.

Based upon previously described experiences, investigations were continued with linear tripeptide complexes. Heterogeneous precursor behavior inspired us to focus on pH-dependent macromechanism, which required a more in-depth study with is cheap, biodegradable and commercially available tripeptide ligand.

The copper-triglycine complex behaves as a heterogeneous catalyst precursor in a borate buffer at pH 9. An amorphous copper oxide film can be created by controlled electrolysis, what can be re-dissolved from different unpatterned electrode surfaces by overpolarization. In contrary, the heterogeneous catalyst formed on the surface of a nanostructured hematite becomes resistant to overpolarization driven re-dissolution.

Les complexes des oligopeptides de cuivre pour utilisé comme catalyseurs moléculaire et hétérogène dans l'oxydation de l'eau

Le point du travail avait été l'étude des oligopeptides de cuivre comme catalyseurs d'oxydation de l'eau avec des méthodes électrochimiques et des supports (UV-VIS, ESI-MS, XPS, GC, SEM, EDX).

Le premier chapitre présentera le complex Cu₂GD qui a composé de base d'acide 2,3-diaminopropionique (DAP) avec deux glycine (2G) et une acide aspartique (D). Il est un catalyseur moléculaire dans phosphate à pH 11 avec une tolérance élevée à la présence d'anion chlorure. Ce sera presenter qu'en même temps l'anion phosphate agit comme un inhibiteur dans le système.

Le deuxième chapitre on utilisera le ligand composé de trois DAP parties, donc avoir trois poches, il est capable de lier plus de métal. Deux ions cuivre avec le même environnement chimique fonctionnent comme deux centres de catalyse moléculaire. Cependent, si le troisième cuivre est attrapé il aura créer un μ -oxo lien avec l'un des autres cuivres et finalement le complex deviendra plus efficace avec un surpotentiel réduit.

La troisième chapitre est peut-être un exemple de proverbe prochain: "on ne peut être à la fois au four et au moulin.". Elle sera expliquera si on voudra résoudre le problème de surpotentiel haut par réduire le potentiel de premier transition – Cu(II)/Cu(III) – du complex, on faillira, parce que la route étroite deviendra le transfert des protons dans le création de l'intermédiaire réactif. On le réalisera dans le tampon borate.

La quatrième chapitre sera le lien entre l'activité moléculaire et la domaine hétérogène. Il y'aura quatre complexes linéaires parmi lesquels un sera choisi et on démontrera le processus de précurSION hétérogène.

Finalement, la cinqème chapitre contiedra l'études de triglycylglycine de cuivre. C'est un catalyseur moléculaire dans certain environnement mais surtout c'est un précurseur hétérogène dans le tampon borate à pH \approx 9. Le dépôt "CuO_x" est actif catalytiquement mais celui est sensible au voltage extrême. Cependant si on le dépose sur l'hématite nanostructurée, on peut éviter le re-dissolution de catalyseur.

Előszó

A kutatók munkája sokban hasonlít a divattervezőkéhez. Sok kreativitást igényel, néha teljesen abszurd eredményre vezet és a legtöbb befektetett energia terméke eladhatatlan. Aztán egyszer csak úgy fordul a világ, hogy a fiókból előkerül egy önmaguk előtt is eldugott gondolat, mire egyik pillanatról a másikra már filmet forgat Hollywood az életükről.

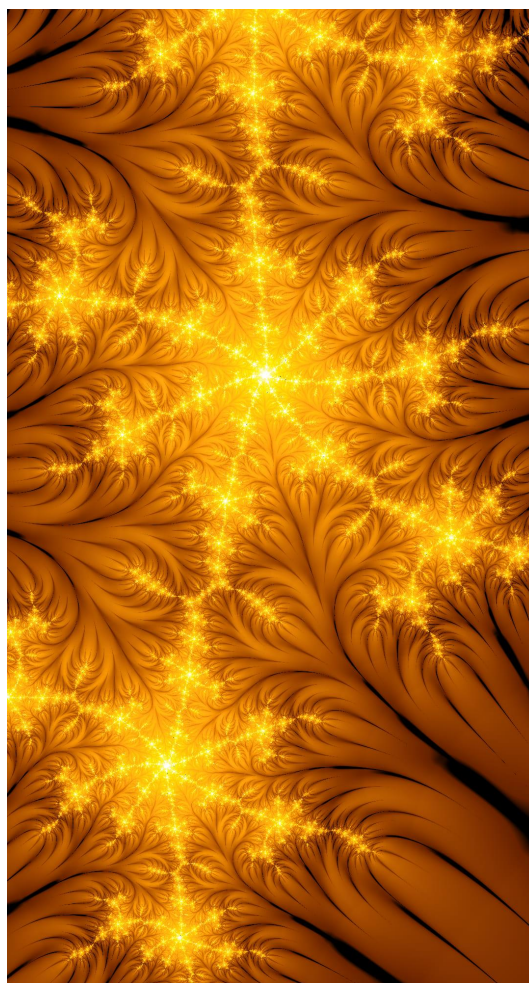
Könnyelműség lenne azt állítani, hogy csak kétféle kutató van: aki kinyitja a dobozt – és ezzel megtudja életben van-e a macska –, vagy a másik, aki elfogadja, hogy talán él, talán nem. Sok rejtély feloldása nem csupán kíváncsiságon, intelligencián és kitartáson múlik. Vannak dobozok, melyek kinyitásához különleges képességekre van szükség.

Ilyen képesség birtokosa találhat magyarázatot varázslatokra, mossa el a határokat szerves és szervetlen világ, fizika és kémia, vagy gravitáció és elektrosztatika között. A felismerés sokszor evidens, lehet egy földre hulló alma vagy annak érzete, hogy a világ sokkal több annál, mint amit fel tudunk belőle fogni. A vizsgálati módszerekkel párhuzamosan fejlődik az elméleti háttér, melyek segítségével vizsgálhatóvá és értelmezhetővé válnak a jelenségek.

A képzelet és a műszerek között fennálló egyensúly egyre inkább az utóbbi javára tolódik el, mert minél többet mérünk, annál halványabb a varázslat és kevésbé merünk megérezésekre hagyatkozni. Talán épp ezért hisszük azt holnap, amit tegnap megismertünk. És mindeközben megfeledekezünk arról, hogy mindig *ma* van.

A képzelet és a matematika kapcsolata már más. A kutatást eleinte úgy képzeltem, hogyha elég mélyre ásunk, egyre közelebb kerülünk a legkisebb egységhez és lineáris kapcsolatokat deríthetünk fel, avagy miképp bármely függvény, a világ is differenciálható. Az elektrokémia segített belátni, hogy a valóságban sosem tudjuk pontosan, milyen mélyen járunk. Csak a saját mértékrendszerünkhöz képesti értéket rendelhetjük helyzetünkhöz, így már a megismerésre úgy tekintek, mint egy fraktálszerkezetre.

Ezért hiszem azt, hogy olykor tudnunk kell megállni, megcsodálni a munkákat onnan, ahol épp állunk. Mígnem újból fejest ugunk a végtelenbe és módokat keresünk lezárt dobozok kinyitására.



Samantha Barnes, fraktálok

Rövidítések jegyzéke

2DG	3-amino-N-[2-(2-amino-3-karboxi-propionilamino)-2-(karbamoilmetil-karbamoil)-etil]-szukcinámsav ; ligandum
2GD	3-[<i>bisz</i> -(2-amino-acetilamino)-propionilamino]-szukcinámsav
3D	3-amino-N-[2-(2-amino-3-karboxi-propionilamino)-2-(1-karbamoil-2-karboxi-etilkarbamoil)-etil]-szukcinámsav ; ligandum
3DAPG	2,3- <i>bisz</i> -(2-amino-acetilamino)-N-[2-[2,3- <i>bisz</i> -(2-amino-acetilamino)-propionilamino]-2-(karbamoilmetil-karbamoil)-etil]-propionamid ; ligandum
3G	2,3- <i>bisz</i> -(2-amino-acetilamino)-N-karbamoilmetil-propionamid ; ligandum
AEMWE	[Anion Exchange Membrane Water Electrolyser] – Anioncserélő membrános vízelektrolizáló
AWE	[Alkaline Water Electrolyser] – Lúgos vízelektrolizáló
BDD	[Boron Doped Diamond] – Bórral dópolt gyémántelektrod, széles potenciálablakkal és kiváló korróziós ellenállással rendelkező n-típusú félvezető elektrod.
βAβAD	β -alanil- β -alanil–aszpartát ; ligandum
βAGD	β -alanil-glicil-aszpartát ; ligandum
C13	N-(3-{9-[(1H-imidazol-4-il)metil]-2,5,8,11-tetraoxo-1,4,7,10-tetraazaciklotetradekán-3-il}propil)guanidin ; ligandum
C14	N-(3-{9-[(1H-imidazol-4-il)metil]-3,7,10,14-tetraoxo-1,4,8,11-tetraazaciklotetradekán-2-il}propil)guanidin ; ligandum
CA/CPE	[Chronoamperometry/Controlled Potential Electrolysis] – Kronoamperometria
CC	[Chronocoulometry] – Kronokulometria
CD	[Circular Dichroism Spectroscopy] – Cirkuláris dikroizmus spektroszkópia
CE	[Counter Electrode] – Ellenelektrod
CP	[Chronopotentiometry] – Kronopotenciometria
CV	[Cyclic Voltammetry] – Ciklikus voltammetria
DAP	[L-2,3-diaminopropionic acid] – L-2,3-diaminopropionsav
DRA	[Diffuse Reflectance Accessory] – Diffúz reflektancia feltét spektrofotométerhez



DRS	[Diffuse Reflectance Spectroscopy] – Diffúz reflektancia spektroszkópia
DVB	[Divinylbenzene] – Divinilbenzol
EDX	[Energy Dispersive X-ray Spectroscopy] – Energiadisziperzív spektroszkópia
EPDM	[Ethylene Propylene Diene Monomer] – Etilén-propilén-dién-monomer szintetikus gumi
ESI-MS	[Electrospray Ionization Mass Spectrometry] – Elektrospray ionizációs tömegspektrometria
ESR	[Electronspin Resonance Spectroscopy] – Elektronspin-rezonancia spektroszkópia
ET	[Electron Transfer] – Elektrontranszfer
ETFE	[Ethylene Tetrafluoroethylene] – Etilén-tetrafluoretilén kopolimer, Tefzel®
FOXY	[Fluorescent Oxygen Sensor Probe] – Fluoreszcens oxigénszenzor
GβAD	Glicil-β-alanil-aszpartát; ligandum
GCE	[Glassy Carbon Electrode] – a szénnek a grafithez hasonló, sp ² hibrid szénatomokat tartalmazó, de amorf szerkezetű allotrop módosulatából készült elektród. A dolgozatban szénüveg vagy GC elektródként szerepel
GGD	Glicil-glicil-aszpartát; ligandum
GGG	Triglicin; ligandum
HER	[Hydrogen Evolution Reaction] – Hidrogéntermelő reakció
HOMO	[Highest Occupied Molecular Orbital] – Legnagyobb energiájú betöltött molekulapálya
I2M	[Interaction of two metals] – a vízoxidáció folyamatában az oxigén-oxigén kötést két fém-oxil-gyök reakciója hozza létre
ITO	[Indium Tin Oxide] – ónnal dópolt indium-oxid, n-típusú félvezető. Üveglap szubsztrát felületén legfeljebb 2 nm (gyártó: Ossila) érdekességű síkelektrodként használható
KIE	[Kinetic Isotope Effect] – Kinetikus Izotópeffektus
LOM	[Lattice Oxygen Mechanism] – a heterogén vízoxidáció folyamatában az oxigén vakanciát tartalmazó rácsfém is részt vesz
LSCF	[Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite] – La _x Sr _{1-x} Co _y Fe _{1-y} O ₃ kerámia
LSM	[Lanthanum Strontium Manganite] – La _x Sr _{1-x} MnO ₃ kerámia
LSV	[Linear Sweep Voltammetry] – Lineáris pásztázó voltammetria
LUMO	[Lowest Unoccupied Molecular Orbital] – Legkisebb energiájú betöltetlen molekulapálya
NHE	[Normal Hydrogen Electrode] – Normál hidrogénelektrod



OCP	[Open Circuit Potential] – Nyíltköri / nyugalmi / kényszerfeszültség-mentes potenciál
OER	[Oxygen Evolution Reaction] – Oxigéntermelő reakció
OWLS	[Optical Waveguide Lightmode Spectroscopy] – Optikai hullámvezető fénymódus spektroszkópia
PCCEL	[Proton Conducting Ceramic Electrolyser] – Protonvezető kerámia elektrolizáló
PCET	[Proton Coupled Electron Transfer] – Proton csatolt elektrontranszfer
PEMWE	[Proton Exchange Membrane Water Electrolyser] – Protoncserélő membrános vízelektrolizáló
PFA	[Perfluorosulfonic Acid] – Perfluoroszulfonsav (membrán alapanyag vízelektrolizálóknban)
PPS	[Polyphenylene Sulfide] – Polifenilén-szulfid műanyag
PSU	[Polysulfone] – Hőre lágyuló poliszulfon műanyag
PT	[Proton Transfer] – Protontranszfer
PTFE	[Polytetrafluoroethylene] – Politetrafluoretilén, Teflon®
REF	[Reference Electrode] – Másodfajú referenciaelektród
RHE	[Reversible Hydrogen Electrode] – Reverzibilis hidrogénelektród
SEM	[Scanning Electron Microscopy] – Pásztázó elektronmikroszkópia
SET-WNA	[Single Electron Transfer Water Nucleophilic Attack] – azon WNA folyamat, mely a nukleofil oxigénatom egyelektronos oxidációjával jár
SHE	[Standard Hydrogen Electrode] – Standard hidrogénelektród
SOEC	[Solid Oxide Electrolysis Cell] – Szilárd oxid elektrolizáló cella
SSC	[Single Site Catalysis] – Egycentrumú katalízis
SWV	[Square Wave Voltammetry] – Négyszöghullám voltammetria
TOF	[Turnover frequency] – Átalakulási gyakoriság
TON	[Turnover number] – Átalakulási szám
UV-VIS	[Ultraviolet Visible Spectroscopy] – UV-látható spektroszkópia
WE	[Working Electrode] – Munkaelektród
WNA	[Water Nucleophilic Attack] – a vízoxidáció folyamatában az oxigén-oxigén kötés kialakulásának lépése, melyben a reaktáns vízmolekula nukleofil oxigénje az fémcentrummal kötésben lévő elektrofil oxigénatommal kötetést létesít
XPS	[X-ray Photoelectron Spectroscopy] – Röntgenfotoelektron-spektroszkópia
YSZ	[Yttria Stabilized Zirconia] – Y_2O_3 -dal stabilizált ZrO_2 kerámia

I. fejezet

Bevezetés

I.1. Fenntartható fejlődés

A fenntartható fejlődésről – a jelenleg használt értelemben véve először – az ENSZ 1987-es Brundtland Közleménye ekképp ír: *„az emberiségnek megvan a lehetősége arra, hogy a fejlődést fenntarthatóvá tegye, mely biztosítja a jelen szükségleteinek kielégítését anélkül, hogy ebben ellehetetlenítene a jövő nemzedékeket. A Fenntartható fejlődés elképzelése korlátokkal jár – nem abszolút határokkal, hanem azokkal, melyet a mindenkori technológia és társadalmi rendszer a természeti erőforrásokra illetve az emberi tevékenység a bioszféra befogadóképességére kifejt. Ez nemcsak azon országok gazdasági felemelését teszi szükségessé, ahol a nagy többség mélyszegénységben él, hanem, hogy ehhez olyan politikai rendszerek tudnak hozzájárulni, melyek nemzetközi döntéshozatalában még nagyobb hangsúlyt kap a demokrácia. Az erőforrásokat az előbb említett térségek fejlesztéséhez biztosítani kell, mely megköveteli, hogy a tehetősebbek életvitelük átalakításával megtakaríthassák ezeket. Továbbá, mivel a növekvő népesség egyre nagyobb mértékben használja az erőforrásokat, különösen fontos, hogy a lélekszám és annak növekedése összhangban legyen a változó ökoszisztéma teljesítőképességével.”*

A Fenntartható fejlődés a modern kor mítosza. Miképp munkát ad a természet- és társadalomtudományban alap és alkalmazott kutatást végző embereknek, úgy rá kell ébrednie a jelen kor emberének arra, hogy a jelen luxusát a jövő fizeti meg. A kutatómunka rendkívül szerteágazó, több szektort érint. Jövők biztosításához elengedhetetlen a természetbe való emberi beavatkozások hatásának elfogadható szinten közelítő becslése, vagy a társadalmat ért sokkhatásokhoz való alkalmazkodókészség. A koronavírus pandémia mint egy sokkhatás, a XXI. századi modern társadalmi burok számos repedésére rámutatott, a szociális törekenység mellett arra, hogy az ökoszisztémák felborítása esetén az emberiségnek globális járványokkal is szembe kell néznie. A fejlett államoknak már nem csupán morális, de az oltással való globális védettség szüksége rámutatott, hogy egészségügyi érdeke is támogatni és fejleszteni az elmaradott országokat. Amint az kiderült, egy világméretű járvány kezelése is csak kizárólag nemzetközi együttműködéssel valósítható meg. Tehát gyakorlatilag az elmúlt pár évben újra napirendre került mindazon kulcsfontosságú részlet, amire kitért a Brundtland Közlemény.

Egy másik megvilágításból – átvezetésként az energiahordozók és az energiátárolás felé – a Fenntartható fejlődésre tekintünk úgy, mint a mindenkori jövőbe való folyamatos befektetésre. A cél a kockázatmegosztás, avagy a *diverzifikáció*, ezen belül is egy olyan portfólió összeállítása, megtervezése, amiben a hangsúlyt a hosszú lejáratú befektetések adják. Ehhez előrelátó és nem kizárólagosan önös érdekből cselekvő, kiváló vezetőkre és hulladékszegény technológiákon alapuló gazdaságra van szükség, aminek bázisát a megújuló energiaforrások képezik.

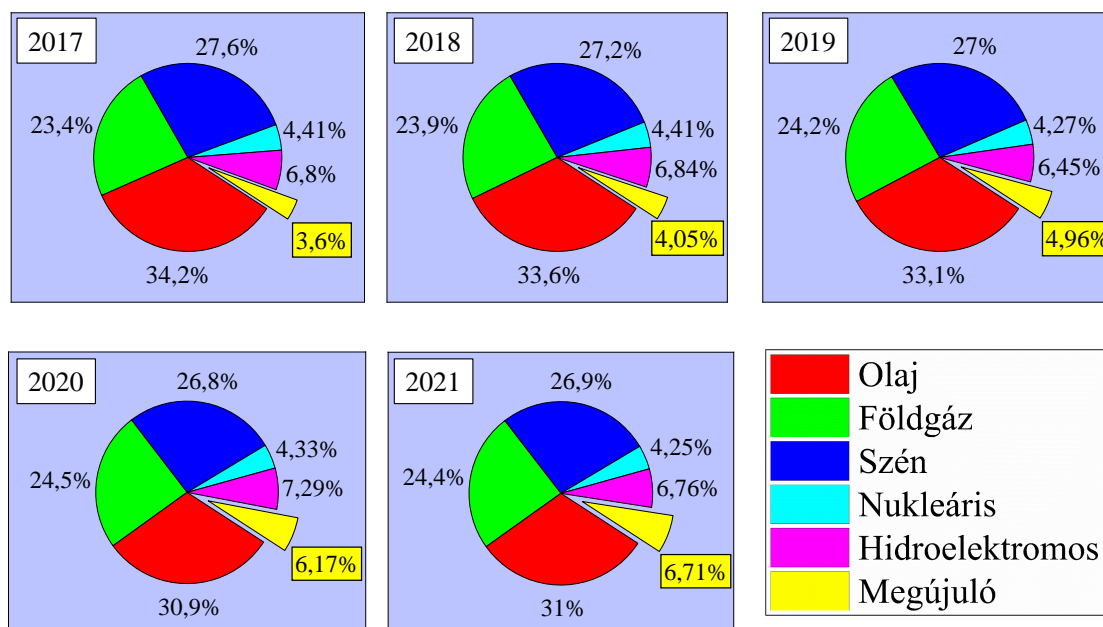
A Fenntartható fejlődés egyik legfontosabb tényezője tehát az energiapolitika módszeres átalakítása.



Jelenleg a legpraktikusabbak és leggazdaságosabbak a fosszilis energiahordozók: kőolaj, földgáz, szén. Ezek úgynevezett *primer* energiahordozók, melyekből a kinyert energia közvetlenül felhasználásra vagy eladásra kerül. A fosszilis hordozókon kívül ilyen még a nukleáris, hidroelektromos és a megújuló energia (szél, nap, geotermikus, biomassza). A primerekből készített másodlagos energiahordozók (petrolkémiai termékek, zsírok, olajok, hulladékok, stb.) valós arányát a globális energiatermelés szintjén nem ismerjük. A legfőbb elemzések, statisztikák az elsődleges energiahordozókra összpontosítanak, ezeket mutatják be a BP adataiból készített tortadiagramok az I.1. ábrán [1].

A fenntartható fejlődés egyik kulcsa tehát, hogy olyan energiaforrásokat használjunk, melyek optimális esetben: könnyen és olcsón hozzáférhetőek, relatíve rövid időn belül megtérülő beruházással, hatékonyan és minimális melléktermék mellett átalakíthatóak. A fosszilis energiahordozók pártján egy jól kiépült infrastruktúra (feldolgozás, szállítás, tárolás) és stabilizált rendszer áll, mely gazdaságosságukat növeli. Ugyanakkor a végtermékek (tökéletes égés esetén) üvegházhatású szén-dioxid és vízgőz. Az atomenergia hasznosítása hatalmas beruházási költségekkel jár, drága az alapanyag és radioaktív hulladékot termel, emellett azonban stabil és olcsó zsinóráramot biztosító technológia. A fenntartható fejlődés érdekében a fosszilis energiahordozók rovására növelnünk kell a megújuló részarányát. Vegyünk egy tiszta energiaforrást, mint a Nap. Ha napenergiából fotovoltaiikus úton elektromos áramot termelünk, akkor az energia továbbítása problémamentesen történhet villanyvezetékeken. Olcsó, nagy mennyiségben rendelkezésre álló megújuló energiaforrás. Az átállás gazdasági szempontból sem spontán folyamat, de segíti egy társadalmi-politikai nyomás, melynek következtében állami indukcióval csökkenthető például a beruházások megtérülésének ideje.

A legnagyobb kihívás a megújuló források alkalmazásában az energiafolytonosság, a kinyert energia időtől való függetlensége. Mindaddig, amíg hatékony tárolása globális léptékben nem megoldott feladat, addig ezen energiahordozók csak mint kiegészítő források használhatóak fel.

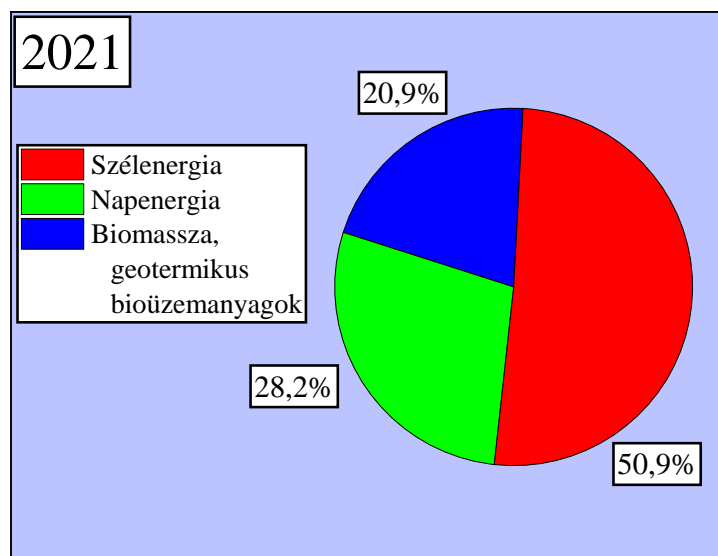


I.1. ábra. A Föld primer energiatermelésének forrásai 2017–2021 között a BP adatai alapján [1]



I.1.1. A víz mint kémiai energiatároló

Az I.2. ábra mutatja be a megújulókból nyert 39,91 EJ energia forrás szerinti megoszlását: 50,9%-át szél-, 28,2%-át napenergia, a fennmaradó részt biomassza, geotermikus, valamint a már másodlagosnak számító bioüzemanyag adja [1].



I.2. ábra. A megújuló energiaforrások megoszlása 2021-ben, a BP adatai alapján [1]

Mindezek karbonsemleges források, ugyanakkor az energiaciklusuk más, mint a fosszilis energiahordozóké. A folyamatos és rugalmas elérhetőséghez a megújuló primer forrásból nyert energia egy részét *szekunder* hordozóvá kell alakítani. Ez történhet hő (érzékelhető, látens vagy termokémiai), mechanikai (vízpumpás, gravitációs, sűrített levegős, lendkerekes), kémiai (elsősorban hidrogén, metán, metanol), elektrokémiai (elemek, akkumulátorok) vagy elektromágneses energia (kondenzátorok, szuperkondenzátorok, szupravezető mágnesek) formájában. Az energiatárolás módját kapacitás, élettartam, energia- és teljesítménysűrűség, kisülési idő, hatásfok és újratöltési ciklusok száma alapján választhatjuk meg. A tározóba pumpált víz akár 5 000 MW teljesítmény leadására is képes, 30 000 ciklust is kibír, ugyanakkor az energiasűrűsége alig 0,5 Wh/kg. A hidrogéngázból nyerhető elektromos energia leadott teljesítménye hiába százada ezrede egy víztározóba szivattyúzott víztömegnek, energiasűrűsége eléri az 1 200 Wh/kg-ot. Fontos tehát kiemelnünk, hogy reális élettartam, hatásfok, feltöltés/lemerítés ciklusszám mellett nem mindegy, hogy a szekunder forrás mekkora teljesítményt és mennyi ideig képes tartani, milyen energiasűrűséggel bír [2]. Ezen tulajdonságokat mérlegelve a hidrogén mint kémiai energiahordozó kiemelt fontosságú és nem elhanyagolható tény, hogy egy gyakorlatban használható, globálisan elérhető és tiszta formában biztosítható alapanyag elemeire bontásával nyerhető: **vízből** (lásd: I.1. egyenlet).





I.2. Vízbontás

A víz elemeire való bontása endergonikus reakció. Adja magát a termodinamikai módszer: felmelegítjük 2 500 °C-ra, melyen a víz disszociál hidrogénre és oxigénre. Ezzel legalább két probléma van. A hatalmas termikus energiaigény és a megfelelő hő- és korrózióálló szerkezeti elemek hiánya vagy magas költsége. A körülmények katalízis útján (pl. termokémiai folyamatok) enyhíthetőek [3].

Az energia formája alapján a vízbontás megvalósítható termikus (termolízis, magmalízis), fény (fotolízis), nukleáris (radiolízis), mágneses (magnetolízis), vagy villamos energia (elektrolízis, plazmolízis) befektetésével illetve ezek vegyítésével [4]. A longitudinális hullámok (ultrahang) formájában közvetített kinetikus energiával történő vízbontás (szonolízis) szintén kutatott folyamat [5], [6].

A disszertáció anyagához szorosan nem kötődő vízbontási módszerek közül az alábbiakat emelem ki.

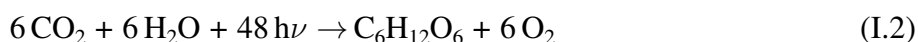
A termolízis folyamatosan kutatott téma, hiszen amennyiben a disszociációhoz szükséges aktiválási hőenergia csökkenthető, máris megoldhatóvá válik a szerkezeti elemek biztosítása. A magmával történő vízbontás globális elterjedése erősen kétséges és számos problémával is rendelkezik, melyek miatt a dolgozatom témáját nem érinti. A radiolízis ugyancsak említés szintjén kerül elő, mivel a sugárforrástól függetlenül mechanizmusa a rövid élettartamú, rekombinációra hajlamos, erősen redukáló hatású gyökök (szolvatált elektron, hidrogénatom illetve hidroxil-gyök) képződésén alapszik [7]. A magnetolízis rendkívül érdekes jelenség. A homopoláris generátor (avagy a Faraday korong) alkalmas az elektrolitikus vízbontáshoz használatos kis potenciálkülönbség és nagy áramerősség létrehozására [8]. Hátránya, hogy a befektetendő energia csak akkor összemérhető a tisztán elektrolitikus vízbontás igényével, ha nagyon erős, nagyságrendileg 10 T fluxussűrűségű mágneses terünk van, ami fizikailag hatalmas tömeggel és komoly egészségügyi kockázattal jár [9]. Tehát a magnetolízis önmagában csak a magas hőmérsékletű szupravezetők elterjedésével lehet életképes. A plazmolízis szintén az elektrolízis egy típusa, viszont a fotolízishez és a radiolízishez hasonlóan gyökképző mechanizmuson alapul [4].

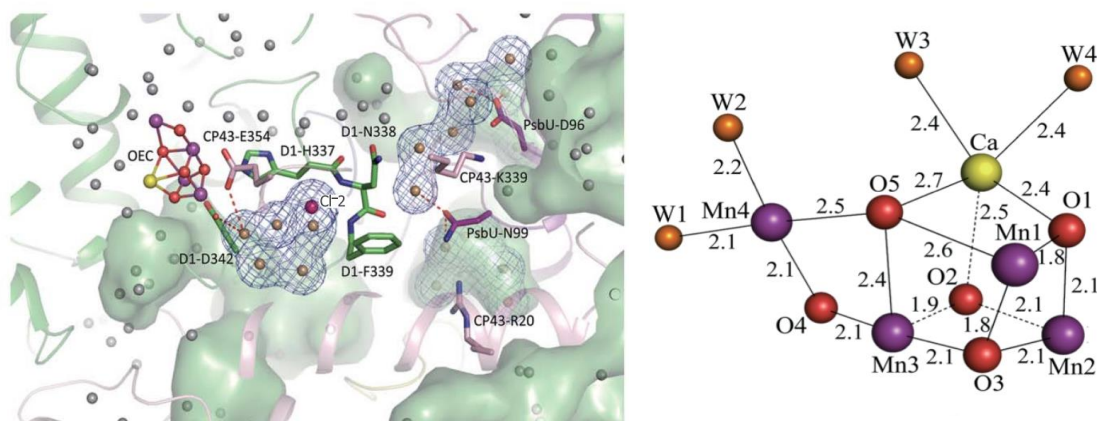
A termolízis, radiolízis, plazmolízis, fotolízis és a szonolízis további hátránya, hogy a vízbontás terméke a kémiai energiatárolóként kinyerni kívánt hidrogéngázt annak oxigénnel képzett gázelegyeként tartalmazza, tehát kiegészítő gázválasztási technológiát igényel.

Az egyes energiaformák kémiai energiává alakítása nem korlátozódik csupán egy-egy bemeneti típusra. Egy kiragadott példa a fotolitikus, termolitikus és elektrolitikus folyamatokat is felhasználó, régóta létező kén vagy jódalapú hibrid rendszerek [10]. A diverzifikált energiainputtal még optimálisabb körülményeket teremthetünk a befektetett összenergia csökkentésére.

I.2.1. Fotolitikus vízbontás

Amint azt az I.2. ábra mutatja a második legnagyobb kiaknázott kapacitással a fényenergia rendelkezik. A fény 2,7 milliárd éve szolgál egyes baktériumfajta és minden zöld növény anyagcseréjének alapjául (I.2. egyenlet). Ebben a folyamatban fényreakció eredményezi a vízmolekulák oxidációját, megtermelve ezzel az elektronokat a szén-dioxid redukációjához, továbbá mellékterméke – az anoxigenikus fotoszintézist alkalmazó bíbor- és zöldbaktériumokat leszámítva – biztosítja az aerob légkört a Földön [11].





I.3. ábra. A bal oldali ábrán a fotonabszorpcióért felelős 350 kDa molekulatömegű II. fotokémiai rendszer (PSII) belsejének hidrogén-hidas szerkezeti képe látható, a *D1* fehérje belső felszíni fázisa zölddel, a *PsbV* fehérje halvány rózsaszínnel jelölve. A jobb oldali ábrán az előbbinek részét képező vízbontó centrumot, a Mn_4CaO_5 klasztert tüntettem fel [12]

A dolgozat témáját adó elektrolízis miatt fontos kiemelni, hogy a fotoszintézis folyamatára ha elektrokémiai cellaként tekintünk, annak katódterében szén-dioxid redukciójával cukrot, anódterében a víz oxidációjával oxigént (lásd: I.3 ábra) állít elő [12]. Ha egy gondolat kísérlettel a növények számára nélkülözhetetlen szén-dioxidot kihagyjuk a folyamatból, akkor máris eljutunk az I.1. egyenlethez. A napenergia kiaknázása tehát kiváló a víz hidrogénre és oxigénre történő bontására, mert ingyenesen hozzáférhető, és a fluxussűrűsége (nagyságrendileg $1,4 \text{ kW/m}^2$) sem elhanyagolható.

Az I.4. egyenlettel kifejezhető a vízbontás szabadentalpiájával megegyező energiájú fény hullámhossza. Ebben ΔG^0 (kJ/mol) a reakció standard-szabadentalpiája és hozzá az I.3. összefüggéssel kapcsolható E^0 (V) a standard-elektrodpotenciál, $\nu = 2$ a sztöchiometriai együttható, $F = 96485 \text{ C/mol}$ (Faraday állandó), λ_{ekv}^0 (m) a standard-szabadentalpiának megfelelő sugárzási energia hullámhossza $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ (Planck állandó), $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ a fény terjedési sebessége vákuumban, $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ (elemi töltés), az n a törésmutató (amit itt 1,33-nak vettem feltéve, hogy vízben hatol át a fény), $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (Avogadro állandó).

$$\Delta G^0 (2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ H}_2 + \text{O}_2) = 237,14 \text{ kJ/mol H}_2\text{O}$$

$$E_{\text{cella}}^0 = \frac{\Delta G^0}{\nu \cdot F} = \frac{237140 \text{ J/mol}}{2 \cdot 96485 \text{ C/mol}} = 1,23 \text{ V} \quad (\text{I.3})$$

$$\lambda_{\text{ekv}}^0 = \frac{h \cdot c \cdot N_A \cdot \nu}{n \cdot \Delta G^0} \quad (\text{I.4})$$

$$\lambda_{\text{ekv}}^0 \approx 760 \text{ nm} \quad (\text{I.5})$$

A vízgőz-oxigén-hidrogén egyensúly vizsgálatáról 1910-ben írt cikkben arról olvashatunk, hogy 250 nm hullámhosszúságú ultraibolya fényel megvilágított, $150 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékletű kvarcsőben az egyensúlyi mennyiségű víz 0,00087–0,0010%-nak adódott [13].

Először Emil Baur írta le 1908-ban a cérium-szulfátot tartalmazó vizes oldat bomlását [14]. Noha Baur is említést tesz, hogy a folyamat sötétben is lezajlik, 1937-ben további közlemény jelent meg a fény hatására gyorsuló oxigéntermelő reakcióról, aminek feltétele szabad cériumionok jelenléte, ugyanis a kénsav a Ce(IV) ionokat szulfátkomplex-képzéssel stabilizálja [15]. Az ismeretek fényében a további, mélyreható vizsgálatok perklórsavas közegben történtek.



Az 1940-es évek végétől az 1950-es évek közepéig kiemelendő Heidt munkássága, aki leírta, hogy a Ce(IV)-gyel a teljes vízbontási folyamat kivitelezhető, ugyanis a Ce(III) képes a vízredukcióra [16], [17]. Továbbra is ultraibolya sugárzást használt, a 253,7 nm hullámhosszúságú fényvel adott Ce(III)/Ce(IV) aránynál a vízoxidáció kvantumhatásfokának maximuma van, ami megközelíti a 15%-ot. Ezzel csak az a probléma, hogy a vízredukciós folyamat első lépése, avagy a Ce(III) gerjesztett állapota sokkal instabilabb és a redukciós folyamat kvantumhatásfoka 0,13%. A feldúsuló Ce(III) ráadásul tovább lassítja a Ce(IV) oxigéntermelő reakcióját függetlenül attól, hogy fotoaktiváció vagy termikus aktiválás történik [18].

Az 1950-es évek közepén már több cikk jelent meg az energiatárolási lehetőségekről, melyekben szó esik az előbbi cériumciklus felhasználásával kivitelezett vízbontásról is és a hidrogénről mint ígéretes energiahordozóról, amiből az akkoriban szabadalmaztatott Bacon cellában elektromos áram fejleszhető [19], [20].

Az 1960-as évek végén megjelent Fujishima egy cikke a Japán Kémikusok Lapjában fényérzékenyített félvezető titán-dioxidon történő elektrolízisről (a mára már róla is elnevezett Honda-Fujishima effektusról) [21], melyet nemzetközi érdeklődés és egy, a témáról 3 évvel később angol nyelven Nature-ben is megjelent cikk követett [22]. Az utóbbiban felhívták a figyelmet arra a tényre, hogy az aktiválási energiának megfelelő túlfeszültség is biztosítható már 1 000 nm hullámhosszúságú fény energiájával is.

Egy n-típusú félvezetőn, titán-dioxidon, a besugárzó $\lambda \leq 415$ nm hullámhosszúságú fény intenzitásával arányos az anódos áramsűrűség, miközben az elektródon oxigén termelődik. Ez a jelenség nem a TiO_2 sajátja, ugyanígy viselkedik másik két n-típusú félvezető, a cink-oxid és a kadmium-szulfid is. A TiO_2 tiltott sáv energiája ($U_{\text{bg}} = 3,0$ eV), mely energia mindig meghatározza a gerjesztő fény hullámhosszának maximumát (I.6).

$$\lambda_{\text{gerj}} \leq \frac{h \cdot c}{U_{\text{bg}} \cdot e} \approx 415 \text{ nm} \quad (\text{I.6})$$

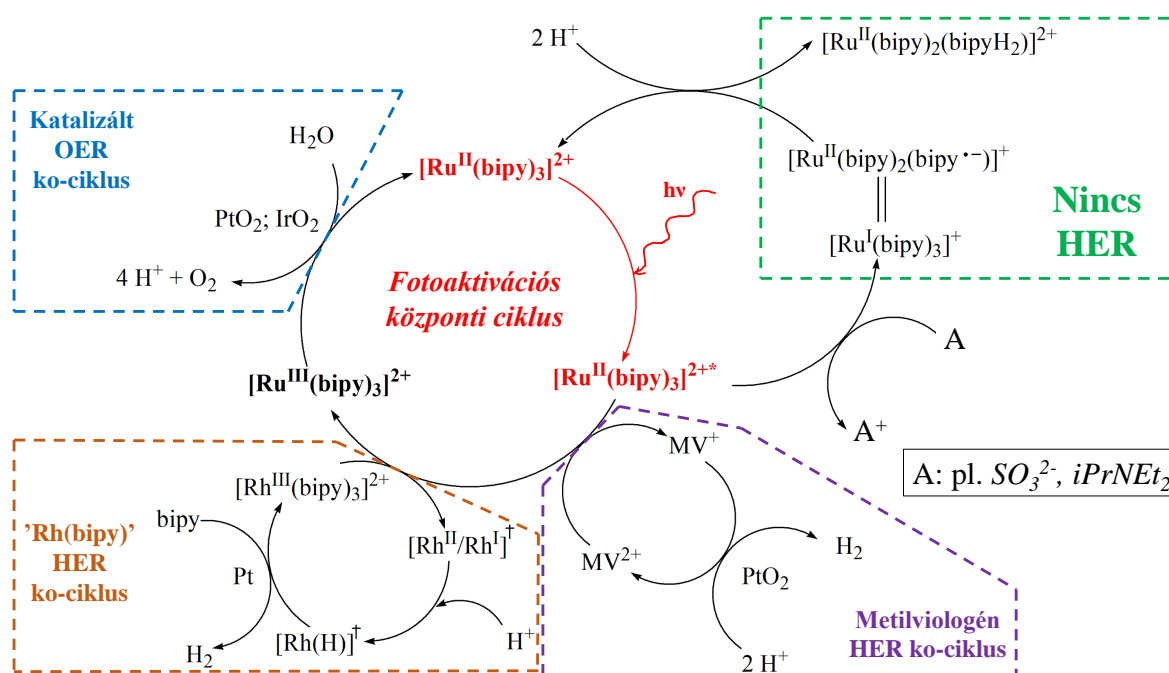
A cikk értékes mondanivalója, hogyha egy félvezetőn fényvel való elektron-lyuk párok generálásával és térbeli szétválasztásával bontjuk el a vizet, akkor *megkerülhető a víz látható fényvel szembeni transzparens viselkedése*. A zseniális felfedezés a mai napig alapját képezi egy katalizátorkutatási irányának, azonban a TiO_2 -on az 1980-as évek elejére 380 °C hőmérsékleten és 310 nm hullámhosszúságú fény alkalmazásával is csak 2% körüli teljes kvantumhatásfokot sikerült elérni [23].

A homogén katalizátorok kutatásában úttörő szerepe volt az 1970-as évek végére a ruténium polipiridinnel alkotott, a látható fénytartományon magas moláris abszorbanciájú komplexeinek. A trisz-bipiridil-ruténium(II) komplex egyfajta magciklusként a fotolitikus vízbontás középpontjába került [24]. Ugyan a gerjesztett állapotú $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+*}$ termodinamikailag képes lenne 7-es pH-n a vízoxidációra és a vízredukcióra is, a folyamatok kinetikailag gátoltak [25]. Mivel a $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ komplex 625–628 nm hullámhosszúságú fényvel és szobahőmérsékleten 4–6%-os kvantumhatásfokkal gerjeszhető, érdemes volt a további kutatásokra [26]. A fotolízishez két út vezetett, a $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+*}$ átalakítása $\text{Ru}(\text{bipy})_3^+$ és $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ formába. A fotoindukált diszproporció spontán is lezajlik ([27]), de nátrium-dodecil-szulfát micellákat tartalmazó oldatban felgyorsul [28]. A $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ abban a tekintetben hasonló a Ce(IV) ionokat tartalmazó vizes oldathoz, hogy spontán vízoxidációra képes, de mindkét oxidálószer oxigéntermelő reakciója sebességének növeléséhez katalizátort, PtO_2 -ot vagy IrO_2 -ot használtak [29]. A hidrogéntermelő folyamat, ami emberi felhasználást tekintve a tényleges kémiai energiahordozó, problémába ütközött. A $\text{Ru}(\text{bipy})_3^+$ nem képes vízből hidrogéngázt fejleszteni. Az előbb említett diszproporció helyett például izopropil-dietil-amin segédreagenssel kapott redukzív kioltással nem sikerült hidrogént termelni [30]. Ennek oka pedig az, hogy a komplexben valójában nem Ru(I) hanem Ru(II) centrum található.



Redukáláskor az egyik bipyridil ligandumból képződik gyökkanion, ami vízredukció helyett protonálódik [31]. Ezzel nyilvánvalóvá vált, hogy a $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ hiába a szobahőmérsékleten való, látható fényrel elért gerjesztés 4–6%-os kvantumhatásfoka, fotolízisre önmagában nem alkalmas. Fotoaktivatorként való felhasználása életképes, de a fotolízishez kiegészítendő egyrészt hidrogéntermelő folyamattal, másrészt az oxigéntermelő folyamat hatékonysága szempontjából további katalizátorral. Két hidrogéntermelő ko-ciklust említek meg, az egyik a metilviologén/trietanolamin/ PtO_2 rendszer ([32]), a másik pedig a ródium bipyridil komplexének használata, amit a folyamat komplexitása miatt egyszerűsítve fogok ábrázolni [25].

Összefoglalva, az 1970-es években a homogén fotolízis vizsgálatát a $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ komplex tanulmányozása felfrissítette, de sem a $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ gerjesztett állapota, sem az abból például diszproporcióval nyerhető $\text{Ru}(\text{bipy})_3^+$ formája nem alkalmas hidrogéntermelésre, így felhasználása csak mint fotoaktívátor lehetséges. Ennek áttekintéséhez az I.4. ábrát készítettem.



I.4. ábra. A trisz-bipyridil-ruténiummal történt vizsgálatok összefoglalása (1977–1979)

Célom az volt, hogy az I.4. ábrán is bemutassam ahogy az önállóan a teljes fotolízisre alkalmatlan $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ homogén rendszer először három részre tagolódik: a fényelnyelő, a hidrogéntermelő és az oxigéntermelő ciklusokra. Az utóbbi ugyan a fenti rendszerben spontán folyamat, sebességének növelésére – miképp a hidrogéntermelő ciklusokban – katalizátorokat (Pt , PtO_2 , IrO_2) használunk.

A fotolízis napjainkig történő bemutatása nem képezi részét a dolgozatomnak. Csak az 1980-as évek kezdetéig vezettem ezt a gondolatfonalat és kizárólag a ruténiumkomplex miatt, ahol kapcsolódhat a vízoxidációs katalizátorok kutatásának leírásába.

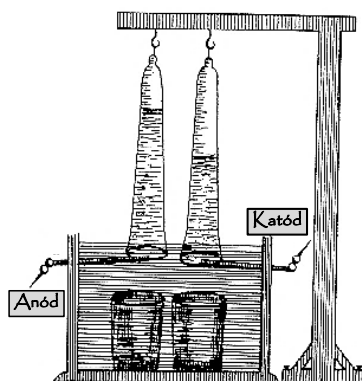
A később leírt katalizátorkutatások szempontjából megemlítendő, hogy a vízoxidáció és a vízredukció folyamatának külön-külön való vizsgálatához – amennyiben nem kizárólag elektrokémiai aktiválást végzünk – olyan reagensekre van szükség, melyek a vizsgálat körülményeitől függetlenül spontán is képesek hidrogént vagy oxigént termelni. Azokat az anyagokat, amelyek egy adott katalizátor vizsgálatakor a folyamatban elfogynak, *áldozati reagenseknek* nevezzük. Vízoxidációs katalizátorok kutatásában kémiai aktiválószerként a mai napig alkalmazott vegyület a cérium(IV)-ammónium-nitrát, a nátrium-peroxo-diszulfát és a nátrium-metaperjodát [33]–[36].



I.2.2. Vízelektrolízis

Az előző szekcióban bemutattam, hogy a víz fotolízise egy félvezető segítségével is megoldható. Vagyis felmerült a titán-dioxid mint *közvetítő* szerepe és fontossága. Ilyen kulcsszerepet töltenek be a *reakciócentrumok* is a természetes fotokémiai rendszerben, melyek a fényenergián túl szükségesek a kémiai lépések lejátszódásához. Ehhez hasonló reakciócentrumok azonban táplálhatóak elektromos áram segítségével, tehát *a vízbontáshoz elegendő az elektromos áram és a megfelelő elektródok kombinációja is.*

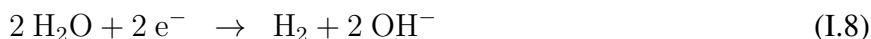
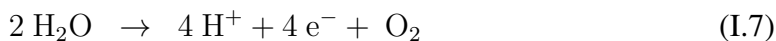
A vízelektrolízis ismert történelme nagyjából 1789-ig nyúlik vissza, amikor két dán kereskedő *Jan Rudolph Deiman* és *Adriaan Paets van Troostwijk* egy elektrosztatikus generátorra kötött, vízbe merített két aranyelektrod között kisülést hozott létre melynek során hidrogén és oxigén gáz keletkezett [37]. Wilhelm Ostwalddal egyetértésben, a Galvani-féle „élő elektromosság” és a Volta-féle „fémek érintkezése kiváltotta kontakt elektromosság” elméletek egyesítőjétől, *Johann Wilhelm Ritter*-től eredeztetném én is az elektrokémiát [38].



I.5. ábra. Ritter vízelektrolizáló cellája [38]

elektródon képződő gázt foghassa fel, és a buborékok szétpergése ellen mindkét csővéget 1 centiméter mélyen méhviasszal kente be. Alájuk 1-1 poharat rakott, ha arany oldódott/hullott volna le az elektródvégről, később láthassa, szükség esetén meszes reakcióval kimutathassa. A mérés 1 : 2,5 térfogatarányú gáz megjelenését eredményezte. (Megjegyzés: ugyancsak *Ritter* fedezte fel az ultraibolya sugárzást is, amivel az előző szekcióban leírt legelső fotolitikus vízbontást is végezték [13].)

A vízelektrolízis két félfolyamatból, az anódon történő oxigéntermelésből (I.7) és a katódon lejátszódó hidrogéntermelésből (I.8) tevődik össze.

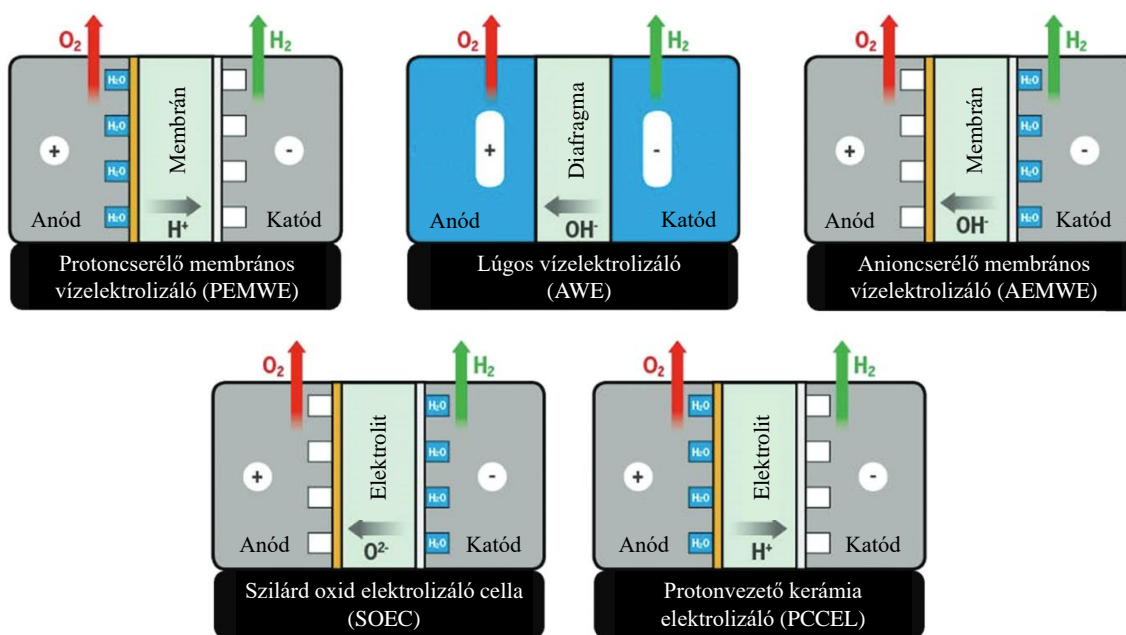


Az ipari léptékű vízelektrolízis már a XIX. században elkezdődött, 1902-re több, mint 400 vízelektrolizáló létezett, többségük Kanadában (Trail), Indiában (Nangai), Egyiptomban (Aswan) és Norvégiában (Norsk) [39]. A felsorolt gyártó cégek hidroeletromos energiát használtak lúgos elektrolizálóokban hidrogéntermelésre. A hidrogént a vízerőmű teljesítményingadozásának kompenzálására üzemanyagcellákban elégetve elektromos árammá alakították. Ezen kívül alapanyagként szolgált a műtrágyagyártáshoz (Aswan, Nangai és Trail), azonban nem volt elhanyagolható a kohászatban és a nehézvízgyártásban való felhasználása sem.

Említést érdemel, hogy napjainkban a sólélektrolízisével gyártott klórgáz mellett a katódon termelődő hidrogént többnyire haszontalan melléktermékként kezelik, pedig a technológia adott ahhoz, hogy fűtésre vagy akár más termék (pl. H_2O_2) gyártására is használják [40].



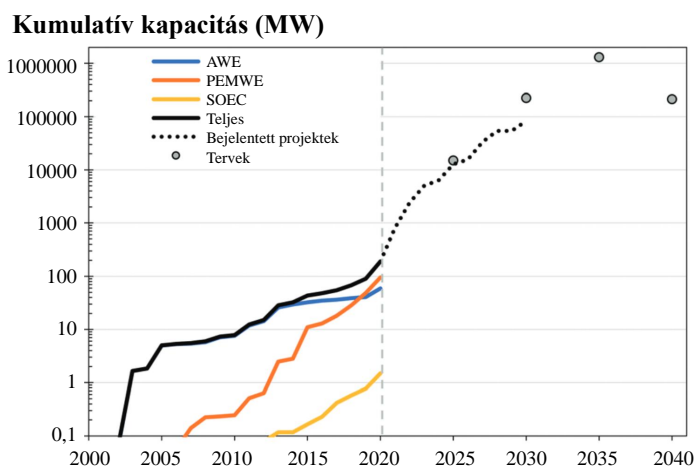
A jelenleg használt vízelektrolizálók öt fő típusát mutatja az I.6. ábra (készült a [41]/3-as ábra felhasználásával).



I.6. ábra. A vízelektrolizálók öt fő típusa ([41]/3-as ábra alapján)

Egészen 2006-ig a lúgos elektrolizáló volt az elterjedt. Azonban a membrántechnológia fejlődése és elterjedése gazdaságossá tette más vízelektrolizálók használatát is. A fejlődést elősegítette a klórgáz- és lúgyártás akkor elterjed két formájának, a diafragmás és higanykatódos sólé elektrolízisén alapuló technológia visszaszorítása is.

A vízelektrolízisből származó hidrogén a globális hidrogéntermelésnek mindössze 1–2%-át teszi ki, ez 2010-ben 7 Mt volt, aminek 90%-a még lúgos elektrolizálócellákból származott. Ahogy az I.7. ábrán is látható, jelenleg három domináns technológia létezik.



I.7. ábra. Az elterjedt vízelektrolizálók ([41]/156-os ábra alapján)

A protoncserélő membrán-eljárás 2019-ben piacvezetővé vált, 2020-ra a teljes gyártókapacitás 59%-át tette ki [42].

Az I.7. ábrán még 2020-as tervek látszanak, de kiegészítésképp: az Aurora 2021 októberében készült jelentése szerint 2040-re 342,9 GW-os teljesítménynövelő beruházást prognosztizáltak, amiből 57% Európában valósulhat meg [43]. Az ábrán tehát a pontozott vonallal jelölt projekciót, 2030-ig tekinthetjük mérvadónak.

A vízelektrolizálók összehasonlítását a Függelék VII.1. táblázata tartalmazza ([41]/1-es alapján).

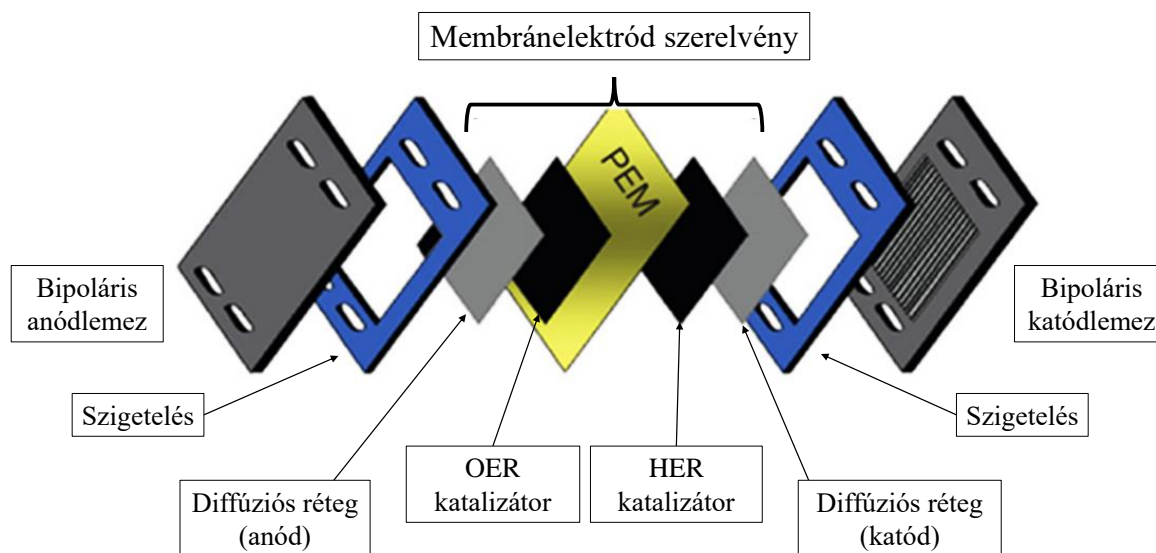
A nemzetközi piacon a vízelektrolizálók üzemeltetése 2018-ban hozzávetőleg 33 közepes- és nagyvállalatra koncentrált. A lúgos elektrolizálók (összesen 20, amiből: Asahi Kasei - Japán, John Cockerill Franciaország/Belgium, McPhy - Franciaország, Teledyne - USA, Thyssenkrupp - Németország és Tianjin Mainland, Yangzhou Chungdean - kínai), a protoncserélő membrános (összesen 12, amiből: Cummins - Egyesült Államok, Elogen - Németország, ITM Power - Egyesült Királyság, NEL - Norvégia, Siemens - Németország) és a szilárd oldat elektrolizálók (vezető cégek: Ceres - Egyesült Királyság, Haldor Tøpsoe - Dánia, Sunfire - Németország, Toshiba- Japán). Anioncserélő membrános elektrolizálót használó cégek közül az olasz Enapter emelhető ki [41].

A tőkeköltség-megoszlás illik a trendekhez, az AWE 170–1000 €/kW, a PEMWE 700–2000 €/kW míg a SOEC esetén ez ≈ 2000 €/kW. A BloombergNEF becslése alapján a tőkeköltség nagyüzemi méretű gyártás esetén 5 éven belül 40–50%-kal is csökkenhet technológiánként. Ehhez azonban nemcsak az olcsóbb katalizátorok térnyerése járulhat hozzá, hiszen a lúgos elektrolizálóknak csak a szeparátor tartalmaz ritkafémet.

A hatékonyság növelésére a külső mágneses tér alkalmazása már hatékonynak bizonyult. Lúgos elektrolizálók esetén 5–15%-os KOH oldatba merülő olcsó grafitanód és magas széntartalmú szénacél katódon a konvencionális termeléshez képest 17%-os többletermelés érhető el [44]. Ugyanezen kutatócsoport PEM elektrolizálók esetén is sikerrel járt [45]. A külső mágneses tér integrálása nagyon kecsegtető lehet a vízelektrolízis folyamatában, azon belül is a „buborék túlfeszültség” ([46]) okozta teljesítménycsökkenés megelőzésében megfelelő áramlási sebességek esetén.

Az integrált ultrahang technológia még kutatott terület. Vannak információk 15%-os teljesítménynövekedésről is, de a nettó hatékonyság, nyereség nem kvantifikált [47].

Az I.8. ábrán a PEM elektrolizáló felépítése látható ([48]/1a ábra alapján). A cellaköltség 9–51%-át a diffúziós réteg, 23–47%-át a katalizátor és a membrán együttese teszi ki. Az elektrolizáló teljes költségének **55–70%-a** a PEM-szerelvényben koncentrálódik [49].



I.8. ábra. A PEM vízelektrolizáló felépítése ([48]/1a ábra alapján)

Az Értekezésben tárgyalt eredmények közül – korlátozott ipari felhasználás szempontjából –, közvetlenül csak a negyedik tézis eredménye lehet hasznosítható, a PEM elektrolizáló anódján használt irídium-oxid katalizátor amorf réz-oxidtal történő kiváltására.

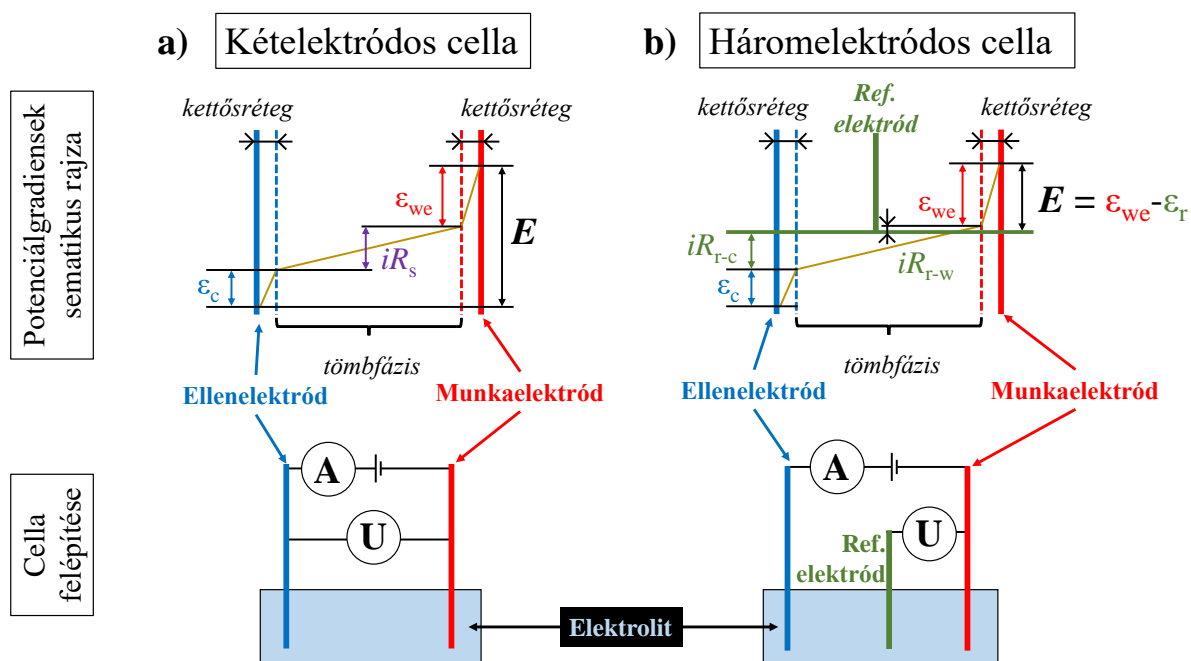


I.3. Vízelektrolízis közelebbről: Elektródok és polarizáció

I.3.1. A cella

Az elektrokémiai jelenségek szabadon mozgó, elektromos töltéssel rendelkező részecskék viselkedésével kapcsolatosak, amelyek tömbfázisban vagy az elektronra permeábilis fázishatáron következnek be.

Az I.9. ábrán sematikus felrajzolt, két- és háromelektrodos felépítésű cellák láthatóak.



I.9. ábra. Potenciálgradiensek sematikus rajza és cellafelépítés **a)** kételektrodos és **b)** háromelektrodos cellákban. E : alkalmazott potenciálkülönbség, ϵ_{we} : munkaelektrod potenciálja, ϵ_r : referenciaelektrod potenciálja, ϵ_c : ellenelektrod potenciálja, iR_s : oldatellenállás, iR_{r-w} : munka- és referenciaelektrod közötti ellenállás, iR_{r-c} : ellen- és referenciaelektrod közötti ellenállás, **A**: ampermérő, **U**: feszültségmérő

Mivel kételektrodos cellákban, ha áram folyik át a rendszeren, az ellenelektrod potenciáljának kontrollja nem, vagy csak nehezen biztosítható, ezért a munkaelektrod potenciálja is változhat mérés közben.

A kontroll háromelektrodos felépítéssel megoldható. A referenciaelektrod használatának célja, hogy a munkaelektrod potenciálját azáltal tudjunk irányított (de abszolút értékben nem ismert) értéken tartani, hogy alacsony áramsűrűségek esetén a referenciaelektrod potenciálja – a referencia- és munkaelektrod között áthaladó elhanyagolható mértékű áram miatt – közel állandó. Az oldatbeli potenciálesés ezen két elektrod között (I.9. ábrán iR_{r-w} -vel jelölve) gyakran elhanyagolható mértékű. A háromelektrodos összeállítás vonzata, hogy az ellenelektrod kizárólag az áramkör zárásáért felel, így annak potenciálja gyakran jelentős mértékben ingadozik.



I.3.2. Munka- és ellenelektrod

A *munkaelektrod* azon elektrod, melyen a méréseim során a referencia elektrodhoz képest ismert potenciálkülönbséget vagy az ellenelektrodhoz képest kontrollált áramerősséget állítottam be. Anyagát tekintve elsősorban szénüveg (GCE), platina, bórral dópolt gyémánt (BDD), fluorral dópolt SnO₂ (FTO) illetve ónnal dópolt In₂O₃ (ITO) elektrodot használtam.

Az *ellenelektrod* a munkaelektroddal ellentétesen polarizált elektrod. Ha felülete kellően nagy, akkor magas potenciálingadozás esetén is alacsony áramsűrűség alakul ki rajta. Egy nem kívánt mellékreakció a katalizátor redukciója, mely annak dekomplexálódásához és az ellenelektrod felületén fémréz leválásához vezet. A folyamat elkerülhető, ha a vízoxidációs katalizátor csak a membránnal, diafragmával vagy sóhid használatával csak az anódtérben van jelen. Munkám során sóhidat nem, de porózus üveg frittet vagy PFSA-PTFE kopolimer membránt (Nafion[®]) használtam. A membránellenállás viszont sok esetben korlátozta az alkalmazható feszültséget, egész pontosan a munka és referenciaelektrod potenciálkülönbségében maximált terhelhetőséget. A korlátozott mérési körülmények miatt így számos alkalommal nem lehetett membránt alkalmazni, ami azzal járt, hogy az elektrolízis során bekövetkező fényelnyelés-csökkenésért esetenként a katalizátor az ellenelektrodon történő bomlása felelt.

I.3.3. Referenciaelektrod

Referenciaként *másodfajú elektrod*ot használtam, Ag/AgCl/KCl-oldat (*a továbbiakban: Ag/AgCl ref*) elektrodot. Az elektrod standardpotenciálját a kloridion aktivitása határozza meg. Ez egy praktikus, egyszerű és olcsó referenciaelektrod. Technikai megjegyzés, hogy az ezüst-klorid bevonat sérülése, az ezüstszárlól történő lepergése esetén kételektrodos rendszerben, anódként használva megújítható a bevonat. Potenciálját pedig I.9. egyenlet alapján határoztuk meg. Néhány kivételtől eltekintve 3,0 mol/l koncentrációjú KCl-ot használtunk, a dolgozatban feltüntetett mérési eredmények mindegyikében ezt az elektrodot használtam referenciaként.

$$E_{\text{ref}} = E_{\text{ref}}^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln(a_{\text{Cl}^-}) \approx 0,210 \text{ V} \quad (\text{I.9})$$

Az összefüggésben $R = 8,314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a Regnault-állandó, $E_{\text{ref}}^0 = 0,222 \text{ V}$, egyelektro-nos átmenet ($z = 1$) és a méréseinkben használt 3,0 M KCl oldat aktivitási együtthatója $\gamma \approx 0,53$. E_{ref} értéke 20 – 25 °C tartományon 0,209 – 0,213 V között változik, így izoterm folyamatokban a laborhőmérséklet szabja meg a korrekciós tagot. Ugyanakkor ez az eltérés szintén elhanyagolható a jelenségek okozta potenciáleltolódásokhoz képest.

I.3.4. Elektrokémiai kettősréteg

Személyes és szakmai indíttatásból áttekintést szeretnék nyújtani az elektrokémia alapjelenségeiről. Ehhez kérem a bíráló Olvasó együttműködő megértését.

Az elektrolit az az anyag, melyben az elektromos áramot potenciálkülönbség hatására ionok vezetik. Az elektrokémiai kettősréteg az elektrod-elektrolit határfelületen kialakuló, azok tömbfázisától eltérő makroszkopikus töltéseloszlású térrész. Az ionok ezen térrészbe való diffúziója az elektrod vezető részecskéivel elektrosztatikus kölcsönhatásba lépnek, melyet *polarizációnak* nevezünk. Az elektrolit azon részét, ahol a felületi polarizációnak nincs hatása, *tömbi fázisnak* nevezzük. Kémiailag a kettősréteg az elektrolit azon térrésze, melyben a komponensek elektrokémiai ($\tilde{\mu}_i$) és kémiai (μ_i) potenciálja eltér. Az elektrolit tömbi fázisában ezek megegyeznek.



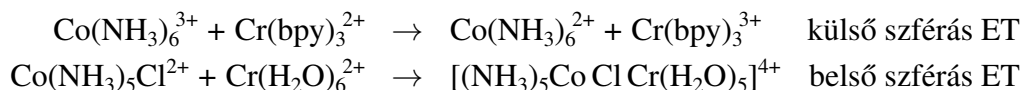
Helmholtz a felületi jelenség leírására a kondenzátor modellt alkalmazta: az elektródfelületről elektronok elvonása (anód) vagy többlete (katód) az elektrolitból ellentétes töltésű ionok adszorpcióját váltja ki. A tisztán elektrosztatikus jelenségen alapuló elképzelés szerint *Helmholtz* rétegnek nevezzük az elektrolitnak azon részét, melyben az elektródfelülettől mérhető potenciál függetlenné válik az elektródtól mért távolságtól. Amennyiben a differenciális kapacitás állandó (C) és a felületi töltéssűrűség (σ) az oldat tömbfázisa felé lineárisan csökken, akkor az egy szintén lineárisan csökkenő potenciált (ψ) eredményez (I.10).

$$d\psi \cdot C = d\sigma \quad (\text{I.10})$$

A XIX. századi kondenzátor modell jól értékelhető, logikus és ésszerű megközelítés. De mi van akkor, ha túl kevés az elektrolit sótartalma a polarizáció mértékéhez képest? Az 1910-es évek elején a Maxwell–Boltzmann statisztikán alapuló *Gouy és Chapman alkotta diffúziós modell* szerint a potenciál exponenciálisan csökken a felülettől távolodva. Ez felvet egy igen nehéz kérdést: milyen vastag egy diffúziós kettősréteg?

A diffúzió és a kondenzátor modell egymást nem kizáró leíró modellek, *egyesítésük Otto Stern nevéhez fűződik*. Hiszen az ionok méretüknél fogva nem képesek tetszőlegesen nagy potenciál kompenzálására, így egy részük egészen megközelíti a felületet, míg más ionok a diffúziós tartományban dúsulnak fel a tömbfázishoz képest. A Stern modell nagy előnye, hogy a felület felülpolarizálódása (azonos töltésű ionok adszorpciója) és áttöltődése (túlzott ellenionszaporulat) jelensége is értelmezhetővé válik.

Az már látszik, hogy a rétegek számának növelése több összetett jelenség leírását is lehetővé tette. A szolvátburok kérdése együtt jár az elektrokémiai talányokkal, minthogy hogyan jut át fizikailag az elektron az oldott anyagról a szilárd felületre? *Grahame modellje a diffúziós réteg* mellett megkülönböztet egy deszolvatált ionokat tartalmazó *belső* és egy szolvatáltakat tartalmazó *külső Helmholtz réteget*. Miért fontos ez a modell? Rudolph A. Marcus nevéhez fűződik az elektrontranszfer-folyamatok (ET = Electron Transfer) mai napig elterjedt leírása. Homogén és Heterogén (Marcus–Hush) jelenségeket is egybevéve egy deszolvatált rendszerre van szükség a belső szférás elektrontranszferre, míg a sérülésmentes szolvatáció mellett csak külső szférás elektronátadás mehet végbe. Csak felszínesen érintve az elméletet két irodalmi példát emelek ki ([50]/116.oldal):



Ha végigtekintünk a kettősréteg elméletek történelmén, feltűnhet, hogy egyre nőtt a rétegek száma. Tetszőlegesen sok réteget tekintve talán bármilyen folyamat leírható, de ezzel még mindig csak egy empirikus tömböt kapunk. Mivel stacionárius állapotokon alapulnak, így nélkülözik a potenciál időfüggésének leírását. Nem tudjuk meg, hogy a kényszerpolarizáció megszűnte után hogyan áll be az egyensúlyi állapot. Hiányzott mindig is, hogy nem tudjuk leírni az egyelektródos rendszert. Tehát ha szubjektíven kellene megítélnem, más eszközkészletet használnék.

Túl a rétegeken

A dolgozatomban helyet szántam egy spekulatív elképzelésnek a rétegelméletekkel szemben. Számos további kérdést felvet, de a leírás egyáltalán nem a teljesség igényével készült.

Induljunk ki az elektron kettős természetéből. Ha hullámként kezeljük, egy hullámcsomagként ütközik a határfelülettel. Az {elnyelődés, refrakció, transzmisszó} jelenségcsoport adhatja a Faraday áramot, a reflexió és a szóródás pedig az elektrolitban a potenciál térbeli eloszlását határozza meg.

Olyan eset leírását mutatom be, ahol nincs Faraday áram és teljesen sima az elektródfelület. Az elektródra egy végtelen potenciálgátként tekinthetünk és a reflexió hozza létre a jelenlegi elméleteink *kettősrétegét*.



Az ideális leíráshoz, legyen normál eloszlású a csomag és hanyagoljuk el a reflektált és a beérkező hullám interferenciáját. Ennek okaként (szóval azért, hogy ne legyen annyira bonyolult) azt jelölöm meg, hogy az elektron hullámcsomag élettartama rendkívül rövid (fs nagyságrendű), és legyen minden visszaverődő hullám már olyan mértékben diszpergálva, hogy az ne befolyásolja a felületre érkező csomagot leíró hullámfüggvényt. A leírás így egy, a felülettel folyamatosan ütköző csomagra egyszerűsödik. Ha az ütközés időpillanatát egy steady-state állapotként határozzuk meg, alkalmunk nyílik egy időben állandó potenciáeloszlás becslésére.

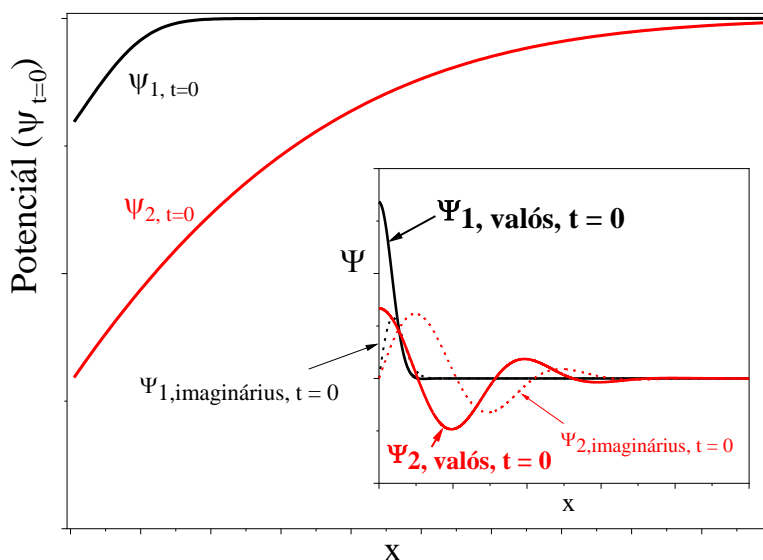
Egy ehhez hasonló modell előnye, hogy a potenciálprofil csak a csomagtól függ. Nem igényel másik potenciálgátat – elektródot – mert az ütköző hullámcsomag leírásához és a megtalálhatóság félvégtelenre normálásához a tükrómódszert használhatjuk: a csomaggal ellentétes irányú, de azonos hullámszámú, fázis- és csoportsebességű szimmetrikus fantomhullámmal ütközik.

A potenciálfüggvényt Maxwell (amiben E a térerősség!) és Poisson egyenleteiben a töltéssűrűségnek (ρ_V) a határfelületen felhalmozódott töltés (q) és a csomag valószínűségi sűrűségfüggvényének szorzatára ($|\Psi(x, y, z, t)|^2$) való bontásából kaphatjuk I.11 szerint:

$$\begin{aligned} \nabla E &= \frac{\rho_V}{\epsilon_0 \epsilon_r} = \frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_r} |\Psi(x, y, z, t)|^2 \rightarrow \nabla^2 \psi = -\frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_r} |\Psi|^2 \\ \psi(t) &= -\frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_r} \iint |\Psi(x, y, z, t)|^2 dV^2 \end{aligned} \quad (I.11)$$

Illusztrációképp két darab, önkényesen megválasztott paraméterekkel (hullámszám, amplitúdó) kapott egydimenziós megoldást mutatok be az I.10. ábrán. Nincs semmilyen konkrét elektrolit leírása a profilok mögött, így a skála is teljesen önkényes. A számolt hullámfüggvények a Függelékben megtalálhatóak VII.4 ($\Psi_1(k=3, a=0,02)$ és $\Psi_2(k=3, a=0,8)$; $\beta=D=\omega_0=t=0$).

Ha az elektron kevés számú nívóval rendelkezik és az impulzus ($\hbar k$) jól definiált, a felületen a rétegelméletekre utalva: Helmholtz réteg alakul ki. Amennyiben a csomagunk sok nívóval rendelkezik, szélsőséges esetben egy olyan lefutású potenciálfüggvényt eredményez, ami hasonlít a Gouy–Chapman rétegmodell által kapott függvényhez.



I.10. ábra. Illusztráció a modellről. A Helmholtz és Gouy–Chapman modellek demonstrálására azok hullámfüggvényként való ábrázolása és a belőle kettős integrálással nyert 1D oldattér-potenciálprofil látható

Az már tudományfilozófiai kérdés, hogy a részecsketermészet nem csupán a makroszkopikus világ illúziója-e.

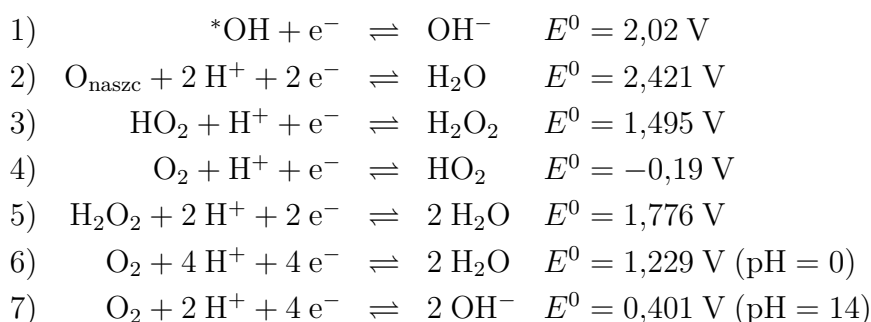


I.4. Vízoxidációs katalizátorok

A vízoxidáció folyamatára a szakirodalom mint a vízbontás szűk keresztmetszetére (*bottleneck reaction*) hivatkozik. Ennek oka, hogy az oxigén-oxigén kötés kialakítása bonyolult reakciók révén valósul meg.

Ha részfolyamatokra osztjuk akkor a $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}^* \rightarrow \text{O}^* \rightarrow \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2$ lépéssorozathoz jutunk. A vízmolekula oxidációjára vonatkozó folyamatokra az irodalomban elérhető standard-elektrodpotenciál értékeket az I.1. táblázat tartalmazza [51], [52].

I.1. táblázat. Vízoxidációs intermedierek/termékek standard-elektrodpotenciál értékei [51], [52]



A bonyolult vízoxidáció folyamatát gyorsítják fel a vízoxidációs katalizátorok.

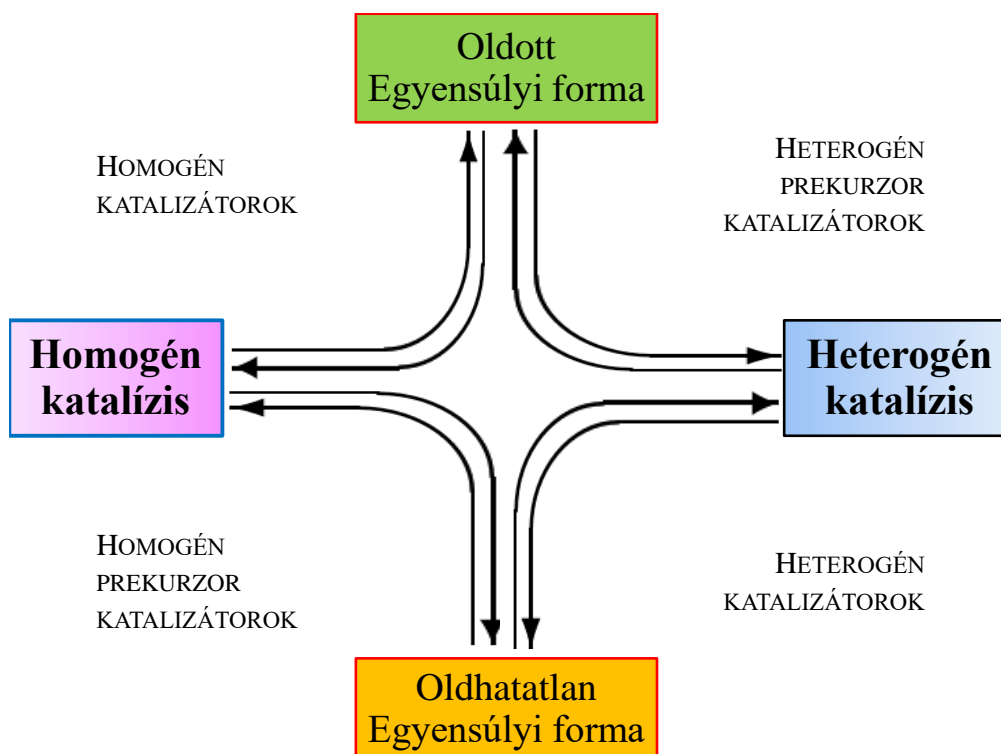
Ezeket a legegyszerűbb csoportosítás szerint két osztályba sorolhatjuk. Amennyiben katalízis során a vízoxidáció folyamatának közttermékei a katalizátorral végig azonos, oldott fázisban találhatóak, akkor homogén katalízisről beszélhetünk. Ha a vízoxidáció a szilárd fázisú katalizátor felületén valósul meg, azt heterogén katalízisnek nevezzük.

A homogén/heterogén besorolás, bizonyos esetekben nem magától értetődő. Például ha egy elektromosan vezető polimer oldallánccal a felülethez rögzítünk egy homogén katalizátort, azzal nem a mechanizmusát módosítjuk, csupán heterogenizáljuk a homogén katalizátort. Az ehhez hasonló ellentmondások feloldása és pontosítása végett a homogén katalizátorokat molekuláris katalizátoroknak is nevezzük.

A disszertáció tézispontjaiban tárgyalt folyamatok szempontjából az irodalomban található katalizátorokat a mindenkor fázisok alapján az I.11. ábrán látható módon rendszereztem. A rendezési elv, hogy kiinduláskor, valamint katalízis közben azonos (homogén) vagy eltérő (heterogén) fázisban van-e a katalizátor és a szubsztrátum (víz). A vizsgálat módja befolyással van a fázisegyezés lehetőségére, miképp a vízzel elegyedő szerves oldószeres elektrolitban oldott vízoldhatatlan komplexek az adott rendszerben homogén katalizátorok. Az ilyen mérések haszna, hogy vízkoncentráció-függés (azaz szubsztrátumfüggés) mérhető, de a vizes közegű mérésektől külön kezelendő.

John L. Falconer terminológiájával élve *prekurzornak* tekinthetünk minden olyan formát, mely a *reakciót megelőző szakaszban fordul elő és szükségszerűen átalakul a reakcióban aktív formává* [53]. Esetünkben a *reakció maga a katalízis*, és szűkebb értelemben prekurzor minden olyan anyag, ami a katalízist megelőző nem-egyensúlyi átmeneti állapotban homogenizáció vagy heterogenizáció útján fázisátalakulást szenved, avagy ebben a *prekatalitikus szakaszban dől el, hogy egy anyag prekurzor-e, vagy sem*.

Ilyen módon szűkebb értelemben véve **nem számít prekurzornak sem az *ex situ* létrehozott heterogén katalizátor alapanyaga, sem pedig a homogén katalizátor aktív formájával egyensúlyt tartó inaktív izomere(i) vagy protonált/deprotonált formái.**



I.11. ábra. Katalizátorok négy csoportos osztályozása

I.4.1. Heterogén vízoxidációs katalizátorokról

A legkiemelkedőbb heterogén katalizátorok nemesfémeket tartalmaznak, ezek közül korábban szó esett az Adams katalizátorról (PtO_2) és az IrO_2 -ről (lásd: I.2.1. alfejezet) de a RuO_2 -dal is számos cikkben találkozunk [54]. Ezen kívül a ródium is előfordul (Rh_2O_3 , [55]).

Az arany – amit már Ritter is elektródként használt – vízoxidációs katalizátorként egyáltalán nem említésre méltó. Összehasonlításképp: a hidroxilcsoportokat tartalmazó Au_2O_3 -on, $0,1 \text{ mAcm}^{-2}$ áramsűrűségnél meghatározott 840 mV túlfeszültség magasabb, mint a VII.3. táblázatban szereplő réz-hidroxid 1 mAcm^{-2} -en mért 740 mV túlfeszültsége. A rossz katalitikus képesség az arany betöltött d pályáinak, valamint a vízoxidáció intermediereinek kedvezőtlen adszorpciójára vezethető vissza (túlfeszültségek, DFT számítások arany felületén: [56]). Azonban vasat, nikkelt és kobaltot akár csak szennyezésként tartalmazó lúgosoldatban az arany elektródon mért Tafel görbék meredeksége és a vízoxidáció túlfeszültsége is csökken [56], [57]. Az arany-ezüst-réz összehasonlításban van egy hozzáfűzés. Később a réznél részletesen bemutatom az amorf réz-oxid heterogén katalizátort, ami Cu, Cu(I) és Cu(II) vegyes állapotokban tartalmazza a fémeket. Egy ezüst-oxidról szóló cikkben Ag(I) ionokat tartalmazó, relatíve oxigénszegény, molárisan 1:1 fém-oxigén arányú katalitikus depozitumról olvashatunk [58]. A cikkben $\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgO}$ -ot feltételeznek, de a sztöchiometria miatt valószínűleg fémes formában is előfordul. Ezért véleményem szerint, az arany rossz katalitikus képességei mögött az eltérő felületi fém-oxigén összetétele is szerepet játszik.

A heterogén katalizátornak nem feltétlenül kell a felülethez rögzítve lennie, remek katalizátor az irídium-oxid még lebegő nanorészecskék formájában is [59].

A költséges, ugyanakkor hatékony nemesfém-tartalmú katalizátorok kiváltására megoldást adhat 3d fémek használata (vas, kobalt, nikkelt, mangán és réz), melyeknek bőséges és részletes irodalmára – a rézét leszámítva – a disszertációban nem térek ki [41], [54], [60]–[63]. Napjainkban egyre jobban kutatott anyagok az oxigén hibahelyeket tartalmazó perovszkit-típusú



katalizátorok [64]. Ezek között található egy BaTiO_{3-x} katalizátor is, ami 1,6 V alatt (vs. RHE) az irídium-oxid áramát is meghaladja [65].

Végül pedig az is figyelmet érdemel, hogy fémmentes katalizátorok is léteznek [66].

I.4.2. Homogén vízoxidációs katalizátorokról

A modern homogén vízoxidációs katalizátorkutatás első mérföldköve az intenzív kék színe miatt csak „blue dimer”-ként emlegetett, oxo-hidas ruténium-bipiridil komplex volt [67]. Ezen eredmény jelentőségét mutatja, hogy a mai napig, 40 év elteltével is jelennek meg kiemelkedően hatékony ruténium magvú, ligandumként bipiridil-származékokat használó vízoxidációs komplexek [68]. A 7-es koordinációs számú ruténiumionot tartalmazó legjobb molekuláris vízoxidációs katalizátorokról egy rövid összefoglalót olvashatunk 2019-ből [69].

Ruténium mellett irídium, vas, mangán, nikkel és réztartalmú molekuláris katalizátorok kutatása és fejlesztése (pl. heterogenizáció, kapcsolómolekulákkal felületre rögzített) közkedvelt a vízoxidációval foglalkozó kutatók körében [70]–[73]. A nemesfémeket és 3d elemeket tartalmazó komplexek csak említés szintjén kerültek elő, ezek közül a későbbiekben csak a réztartalmú katalizátorok részletes kifejtésére kerül sor.

A Mo(VI) és W(VI) oxosavakból képzett izopoli-metallátokban interkalált vas, kobalt és egyéb ionokból is hatékony molekuláris katalizátorok készíthetők, ezek irodalma is bőséges, a disszertációban csak említés szintjén kerülnek elő [74]–[76].

Miképp a heterogén katalizátorok között is léteznek olyanok, amik fémet nem tartalmaznak, így a molekuláris működésűek között is előfordul [77].

I.4.3. A katalitikus vízoxidáció mechanizmusa

A mechanizmusok sematikus összefoglalását az I.12. ábrán láthatjuk.

A heterogén vízoxidációs katalízis a fém-oxigén-fém kötések szempontjából két fő mechanizmussal írható le.

Az egyik a szilárd fázis részvétele nélkül, a hidratáció során kialakuló felületi hidroxil-csoportokon zajlik. Ide sorolható az egycentrumú katalízist leíró Eley-Rideal mechanizmus és a többcentrumú, az adszorbeált intermedierek közti reakción alapuló Langmuir-Hinshelwood folyamat. Erre egy példa a bizonyítottan rácsközi oxigén részvétele nélkül zajló katalízis RuO_2 felületén [78].

A másik fő reakcióút a szilárd fázis részvételével valósul meg. A rácsban oxigénhiányos hibahelyekre integrálódó hidroxilcsoportokon történik a reakció, majd a végén deszorbeálódó oxigénnel újból hibahelyet hagy hátra. Ez a reakcióút akkor valósulhat meg, ha a katalizátor kristályszerkezete a felületi vakanciák stabilitására nézve kedvező. Ez igaz a perovszkit típusú, hatékony vízoxidációs katalizátorok esetén [64], [79].

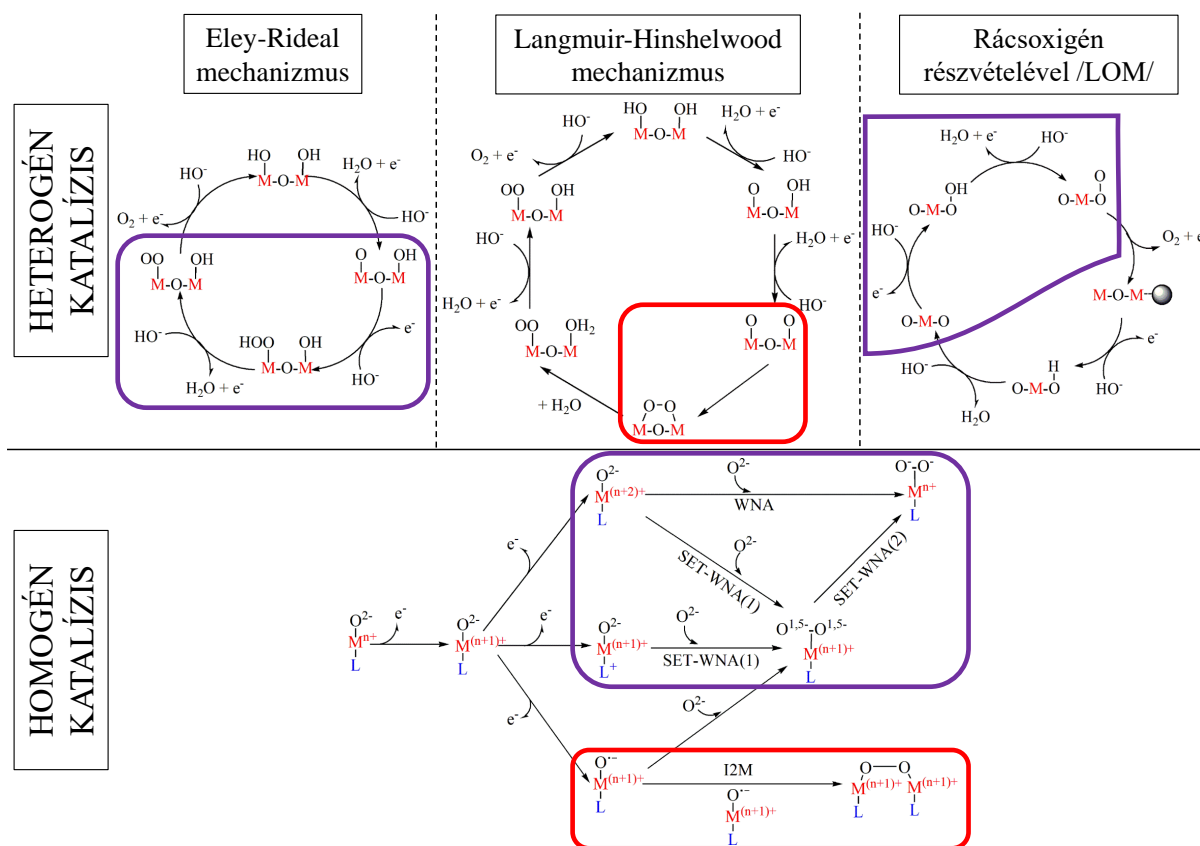
A vakancián alapuló LOM és az Eley-Rideal csupán a kiindulási formában különbözik, ami attól függ, hogy van-e a kristályrács egyensúlyi állapotában stabil, rácsfém környezetében oxigéndefektus.

A homogén katalízis mechanizmusának tárgyalásához osszuk 3 lépésre az aktivációs folyamatot: a fémion elsődleges reverzibilis oxidációjára, egy irreverzibilis elektronleadásra és az oxigén-oxigén kötés kialakulására. Az így képződő intermedier rendkívül reaktív, instabil – és többnyire ez a legrövidebb, akár pikomásodperc élettartamú átmeneti állapot, így erről van a legkevesebb információnk. Az oxigén-oxigén kötéskialakulás két jellemző folyamat eredménye. Létrejöhet két fém-oxilgyök kölcsönhatásából, ezt jelzi az I.12. ábra I2M (interaction of two metals) folyamata. A másik irány a vízmolekula oxigénatomjának az elektrofil fémionhoz kapcsolódó oxigénre történő nukleofil addíciója (WNA). Amennyiben a kételektronos transzfert a



fémion kellően magas oxidációs állapota elérésének korlátja vagy más tényező befolyásolja, az elektronátmenet két lépcsőben történik. Ebben az esetben egyelektronos transzferet tartalmazó víz nukleofil addícióról beszélünk (SET-WNA). Az oxigén-oxigén kötést tartalmazó intermedier a legnagyobb energiátartalmú forma, így a túlfeszültséget meghatározó speciesz. Az ezt követő terméképzés spontán folyamat.

Az elektronvándorlás mellett a protonálódás és deprotonálódás is része a folyamatoknak. Az ionformák teljes töltésének megváltozása csapadékképzési egyensúlyok kialakulását, vagy a megnövekvő áramsűrűség ellenion bevonásával inhibíciós folyamatot indukálhat. Ha a katalitikus ciklusban az oxidáció és deprotonálódás folyamata időben szinkronizálódik, ezt **proton csatolt elektrontranszfernek** – avagy PCET = Proton Coupled Electron Transfer – nevezzük [80]. PCET folyamatról nem beszélhetünk, ha az oxidációt a deprotonálás gátolja, melyről szó lesz az Értekezésben.



I.12. ábra. Vízoxidációs katalizátorok sematikus működési mechanizmusa ([41]/1. ábra; [81]/18. ábra). A párhuzamok lila és piros buborékkal kiemelve. Jelölések: LOM (lattice oxygen mechanism), WNA (water nucleophile attack), SET-WNA (single electron transfer water nucleophile attack), I2M (interaction of two metals)

Az I.12. ábrán párhuzamokat vontam a homogén és a heterogén mechanizmus között. Amellett, hogy mindkét esetben az oxidáció és deprotonálódás szimultán történik, észrevehető, hogy a Langmuir-Hinshelwood vs. I2M valamint a LOM, Eley-Rideal vs. WNA folyamatok egészen hasonlóak.

Ezek alapján megállapítható, hogy *homogén/molekuláris* vagy *heterogén katalízisről beszélünk, azt egyértelműen a katalitikus centrumok környezete határozza meg.*



I.5. Rézkomplexek a vízelektrolízis szolgálatában

A klasszikus terminológia szerint homogén és heterogén katalizátorokról szokás beszélni, azonban az I.11. ábrán szemléltettem, hogy a teljes kép sok esetben ennél bonyolultabb.

A katalizátorok csoportosításához értelmezési **paraméterter** rendelhető: azon változók halmaza, amelynek elemei meghatározzák a vizsgált csoportot. A valós paraméterter a kutatás során bővíthet, ha alulbecsüljük egyes összetevők hatását, vagy épp zsugorítható. A megismerés határait sokszor az szabja meg, hogy (optimális esetben) két halmazelem közti kapcsolat felderítésekor a többi halmazelemet állandó értéken tudjuk-e tartani.

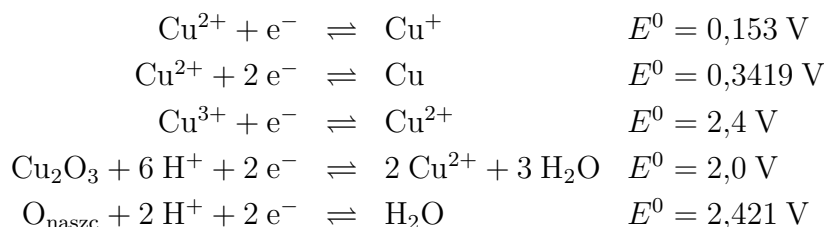
Gyakorlati példa: homogén katalizátor rendszerében definiált vizes közegű, kényszerpotenciálmentes alrendszerben a paraméterteret alkotja minden összetevő koncentrációja, az ionerősség, pH, komplexek stabilitási állandói, hőmérséklet, elektródfelületek nagysága és minden olyan további paraméter, ami az adott alrendszerben a vizsgálat folyamán való változás leírásához szükséges (lásd: pufferkapacitás, a kevertetési sebesség és a háttéráramok is a paraméterter részei, ha a katalízis Faraday hatásfokát akarjuk meghatározni, vagy a komplex moláris abszorbancia értékei is, amennyiben adott hullámhosszokon a koncentrációk változását akarjuk követni). A paraméterter bővülésére példa a pufferkoordináció felderítése, zsugorodására pedig katalitikusan inaktív izomerek felismerése és kizárása vagy töltésátlépési gátlás esetén a kevertetési sebesség változtatásának hatástalansága.

I.5.1. A rézkationokról

A kutatási eredmények ismertetése előtt vegyük górcső alá a fémion tulajdonságait. A réz nagy előnye, hogy a többi 3d fémhez képest jól polarizálható, az oxidációs palettája pedig rendhagyó. Redukciós potenciáljai pedig arra mutatnak rá, hogy oxigén jelenlétében, vizes közegben erősen preferált a Cu^{2+} forma (lásd: I.2 táblázat).

A **Cu(I)** formája kifejezetten *soft* Pearson-karakterű, *nemesfémhéjjal* rendelkezik. Az ion vizes oldatban diszproporciós egyensúlyban van az elemi fémmel és az oxidált formájával $2 \text{Cu}_{(\text{aq})}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{Cu}_{(\text{s})}$, az egyensúlyi állandó a vizes oldatban nagyságrendileg 10^6 , tehát a Cu(I) forma komplexáló ágens nélkül instabil [82]. Komplexeiben döntően hármas vagy négyes koordinációs számmal rendelkezik (lásd: cianid [82], tetrakisz-acetonitril és egyéb esetben [83]).

I.2. táblázat. A réz standard-elektrodpotenciáljai (a hivatkozásban megadott számú értékes jegyekkel) [51]



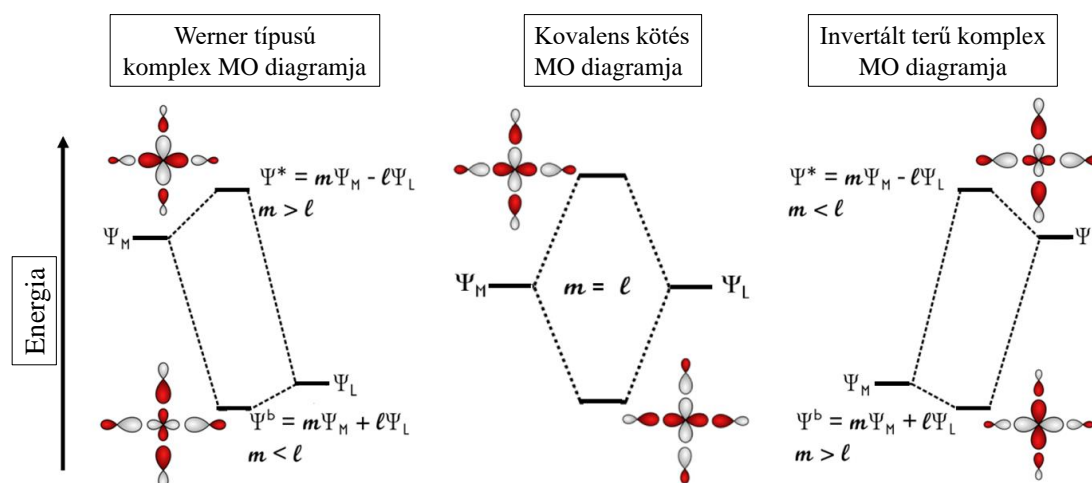
A **Cu(II)** ion hexaakva komplexet tekintve van egy gyors, nanoszekundum nagyságrendű vízcseréi sebesség, amiért a Jahn-Teller hatás okozta megnyúlt oktaéderez geometria szerinti axiális vízmolekulák gyors szubsztitúciója a felelős. Egy jó katalizátorhoz elengedhetetlen a Lewis-sav „dokkoló állomás” vízmolekulák számára. A szabad Ca^{2+} ionhoz koordinált víz cseréje is nagyságrendileg hasonló sebességű. Ez a PSII rendszer mondhatni „vízellátásáért felelős” centruma, melynek eltávolítása inhibeálja a katalitikus vízoxidációt [84]. A vízmolekula cseresebessége megfelelő ligandumok terében csökkenthető, itt a legalább hatos koordinációs számú centrumok Lewis-sav szerepének fontosságát emeltem ki.



A réz az úgynevezett *oxo-fal* túloldalán van [85]. Az oxo-fal arra a jelenségre utal, hogy a d-alhéján ötnél több vegyértékelektront tartalmazó d mezőbeli fémekben (tehát a Co-csoporttól kezdve) a fém-oxigén kettős kötés kialakulása nem kedvezményezett. A kivételekhez való hozzáállás változásának követésére jó példa az irídium esetén egy 1993-as cikkben említett terminális oxocsoportot tartalmazó vegyület [86]. Az ellentábor is hangot adott [87], [88]. Míg nem 2019-ben, egy irídium komplex esetében meghatározták, hogy alapállapotban triplett, vagyis: *inkább képez kettős gyököt, minthogy kettőskötést tartalmazzon* [89].

A **Cu(III)** és **Cu(IV)** léte összetettebb. Ahhoz, hogy fontosságát hangsúlyozhassam, a katalitikus ciklusra kell kitekintem. A réz maximális oxidációs fokú formáját relatíve rugalmasan kezeli az irodalom. Ez azt jelenti, hogy mivel a Cu(III) oxidálóképessége a naszcens oxigénével összemérhető (lásd: I.2 táblázat), ezért a Cu(II)-O_{naszc} létezése sem irreleváns, ugyanakkor elterjedtebb a mechanizmusban az oxidált intermedier Cu(III)-oxilgyök együttesként való ábrázolása, de nem rendkívüli a Cu(IV)=O forma használata sem.

A Cu(IV) életre keltése 1973-ig nyúlik vissza, mikor fluorgázzal oxidálták a CsCuCl₃-t [90] és mint tudjuk, a fluor a legelektronegatívabb elem, tehát Cu(IV) iont tartalmaz a termék Cs₂CuF₆ só. A Cu(IV) bizonyítások után 10 évre felmerült egy, az I.13. ábrán bemutatott érdekes és erősen kritizált gondolat Snyder professzortól, hogy a színtelen, inert kristályokat képző Naumann só Cu(CF₃)₄⁻ ionja egyfajta ligandumtér-inverzió hatására stabilizálódik.



I.13. ábra. A Werner és a Snyder-típusú komplex MO diagramjai [91]

Az inverzió ellentmond a Werner-féle klasszikus komplexképzési elképzelésnek, melynek következtében a kötő molekulaorbitál kialakulásakor a fémion atomi orbitáljának hozzájárulása magasabb, mint a ligandumé és a réz valójában 3d¹⁰ betöltött nemesfémhéjjal rendelkezik [91]. Ezt 2016-ban kísérletileg is igazolták [92]. Három évvel később a bizonyítékok kiterjedtek más komplexekre is és DiMucci-Lancaster az „A d⁸ rézion mítosza” című munkája szépen rámutat, hogy – a CuF₆³⁻ ion kivételével – minden Cu(III) komplexben ligandumtér-inverzió történik. A mítosz része továbbá, hogy a CuF₆²⁻ komplexben egy Cu-F kötés kovalens, nem pedig Cu(IV) ion van jelen [93].

Hogy mi a tanulsága mindennek?

Ami ma evidens, azt a holnap megkérdőjelezheti. A Cu(III) akár Cu(I) is lehet? Az egész disszonánsnak tűnik elsőre, de ezen ellentmondás feloldására hamarosan sort keríték saját szemszögből.



Tekintsük át az elmúlt 50 évet és a főbb pontokat emeljük ki:

- 50 évvel ezelőtt még a Cu(IV) forma léte teljesen logikus és evidens volt, illeszkedett a nyilvánvalónak vélt elméletbe is;
- 30 évvel ezelőtt már a Cu(III) forma Cu(I) alakja is elképzelhetővé vált kvantumkémiai számítások és a Snyder-posztulátum szerint;
- 5 éve már spektroszkópai bizonyítéka is lett Snyder ligandumtér-inverziós elképzelésének;
- 2 éve a CuF_6^{3-} iont leszámítva több Cu(III) tartalmú komplexben bizonyított a ligandumtér-inverzió és az, hogy a Cu(III) annyira elektrofil, hogy a CuF_6^{2-} ionban egy Cu-F kötés valójában kovalens (ez azt jelenti, hogy a $\text{CuF}_6^{3-} \rightarrow \text{CuF}_6^{2-}$ reakcióban formálisan egy fluorid oxidálódik és nem a rézion).

Számunkra a legfontosabb az, hogy az elektrokémiai oxidáció során létrejövő Cu(III)-peptid komplexek esetében sem zárható ki minden esetben a ligandumtér-inverzió. Az elméletek finomodása, az ellentmondások feloldódása is még hagy nyitott kérdéseket.

Az elkövetkezendő részekben a Cu(II) komplexek vízoxidációban mutatott elektrokatalitikus hatásának megfigyeléseit fogom bemutatni. A publikációk zöme tartalmaz feltételezett mikromechanizmusokat, de ezek mindegyikében van olyan intermedier, aminek léte feltételezett annak rövid élettartama és a detektálási korlátok miatt.

Cu(I) vs. Cu(III) oxigén mellett – rezonancia határszerkezetek

Ahhoz, hogy feloldhatóvá váljon a Cu(I)-Cu(III) ellentmondás, egy formális képzeletteret hozok létre az Olvasó számára. Nem sértve a ma használt elméleteket, sem pedig a feltételezett mikromechanizmusokat, továbbá elvonatkoztatva a katalízis makromechanizmusától (homogén/heterogén), tekintsünk egyfajta szinkronizációs folyamatként arra, ami a réz és az oxigén között létrejön. A Cu(II) kiindulási forma és a vízmolekula oxigénje között külső extrém oxidatív hatás nélkül egy gyenge együttműködés áll fenn. Elektron elvonásakor ez a kapcsolat erősödik, mígnem az elektromos képe a $[\text{Cu}^+][\text{O}^0]$ és $[\text{Cu}^{3+}][\text{O}^{2-}]$ szélsőségek között valamilyen frekvenciával „rezonál” – azaz valamekkora valószínűséggel az egyik határszerkezetben van. További elektron elvonásakor a $[\text{Cu}^{2+}][\text{O}^0]$ és $[\text{Cu}^{3+}][\text{O}^-]$ nagyon reaktív határszerkezetekhez jutunk. Munkám során felhasználtam a I.4-es fejezetben leírt háromlépéses aktivációs mechanizmus elméletét, de az egyik tézispontomhoz szükséges egy kicsit nyitottabb gondolkodás. Ehhez felhasználom az előbb leírtakat és egy általános sémát mutatok be. Céлом, hogy esélyt adjak annak magyarázatára, hogy egy folyamatos elektronelvonás alatti rendszer lépéseiben létrejöhetnek olyan határszerkezetek, melyekben a rézion redukált állapotban van. A Függelékben szereplő VII.5. ábrán vezetem végig a gondolatmenetemet, mely kompatibilis a közölt mechanizmusokkal, de tágabb teret biztosít, főképp, ha indokolnom kell, hogy kerül Cu(I)-oxid egy erősen pozitívan polarizált anód felületére vízoxidáció közben. A reakciómechanizmusokra kiterjesztett modell pedig a VII.6. ábrán látható.



I.5.2. Az alkalmazott közegekről

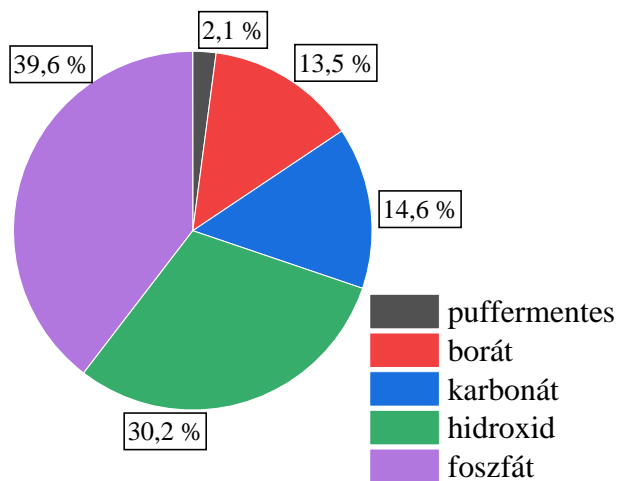
Vizes közegben a szubsztrátum utánpótlása természetesen szinte végtelennek tekinthető, pH-ra remekül pufferelhető elektrolitok készíthetők és a víz magas fajhője miatt a reakcióhők, vagy a mérés közben a környezeti hőingadozások elhanyagolható mértékben befolyásolják a mért adatokat. Kivételt képeznek a termosztált mérések, amilyen például a reakcióentrópia meghatározása, de ilyen méréseket nem közlök a dolgozatban azon oknál fogva, hogy a korai felderítő mérésekből arra következtettem, hogy az entrópiaváltozás figyelmen kívül hagyása okozta hiba messze elmarad más jelenségek hatásához képest (munkáimban a nemlineáris kapcsolatok oka nem az entrópiaváltozás). Vizes közegben homogén és heterogén katalízis egyaránt felderíthető. A két folyamat elektrokémiai válaszele alapján jól elkülöníthető egymástól (a mérési módszerekről később lesz szó).

Az elektrokémiai mérésekhez elengedhetetlen az elektrolit megfelelő vezetőképessége, ehhez terv szerint nem-koordináló anionokat tartalmazó vezetősót használunk. A katalitikus áram fellépésekor a lokális pH-változások csökkentésére, a proton csatolt elektrontranszfer folyamatok – amilyen maga a vízoxidáció is – vizsgálatához, puffer használatára is szükség van. Az I.14. tortadiagramon 96 irodalmi elemzésre alapozva rendszereztem a közegeket az anionok alapján [81]. A borát/bórsav, a bikarbonát/karbonát, illetve a foszfát pH ≈ 7 és pH ≈ 11 esetén egyértelmű puffernek minősülnek, a hidroxid pufferhatása magyarázatra szorul. A Na/KOH (illetve ezekhez ionerősség beállító sóként Na/K-acetát adva egyes esetekben) pufferhatása a magas pH-nak köszönhető, ezeket szinte kivétel nélkül pH > 12 esetén használják, vagy elsősorban pH ≈ 11 körül olyan mérésekben, ahol az anódtérben tapasztalható hidroxid-fogyasztás nem jár jelentékeny pH-csökkenéssel. A diagram jól bemutatja, hogy a közölt eredmények 98%-a puffert tartalmazó rendszerből származik.

A rendszerszemlélethez tehát hozzátartozik, hogy a katalízishez szükséges túlfeszültség meghatározásához kénytelenek vagyunk rögzíteni a pH-t, de ezzel potenciálisan koordináló ionokat is beviszünk a rendszerbe. Látni fogjuk, hogy bizonyos esetben ez inhibícióhoz vezet.

A pH, az oldat ionerőssége, az oldott ionok, a puffer fajtája és koncentrációja nagyon mélyen meghatározó elemei a közegi paramétertereknek.

A komplexek katalitikus tulajdonságai vizsgálhatóak vizet vagy víz mellett szerves oldószert is tartalmazó közegben. A szerves közeg óriási előnye, hogy a felületi áramsűrűségek vízkoncentráció-függését is megismerhetjük. Azonban a víz-oldószer közötti kompetitív koordináció és változó sűrűség, a teljesen vízmentes háttér megismerése, a nehezen pufferelhető elektrolit, maga a pH értelmezése és mérése, az oldószer illékonyága, a vízhez képest megnövekedett moláris abszorbancia értékek, stb. kerülnek a paraméterterbe és a vízkoncentráció-függés meghatározása adta előnyöket olykor felülműlják. A munkám során vízzoldható peptid-komplexek kerülnek terítékre, így a szerves közegű vizsgálatok csak említés szintjén kerültek a dolgozatba.



I.14. ábra. Réz-komplexek vizsgálatához használt közegek megoszlása az irodalomban



I.5.3. A komplexképző ligandumokról

A ligandumok igen összetett feladatköre mind a mai napig folyamatosan bővül további felfedezett kooperatív effektusok miatt.

Bizonyos ligandumok csak nagy feleslegben alkalmazhatóak, mint a fluorid, karbonát vagy szulfátion [94]–[96]. Ezért a ligandumok többségét úgy választjuk meg, hogy nagy affinitásuk legyen a rézionhoz és minél monodiszperzebb legyen a képződő komplexek eloszlása. Ezen kívánalmaknak a több lehetséges donoratommal rendelkező, szerves vegyületek felelnek meg.

A réz azért különleges, mert eltérő Pearson-keményységű a három, bizonyítottan létező kationja. A Cu(I) szoft, a Cu(II) határeset, a Cu(III) pedig erősen hard tulajdonságú. A ligandumok tervezésénél tehát a lehetséges koordináló csoportokat úgy kell megválasztanunk, hogy képesek legyenek stabilizálni a potenciálisan előforduló ionformákat. Számos donorcsoportot listáztam az irodalomból, melyek közül egy sem szoft karakterű. Ennek oka, hogy tudomásom szerint egyetlen cikkben sem foglalkoztak Cu(I)-komplexek vízoxidációs katalízisben való felhasználásáról – ami érthető, hiszen oxigén jelenlétében vagy instabil a Cu(I) forma, vagy stabil, de akkor meg (első látásra) indokolatlan az oxidatív folyamatokban katalizátorként való alkalmazása. A 172 vizsgált donorcsoport 62%-a határeset (bipiridil, benzimidazol, imidazol, piridin, trialkilamin, fenil-amin, imid, pirrol, amid, stb.) míg 38%-a hard karakterű (alkil-aminok, alkoholok, alkoxi, karboxilát, karbonát, szulfát, nitrát, klorid, hidroxid és víz). Az arány jelzi, hogy elsődlegesen a Cu(II) ionformát komplexáljuk. Azonban a heterogén katalízisben résztvevő (prekurzor) komplexek donorcsoportjainak 55%-a hard és 45%-a határeset. Ez egy érdekes statisztikai ellentmondás, ha a donorcsoportok nem vesznek részt protikus folyamatokban és kedvezőbben stabilizálják az oxidált formát, akkor miért a prekurzió jelensége? Ennek boncolgatásához túl sok a komplexekben meglévő különbség, a vizsgált paraméterterekben kevés az átfedés, így energiatakarékossági szempontból ez csak egy amolyan „költői” kérdés marad.

Tudnunk kell, hogy a ligandum nagymértékben befolyásolhatja a komplex oldhatóságát. A kívánt paraméterterben vízoldhatatlan komplexek vizes közegben csak az elektród felületére történő rögzítés: felcseppentés (*drop casting*), bemártásos bevonatolás (*dip-coating*) vagy elektrodeponálás után használhatóak.

Bizonyos esetekben eltérő ligandum-fém arányt tartalmazó komplexek és/vagy izomeregyek jöhetnek létre. Ilyenek a több kötőhelyet és donorcsoportot tartalmazó ligandumok vagy cisz-transz izomeregyek, melyek esetében könnyen előfordul, hogy nem minden izomer katalitikusan aktív [97].

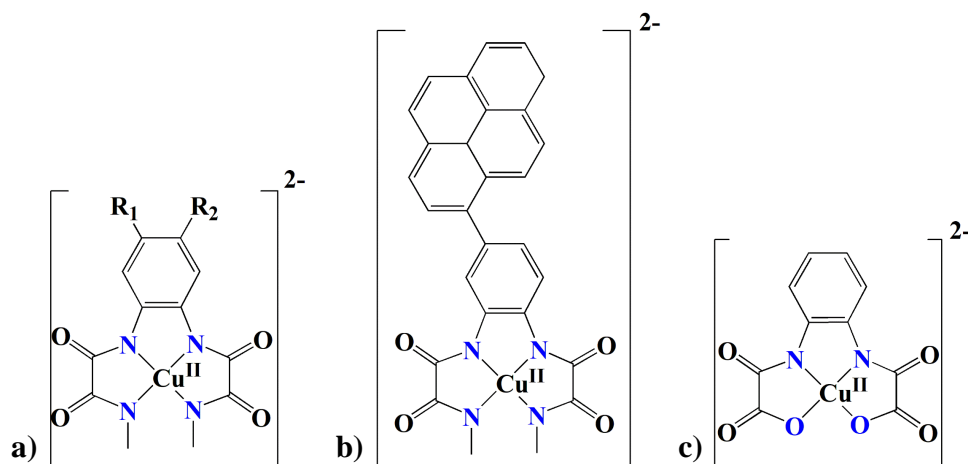
Kihasználhatjuk a ligandum egymással vagy az anódfelülettel való π - π van der Waals kölcsönhatásait, melynek révén heterogénizálható egy homogén katalizátor [98].

A komplexben végbemehet ligandumcentrált elektronátmenet is, ami ha reverzibilis, akkor a ligandum redox-kooperatív és részt vehet a vízoxidációs katalízisben [99], vagy irreverzibilis átmenet esetén a komplex katalizátor prekurzor is lehet [100].

A redox-kooperatív, redoxaktív vagy „redox non-innocent”-ként ismert ligandumok a katalizátorok olyan alfaját alkotják, melyben rengeteg lehetőség rejlik. Miért? Egyszermind kompenzálható a magas oxidációs állapotok létének hiánya egy ilyen elektronpuffer ligandum segítségével, továbbá mintegy megkerülve a 4d és 3d fémek közötti szakadékot, a 4. periódus fémionjainak hátrányait a ligandum kompenzálhatja. Az I.15. ábrára tekintve 3 példát mutatok be. Az **a**) és **c**) komplexek vízoldhatóak és homogén, molekuláris katalízisre képesek. Kronológiai sorrendben a **c**) bisz-oxamátó komplex az első és különlegessége, hogy egyaránt katalizálja a vízoxidációt és redukciót, azaz mindkét félcella reakcióban potens katalizátor [101]. Az **a**) komplex vízoxidációs katalizátor [99], de pirén oldalláncot tartalmazó **b**) származéka már vízoldhatatlan, így a két vegyület összehasonlításához heterogénizálni kellett. A származékokat π - π kölcsönhatás kihasználásával kötötték grafén felületére [98].



A **b)** vegyület vízoxidációs átalakulási gyakorisága 2 nagyságrenddel nagyobb a többinél, mely hatékonyság növekedéséhez a kiterjedt pirén aromás csoportnak a felülettel való erősebb másodlagos kölcsönhatása és az oxidált ligandumgyök stabilitásának növekedése is egyaránt hozzájárulhatott.

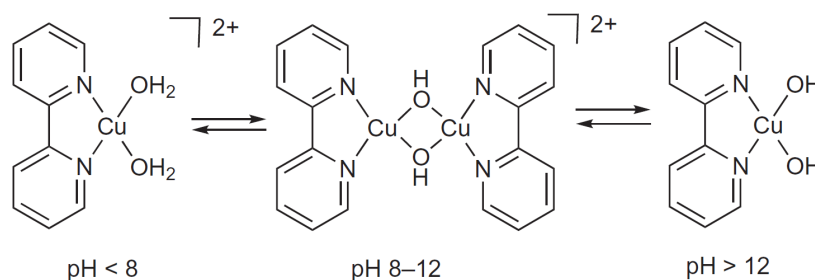


I.15. ábra. Redox-kooperatív ligandumú katalizátorok [98], [99], [101]

I.5.4. Homogén katalizátorok

Kezdeti egyensúlyi állapotukban a vízzel azonos fázisban egyensúlyban lévő, nem heterogénizálódó, molekuláris mechanizmussal működő katalizátorokról lesz szó. *(Aki az általam az elkövetkezendőkben leírtaknál bővebben szeretne tájékozódni, a [81] hivatkozási számú cikkünk 5-31. oldalig terjedő részében talál további anyagokat és referenciákat).*

A réztartalmú komplexek a víz katalitikus oxidációjában való vizsgálata meglehetősen fiatal terület, alig 10 évre nyúlik vissza, mikor Mayer és munkatársai közölték, hogy a ruténiumnál bevált 2,2'-bpy ligandum rézzel is sikeresen alkalmazható [102]. A cikkből kiemelendő, hogy bár a két nitrogénjével koordináló 2,2'-bpy komplexben a központi fémionhoz 8-as pH alatt 2 vízmolekula 12-es pH felett 2 hidroxidion koordinál, az igazi érdekessége mégis az I.16 ábrán is bemutatott $8 < \text{pH} < 12$ tartományon kialakuló *bisz-* μ -hidroxo komplex, ami dihidroxid monomer forma mellett szintén kiváló katalitikus vízoxidációs teljesítményt mutatott. A cikk tanulsága, hogy többértékű Brönsted-sav komplexek esetén vegyük számba a dimerizálódást, ha két protonálódási lépcső között van az oldatunk pH-ja, továbbá ESR csendes, antiferromágnesesen csatoló μ -hidroxo komplex alakult ki. Azóta szerves és szervetlen ligandumok alkalmazásáról egyaránt születtek és születnek cikkek, ez utóbbiak összefoglalása rövidebb, ezzel kezdem.



I.16. ábra. A 2,2'-bipiridil rézkomplexének pH-függése [102]



I.5.4.1. A szervesetlen ligandumok hatásairól

A vízoxidációnak kedvező lúgos közegben a Cu(II) sók oldhatósága erősen korlátozott. Kiemelendő a

$$[\text{Cu}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 1,4 \cdot 10^{-14} \left(\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right)^2$$

$$[\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 2,2 \cdot 10^{-20} \left(\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right)^3$$

$$[\text{Cu}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = 1,4 \cdot 10^{-37} \left(\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right)^5$$

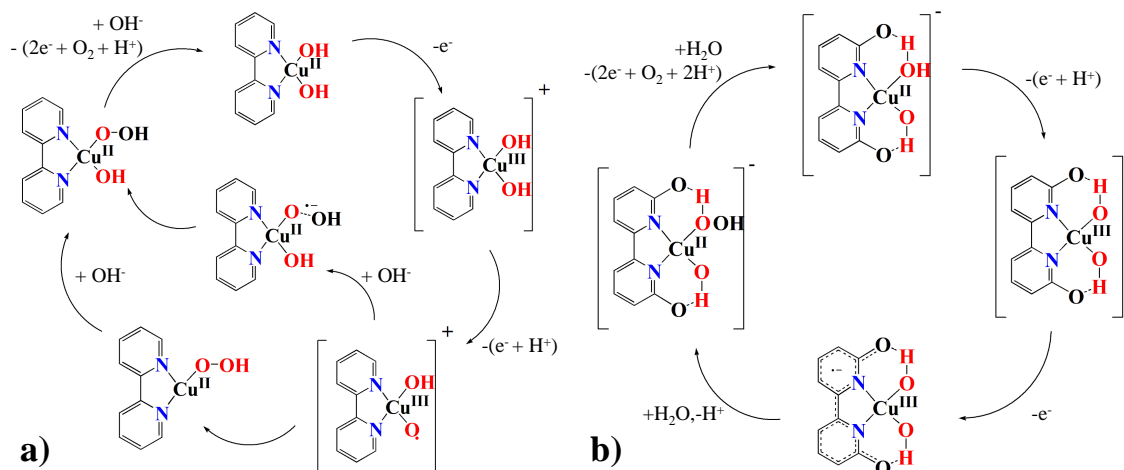
sók rossz oldhatósága [103]. 2013-ban igazolták, hogy bikarbonát- és karbonátionokat 1 mol/l vagy monohidrogénfoszfát és foszfátionokat 0,8 mol/l koncentrációban tartalmazó 10-11-es pH-jú oldatok anionkoordinációval akár 3 mmol/l réziont képesek komplexálni 10-15 perc alatt, vagyis csapadék köztitermékükből visszaoldódnak és katalitikusan aktívak [104]. 2016-ban a fluoridion is hatékonyan bizonyult [94], ugyanakkor erős kation-függése egyértelműen mutatta, hogy az ionasszociáció mennyire lényeges a katalitikus aktivitás esetén: a cézium-fluorid a szoft kation és hard anion iskolapéldája, a Pauling-féle elektronegativitási skála két végpontja, kiváló oldhatóság és gyenge ionasszociáció jellemzi. Egy hard, katalitikusan aktív anion mellett hardabb kation használatával nő az ionasszociáció mértéke és a katalitikus aktivitás is gyengül. Az utolsóként kiemelt rendszer a glaubersós-borát puffer. A nátrium-borát oldhatósága nagymértékben függ az oldat pH-jától. Bóraxból legfeljebb 0,27 mol/liter koncentrációjú pH = 9,2-es oldat készíthető (a borát oldhatósága a pH növekedésével erősen csökken). A kiemelt cikkben semleges közegben vizsgálják a Cu(II) ion katalitikus hatását 1 mol/l Na₂SO₄ és 0,45 mol/l nátrium-borát jelenlétében [96]. A kísérlet a tömény rendszerek vizsgálatába tartozik, magas ionerősségű és több potenciális komplexáló ágens jelenlétében. Itt a 0,45 mol/l-es nátrium-borát oldatban a bór 80%-ban bórsav formájában van jelen és szinte kizárólag poliborátok alakjában (lásd: VII.1. koncentrációeloszlás ábra), így a kémhatás miatt gyakorlatilag a szulfát a legjelentősebb komplexképző és miképp a karbonát 10-es pH felett, úgy a szulfát is képes komplexálni a réziont semleges közegben.

A szervesetlen ligandumú vízoxidációs katalizátor réz-komplexek böngészésével beláthatjuk, hogy a szulfát-, borát-, karbonát-, foszfátionok és azok protonált változatai vagy egyes esetekben az oligomerei komplexálni tudják a Cu(II) iont, ezzel megalapozva annak tisztán homogén katalitikus működését. Az általam végzett kutatásokban a katalitikusan aktív komplexforma elsősorban szoft jellegű (relatív nagy szerves oligomerek komplexeiről van szó, kis töltéssel), valamint minden, cikkekben közölt elektrolitot nátrium-sókból készítettem, így a kationhatás nem része egyik közölt vizsgálat paraméterterének sem.

I.5.4.2. A bipiridil-ligandumok hatásairól

Mivel a tisztán homogén katalízis bipiridil-származékok ligandumként való használatával indult, így természetes, hogy származékok szintézisére és vizsgálatára is sor került. Az I.17 ábra alapján a származékok két csoportját mutatom be.

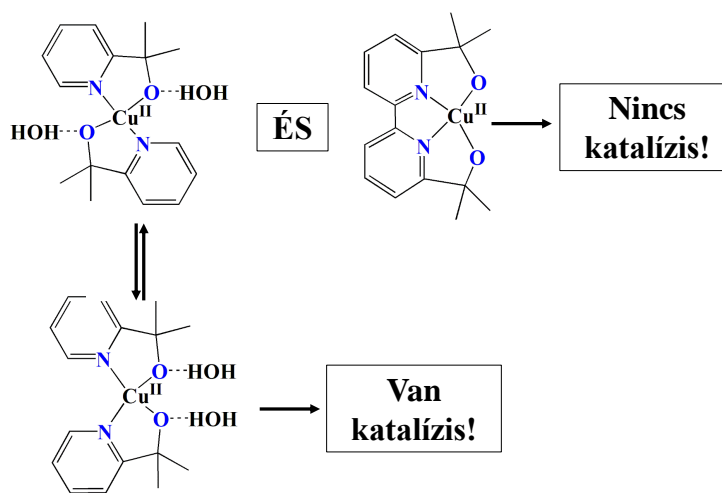
A bipiridint és a hozzá szerkezetileg hasonló kétfogú ligandumokat tartalmazó komplexek jellemzően nincsenek hatással a többi donormolekulára [107]–[109]. Az I.17. a) csoportba tartozó komplexek tanulmányozásából kiderült, hogy akár 2:1 ligandum-fém aránnyal, akár további potenciálisan koordinálódó ionnal elérhető a komplex inaktivitása annak instabillá válásával, vagy a vízkoordináció ellehetetlenítésével.



I.17. ábra. Cu-bpy származékok javasolt katalitikus ciklusa [105], [106]

Az I.17. b) csoportba azok a bipyridil-származék ligandumok tartoznak, amelyek legalább két- vagy háromfogúak, de hatással vannak a többi donorpozícióra. A kiemelt példában a fenolos hidroxilcsoport deprotonálásával a koordinált vízmolekulákat felhasználva jön létre intramolekuláris hidrogén-hidas rendszer [106].

Ugyanakkor, ha az I.18 ábrára pillantva alkoxicsoportot tartalmazó, oxidációval szemben ellenálló, négyfogú ligandumot hozunk létre, a rézion centrumhoz nem koordinál átalakítható vízmolekula, a komplex inaktívvá válik. Csak akkor tehető aktívvá, ha az 1,1' C–C kötést felhasítjuk, létrehozva a flexibilisebb 2-piridil-2-propanol molekulát. Brudvig–Crabtree cikkéhez Batista és munkatársai számolták ki, hogy ebben az esetben is csak az egyik sztereoizomer aktív, ezért úgy válik aktívvá az izomerelegy, ha a cisz-transz átalakulás kinetikailag nem gátolt [110]. Amennyiben kedve támad elolvasni Batistáék cikkét, felhívom a figyelmét arra a számolással optimalizált intermedierre, ami a dioxigén távozását követően kialakul, ugyanis a ciklus záróeleme Cu(I) fémcentrumot tartalmaz!



I.18. ábra. A Cu-bpy komplexek korlátairól [110]

A bipyridil-származékok irodalma arra világít rá, hogy merev, kétfogú ligandum többlettel (réziononként akár 2 bpy, akár 1 bpy + 1 szulfát) stabil és inaktív, torzult tetraédes szimmetriájú komplexet hozhatunk létre, továbbá sztérikusan gátolt marad, hacsak nincs olyan konfigurációja, melyben egy ötödik koordinációs hely is felszabadul.



I.5.4.3. A peptid ligandumok hatásairól

A réz-peptid komplexek termodinamikai stabilitásáról már 1956-ból is vannak részeredmények [111], de Margerum 1977-es cikke az, ami alapján terepszemlét tarthatunk [112]. Tájékoztat a Cu(II)/(III) elektronátmenetek várható formálpotenciál értékeiről, a legnagyobb valószínűségű d-d átmenet hullámhosszáról és várható fényelnyeléséről és a savi-disszociációs állandókról.

A vízzel oldható réz-triglicin komplex 7,4-es pH-jú oldatában a Cu(II)/Cu(III) reverzibilis átmenete formálpotenciálját referenciaként használva ($\Delta E^0 = E_1^0 - E_{\text{ref}}^0$) megállapítások tehetőek a várható ligandumeffektusok mértékére. Az I.3. táblázat bemutatja, hogy egyes szerkezeti jellemzők a Cu(II)-formát jobban stabilizálják ($\Delta E^0 > 0$), míg mások a Cu(III)-formát ($\Delta E^0 < 0$).

I.3. táblázat. Ligandumeffektusok a Cu(II)/Cu(III) reverzibilis átmenet formálpotenciál értékei alapján, peptid ligandumok tervezéséhez

Ligandumeffektusok	ΔE^0	Következtetések
5,5,6-tagú gyűrű	+60 mV	<i>a gyűrűfeszültség növekedése ΔE^0 növekedést okoz az 5-tagú kelátgyűrűs komplexek a legstabilabbak [113]</i>
Ekvatoriális karboxilcsoport imidazolra cserélése	+40 mV	<i>az imidazol-nitrogén jobban stabilizálja a Cu(II) formát, mint a karboxilát oxigénje</i>
Axiálisan koordináló karboxilcsoport	+40 mV	<i>gyengébb kötés mellett a karboxilát oxigénje jobban stabilizálja a Cu(II) formát, mint a vízmolekulát</i>
REFERENCIA: CuGGG 1 amin és 3 amid nitrogén koordinációja 3 db 5-tagú kelátgyűrűt képez $E_{\text{ref}}^0 = 0,92 \text{ V vs. NHE}$	0 mV	
Alanil, fenilalanil C-terminális szubsztituens	-40 mV	<i>gyengébb induktív effektus révén stabilizálhatja a Cu(III) formát</i>
Leucil, valil, izoleucil C-terminális szubsztituens	-50 mV	<i>valamivel erősebb induktív effektus révén stabilizálhatja a Cu(III) formát</i>
Ekvatoriális karboxilát hidroxidra cserélése	-70 mV	<i>az ekvatoriális hidroxid koordináció jelentősen stabilizálja a Cu(III) formát</i>
Aminocsoport deprotonált formilaminra cserélése	-150 mV	<i>elérhető deprotonált amid-nitrogén kiszoríthatja az aminocsoportot a belső szférából</i>
Ekvatoriális karboxilcsoport deprotonált peptidre cserélése	-280 mV	<i>a karboxiláthoz a leggyengébb a Cu(III) affinitása, a lehetséges koordináció preferálásának sorrendje: $N_{\text{amid}} > N_{\text{amin}} > \text{COO}^-$</i>

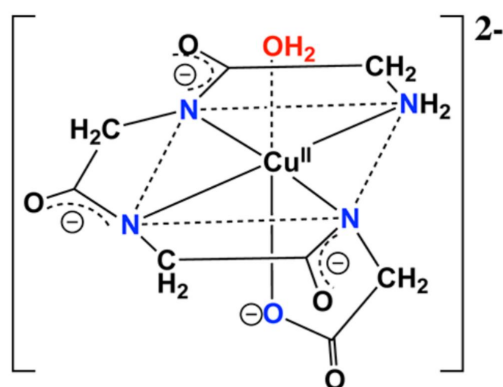


Az alkalmazott paraméterterekben az entrópiaváltozás vizsgálata ugyancsak hasznos. Nem-izoterm mérésekben a Cu(II) oxidációjához társítható a szimultán axiális vízvesztés folyamata, mely mint kiderült, inkább köthető az elektronszerkezethez, mint a fémhez magához, mert nikkal esetében is az a tapasztalat, hogy a d^8 konfiguráció úgy viselkedik, mintha nem lenne axiálisan koordináló vízmolekulája [114]. A cikk azt is tartalmazza, hogy egy 0,1 mol/l ionerősségű elektrolitban a formálpotenciál-változás $1 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ alatti, így a termosztálás hatása legtöbbször elhanyagolható (a víz magas hőkapacitása, kis komplexkoncentráció, oldhatósági egyensúly hiánya) a többi paraméter okozta együttes hibával szemben.

A réz-peptideink jellemzéséhez szintén mankó egy korai cikk, mely az amidkötés koordinációs tulajdonságait tartalmazza [115]. Az összefoglaló cikk tartalmaz néhány, tisztán statisztikán alapuló empirikus egyenletet, ami alapján javaslat tehető az ekvatoriális donorkörnyezetre a maximális elnyeléshez tartozó hullámhossz ismeretében.

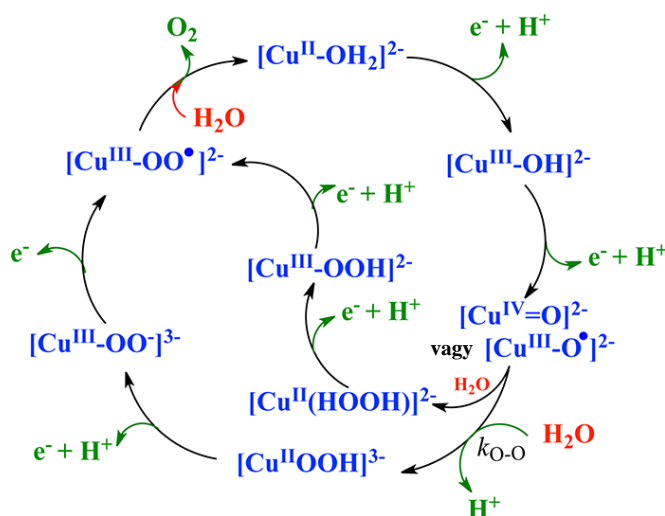
A szakirodalomban 2013-ig csak egyensúlyi, termodinamikai értékek találhatók. A homogén vízoxidációban mutatott katalitikus hatásuk első feljegyzett munkája Thomas J. Meyer és munkatársai nevéhez fűződik [116].

A réz-triglicilglicin komplexben, ahogy az I.19. ábrán is látható, a fémion 6-os koordinációjú, melyben az ekvatoriális donorcsoportok 11-es pH-n 3 amid és a terminális amin nitrogénjei, továbbá az axiális pozíciókat a karboxilát oxigénje és egy vízmolekula foglalja el. Lényeges, hogy a réz-triglicilglicin 3 darab 5-tagú kelátgyűrűt képez, ami nem jár gyűrűfeszültséggel. A fémion rendűsége egyértelműen 1, amivel kizárható a kétcentrumú mechanizmus.



I.19. ábra. A réz-triglicilglicin komplex [116]

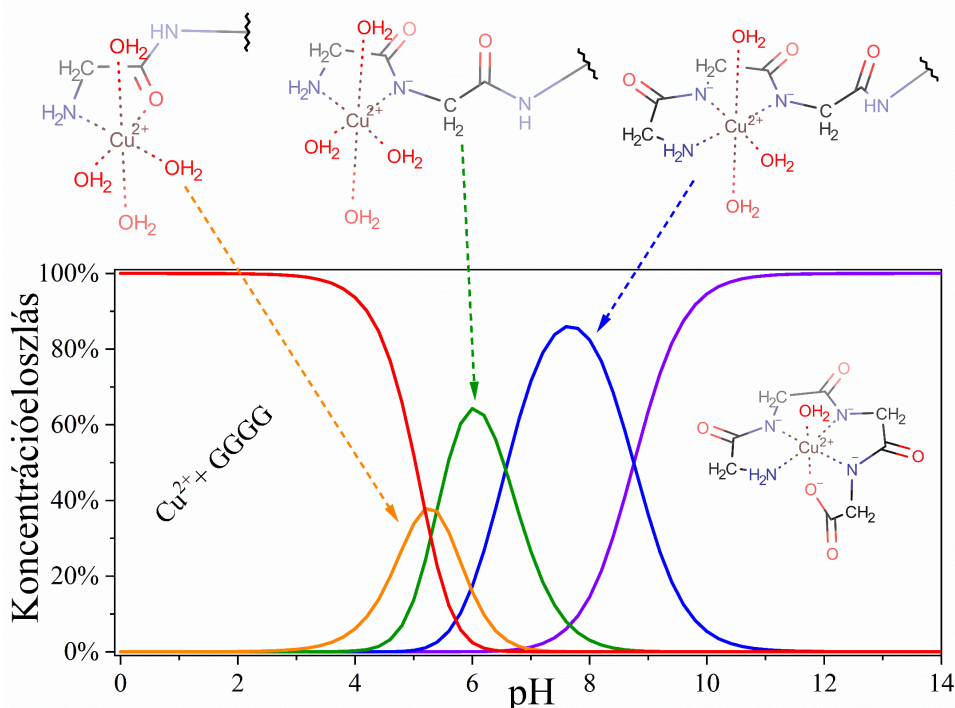
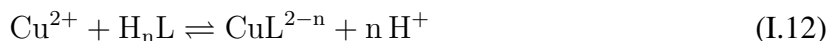
Az I.20. ábrára tekintve látható, hogy az írók a főként irídium és ruténium komplexekre felállított, WNA-sémát alkalmazzák.



I.20. ábra. Réz-triglicilglicin vízoxidációs katalízisének feltételezett mechanizmusa [116]



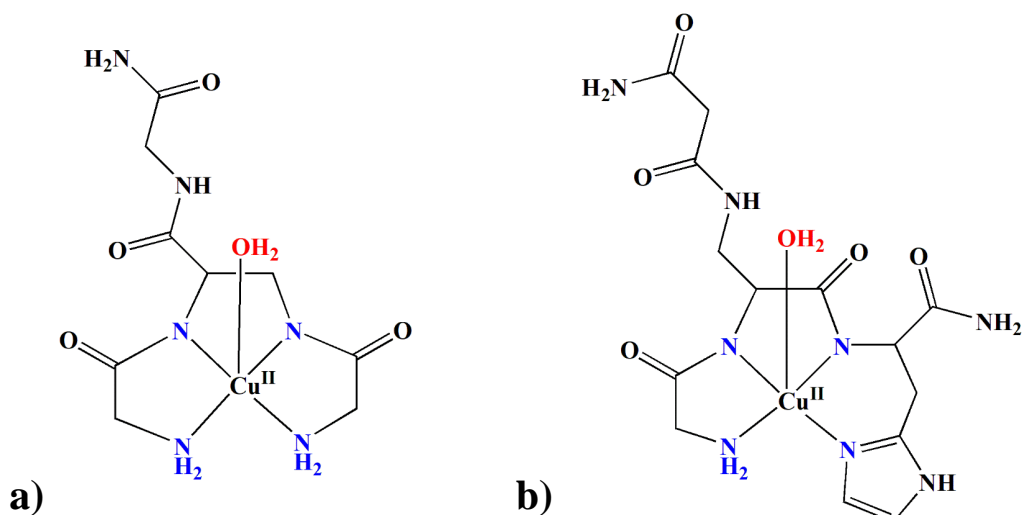
A réz-oligopeptidek kialakulása egyszerű komplexképződési és sav-bázis egyensúlyra vezető folyamat (I.12. egyenlet), amiben redoxaktivitást a komplexált réziontól várhatunk. Az ekvatoriális koordinációs stabilizálódásért az amidkötések felelnek. Meyerék cikkéhez számoltunk Sigel és Martin termodinamikai adatai alapján egy ionformákat is tartalmazó eloszlásgörbét (I.21. ábra), ebből jól látszik, hogy okkal használtak 11-es pH-jú foszfát puffert, mert csak a teljes deprotonáltságot követően lesz a katalizátorra nézve egykomponensű az oldatunk.



I.21. ábra. Réz-triglicilglicin számolt koncentrációeloszlás-görbéi

A komplexképződési versenyfolyamatokat – tisztán egyensúlyi mérésekkel – már korábban mások is vizsgálták [117]. Ha lenne egy olyan multifunkcionális ligandumunk, mely funkciócsoporttól függően képes izomertiszta formát alkotni, akkor csökkenthető lenne a paramétertér (csak a fém-ligandum arány és pH határozná meg a kialakult formákat). Esetleg meg lehetne figyelni a kelátagszám hatását, vagy azt, hogyan befolyásolja a koordinálódó amidkötések közvetlen környezete a Cu(II)/(III) formálpotenciálját. 2014-ben L-2,3-diaminopropionsavat (DAP) speciális hídként alkalmazva hoztak létre tripoid ligandumokat, hogy megnézzék, milyen képességekre tesz szert egy ilyen ligandummal képzett rézkomplex [118].

Innen gyökerezethető az én kutatómunkám is. Először glicin és hisztidin aminosavakat kapcsolunk a DAP 3 amidképző funkciócsoportjára (két $-\text{NH}_2$ és egy $-\text{COOH}$). A komplexekről tudni kell, hogy a DAP karboxilcsoportjára kapcsolt aminosav savfunkciója amidált. Elnevezésük az aminosavak egybetűs rövidítéséből ered: **Cu2GH** a komplexnek neve, **ha a fémiont a diaminopropionsavra kapcsolt 2 glicin és 1 hisztidin** ligandum komplexálta (I.22. b) ábra). Az a tapasztalat, hogy a kelátképző képességük különböző pH-tartományon maximálódik, valamint a hisztidint tartalmazó ligandumok stabilitási állandója nagyságrendekkel magasabb: az imidazol nitrogénjének koordinálódása előnyt élvez az aminocsoport nitrogénjével szemben. A komplexek előnye, hogy a tripoid funkcióból csak kettő aktiválódik, ezzel lehetővé téve, hogy a harmadik, adott körülmények között szabad funkciócsoportot manipulálhassunk.

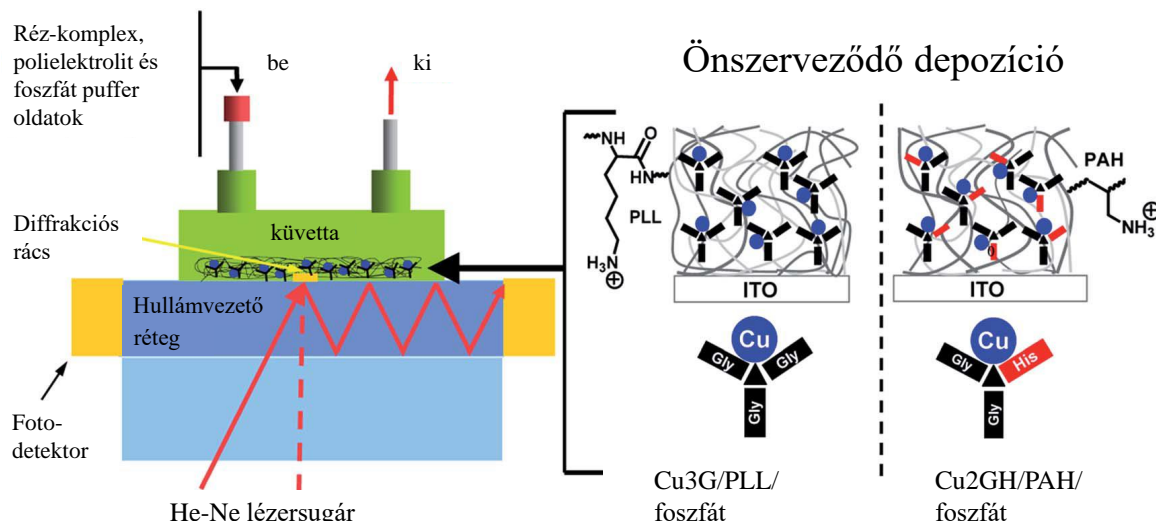


I.22. ábra. a) Cu₃G, és b) Cu₂GH komplexek [118]

A termodinamikai és analitikai vizsgálatok után a szerzők bizonyíthatták, hogy a komplexek a velük szerkezetileg rokon réz-triglicilglicinhez (Meyer) hasonlóan katalizálják a vízoxidációt [119]. A közölt vizsgálat körülményei a Meyer és csoportja által írt cikkhez hasonlóak voltak, foszfát pufferben, 11-es pH-n. Az I.22. ábrán bemutatott mindkét komplex, a Cu₃G és Cu₂GH átalakulási gyakorisága nagyságrendileg egyezik a réz-triglicilglicinével – az előbbi jobb, a másik gyengébb teljesítményű katalizátor.

A tripoid ligandumokról készült cikkekből kiderült, hogy a hisztidin aminosav használata csökkenti a stabil komplexképzés minimális pH-ját. Ennek oka, hogy a hisztidin imidazol nitrogénje erősebb komplexképző, mint az N-terminális aminosocsoportok. Továbbá megtudhattuk az előző cikkből, hogy még a katalitikus teljesítményt is javította, ha az egyik glicin ágat hisztidinre cseréltük. A következő cikk adta magát: növeljük a hisztidinek számát [120]. A korábban használt terminológiánál maradván, a 3H már 4-es pH-n képes komplexálni a rézionok 80%-át. Ezt kihasználva a katalízis elektrokémiai vizsgálatai semleges közegben történtek. A teljesítmény így a korábbiakkal nem összevethető, de kiderült, hogy a 3H egyértelműen stabilizálja a Cu(I)/(II) és a Cu(II)/(III) átmenetet is. Itt megjegyzendő, hogy az imidazolnál már az 1960-as évek végén lejegyezték, hogy az aminhoz képest szoftabb karakterű és kovalensbe hajló ionos kötést létesít [121], mi által a Cu(I) formához kémiaiilag jobban illő szoft és a Cu(III)-hoz passzoló kovalens hajlamában is felülmúlja az aminokat.

Az előző komplexek közül a Cu₃G és Cu₂GH immobilizálására is sor került. Megfelelő polielektrolittal – a Cu₃G esetében poli-L-lizinnel, a Cu₂GH-nál poli-allilamin-hidrokloriddal – alternáló, rétegről-rétegre (layer-by-layer) technikával a komplexek kirétegezhetővé és molekuláris mechanizmusuk megtartása mellett felületen rögzíthetőek [122]. Egy különleges vizsgálati módszer, az OWLS (Optical Waveguide Lightmode Spectroscopy, [123]) bevonásával fel lehetett térképezni a folyamatot, aminek a lényege, hogy az elektródként funkcionáló, ónnal dópolt indium-oxid film (ITO) alatti hullámvezető rétegben haladó He-Ne lézer pár száz nanométeres evanescens terében történő változást követhették nyomon. A heterogenizációt és az OWLS mérési módszert az I.23. ábra mutatja.



I.23. ábra. Az OWLS technika működési vázlata, valamint a Cu₃G és Cu₂GH heterogenizációja polielektrolitokkal

Az említett tér effektív törésmutatója 6-8 értékes pontossággal meghatározható, a törésmutatóváltozás és a koncentrációváltozás között – elhanyagolható anizotrópia és ilyen 200 kDa-os polielektrolitokra jellemzően – az ellipszometriából megismert lineáris összefüggés (de Feijter formulája [124]) áll fenn. *A kombinált technika zsenialitásának határa az alkalmazható rétegtelmélet korlátja, amiből a rétegvastagságot is számolhatjuk – ezt azért jegyzem meg itt, mert kísérleteztem vele, de ez ebben a dolgozatban nem kerül kifejtésre.* A cikkben leírt vizsgálati körülmények között alkalmazható bonyolult összefüggésből rétegvastagság számolható, amiből az elektródfelület ismeretében a felületi borítottság Γ [ng/cm²] adódik. Felhívtam a figyelmet arra, hogy a homogén/heterogén jelzők a makromechanizmusra, valamint az intenzív állapotjelzőkre is utalhatnak. Már korábban kevertetett szuszpendáltatással homogenizáltak heterogén katalizátort, de a cikk igazán különleges eredménye, hogy polielektrolitok bevonásával egy olyan homogén katalizátort heterogenizáltak, aminek adszorpciója nem volt termodinamikailag kedvezményezett. Vagyis, ha találunk egy kiváló homogén katalizátort, ami spontán (másodlagos kötőerők révén) nem rögzül az elektród felületén, akkor egy megfelelő polielektrolit kiválasztása után megoldható a heterogenizáció problémája.

Egy rövid összefoglaló a peptidligandumokkal kapcsolatban 2016 nyaráról való, mely egy rézkomplex tervezési útmutatójaként funkcionál [125]. A rövid oligopeptidek olyan ekvatoriális környezetet képesek teremteni, amivel a Cu(II) oxidációjának túlfeszültségét csökkenthetik. Az aminosavszekvenciától, a donorcsoportoktól függően semlegestől-lúgos közegig alkalmazhatóak. A hatalmas potenciát, ami miatt érdemes foglalkozni a peptid ligandumokkal, ez a cikk tárgyalja. Csupán a glicin, aminoizovajsav, alanin és hisztidin felhasználásával a stabilitási állandók 16, a Cu(II) és Cu(III) formák pK értékei 5 nagyságrendet ölelnek át, a Cu(II)/(III) formálpotenciál értékei pedig 370 mV-tól 1030 mV-ig terjednek (vs. SHE). Annak kettősségét tárgyalja, hogy az előbbi formálpotenciál csökkentése együtt jár a növekvő pK értékkel és az oxidált forma deprotonálódása lehet a meghatározó a katalízisben.

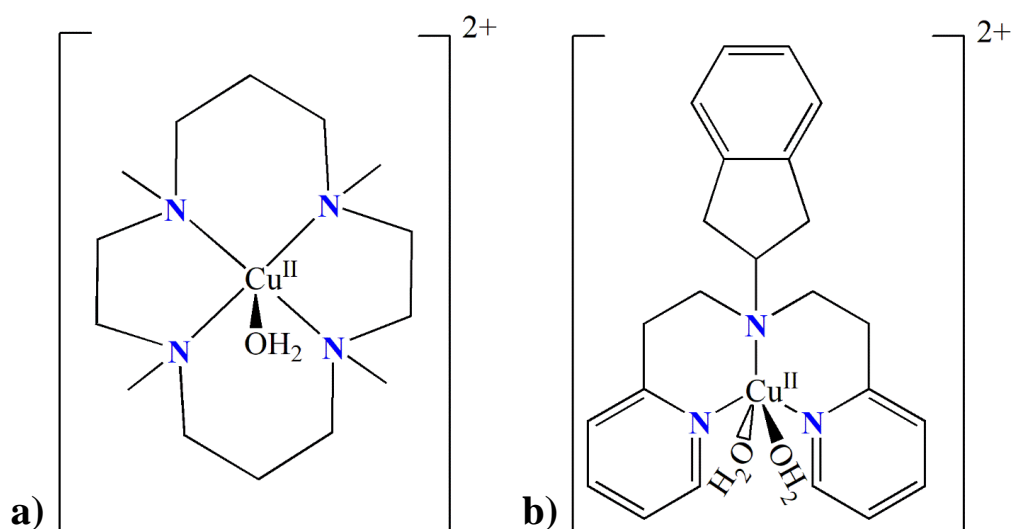
Tervezés szempontjából levonható a tanulság: *hogya olyan komplexszel stabilizálunk, ami az ET vagy a PT folyamatnak szélsőségesen jobban kedvez, nem fogjuk egyértelműen csökkenteni a katalízis aktiválási energiáját, túlfeszültségét.*



I.5.4.4. További donorcsoportokat tartalmazó ligandumok hatásairól

Véleményem szerint az egyik legelegánsabb katalizátormolekula az I.24. **a)** ábrán látható makrociklusos tetraazaciklotetradekán komplex [126]. Eleganciáját két dolog adja, az egyik, hogy aminok donorként való használatával egy olyan flexibilis ligandumot tartalmazó komplex hozható létre, aminek az átalakulási gyakorisága 30 s^{-1} , mely nagyságrendileg a bipyridil komplexével (100 s^{-1}) egyezik meg, a másik, hogy míg az utóbbi 13-as pH-jú oldatban működik, az előbbi 7-es pH-jú foszfátpufferben. Itt véget is érhetne a történet, csak hogy a túlfeszültség csökkentése a kutatás aortája és ez a tetraaza makrociklusos ligandumú komplex előkelő vízoxidációs sebessége ellenére relatíve nagy aktiválási energiát igényel.

Kombináljuk az aminok adta flexibilitást és az aromás nitrogén-donorokat. Az így kapott ligandumokból szép gyűjtemény található az irodalomban (lásd: az összefoglaló cikkünket [81]), közülük pár lényegesebbet emelnék itt ki, melyek tulajdonságait az eddig említett katalizátorokéval együtt a VII.2. táblázatban összesítettem. Az I.24. **b)** ábrán látható Simaan–Réglie komplex 7-es pH-jú közegben 280 mV túlfeszültségével a legjobbak közé tartozik [127]. Az előző hatékony, de energiaigényesebb komplex helyett íme egy gazdaságosabb, de $0,020\text{ s}^{-1}$ átalakulási gyakoriságú (3 nagyságrendnyi romlás!) katalizátor. A vízoxidációs teljesítmény és a túlfeszültség egyaránt fontos paraméter és cél az előnyök ötvözése. A kombinált ligandumok egy részében egy fémcentrum működik közre a katalízisben [128]–[132]. A kétmagvú komplexek többségénél szintén probléma a teljesítmény/túlfeszültség arány maximalizálása ([127], [133]–[137]), viszont a sokmagvú és kubán szerkezetek túlfeszültségigénye közepes, ellenben hatékonyságuk a Cu(II)-bpy komplexhez mérhető, kiemelendők a PSII inspirálta Cu_4O_4 aktív centrumú katalizátorok [138]–[140].



I.24. ábra. **a)** Cu(TMC)(OH₂) komplex (TMC: 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciklotetradekán) [126]; **b)** a Simaan–Réglie komplex [127]

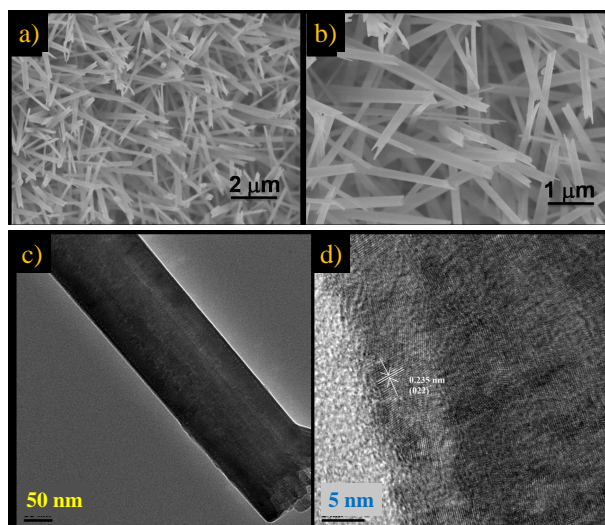


I.5.5. Heterogén katalizátorok

A heterogén katalizátorok olyan szilárd fázisú katalizátorok, melyekkel egyensúlyt tartó, az elektrolit tömbi fázisában előforduló katalitikus formájuk nincs. (Aki az általam az *elkövetkezőkben leírtaknál bővebben szeretne tájékozódni, a [81] hivatkozási számú cikk 32-38. oldalig és a [141] cikk 20-27-oldalig terjedő részében talál további anyagokat és referenciákat).*

Heterogén katalízist végző részvegyületek közül a Cu_2O különleges szerepét már a '90-es évek végén felismerték. Amire a Fe_3O_4 , Co_3O_4 és NiO sem volt képes, 460 nm hullámhosszúságú fény besugárzásával a kevertetett desztillált vizes Cu(I) -oxid szuszpenzióból hidrogén és oxigén jelenlétét detektálták, azaz bontotta a vizet [142], [143]. Ez meglepetésnek számított, hiszen a Cu_2O egykristályt fotokatódként instabilnak találták [144], amit az elektrodepozícióval rögzített polikristályos p-típusú félvezető Cu_2O vizsgálata tovább erősített, de még mindig nem cáfolható egyértelműen a Cu_2O vízoxidációs képessége [145]. Ebben a cikkben már említik, hogy képes lehet egy $\text{Cu/Cu}_2\text{O/CuO}$ formákat tartalmazó összetett rendszer vízoxidációra is, amennyiben a Cu_2O tiltotsáv-energiája – ami hozzávetőlegesen 2,38 eV [146] – 2 eV alá csökken. Ez spekulatív nem tűnik elérhetetlennek, amennyiben a Cu_2O egyfajta szilárd fázisú diszproporcionálódása során elemi fémréz és CuO jelenik meg benne.

Kezdjük Chen és munkatársai 2016-os cikkével: mérítsünk be egy rézfóliát 0,1 mol/l-es nátrium-hidroxid oldatba [147]! Ha a sósavval megtisztított felületű rézfóliának nátrium-hidroxid oldatban peroxo-diszulfáttal megmaratjuk a felszínét, halvány kék nanohuzalok jönnek létre az oldódás-kicsapódás cseppkőképződés típusú szekvencia során.



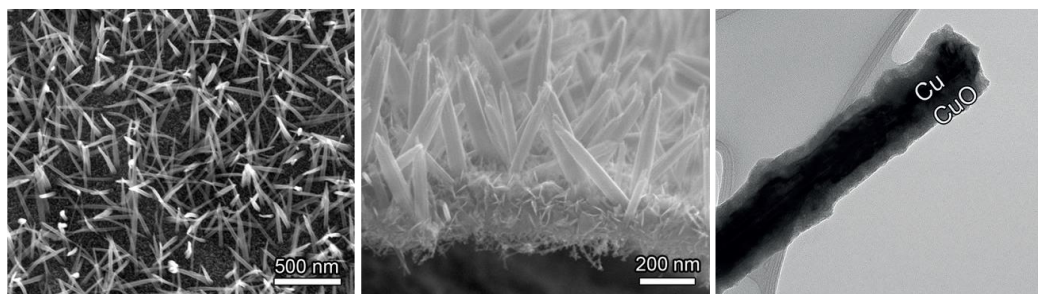
I.25. ábra. Rézfólián növesztett Cu(OH)_2 nanohuzalok SEM (a) és (b)) és HR-TEM (c) és (d)) képei [147]

elegendő a heterogén katalizátor katalitikus képességeinek javítására.

A nanohuzalokhoz hasonló szerkezet nem csak peroxo-diszulfáttal nyerhető, hanem a rézfólia elektrokémiai oxidációjával is, melyet az I.26. ábrán láthatunk [148]. Az elemi réz működőképessége, használata nagyon érdekes, mert bórral dópolt gyémánt felületen növesztett elemi réz alkotta klaszterek a szén-dioxid redukív diszproporcióját katalizálják és elsősorban katódként funkcionálnak [149]. A réz működésének lelke a felületén kialakult réz-oxid. Ha ezt a réteget egyfajta duzzadó réteggé tekintjük, ami a korábban említett fóliamaratás után 150 °C-on kiszárítható, eljutunk az I.26. ábra nanofüvéig.

Az I.25. ábrán a nanoszerkezetű aktív felületről pásztázó és alagútmikroszkópos felvételek láthatóak, melyeknek a mélyebb rétegekben intakt rézfólia a hordozója. Az így kialakult nyers struktúrák különböző körülmények között végzett kalcinálásával a következő felületek jöttek létre: 350 °C -on levegőn égetve barna CuO_x nanohibridet kapunk, argon alatt 400 °C -on hevítve narancsvörös Cu_2O jön létre és mindkettő bő 30%-os túlfeszültségnövekedéssel jár és az átalakulási gyakoriság ötödére romlik. 150 °C -on csak dehidratáció történik, a felület nem durvul és sem a teljesítmény, sem a túlfeszültség érdemben nem tér el a Cu(OH)_2 nanohuzalokétól.

A fentiek figyelembevételével megállapítható, hogy a réz-oxigén arány csökkentése vagy növelése önmagában nem



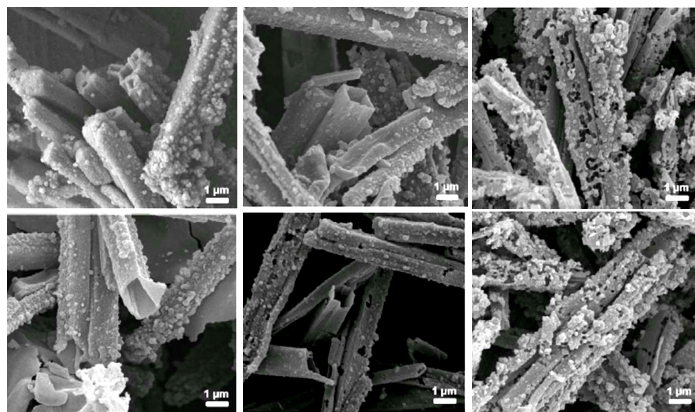
I.26. ábra. Rézfólián növesztett nanohuzalok/nanofű SEM képei [148]

Logikusnak tűnik, hogy a nanohuzal, fű, rúd és mezopórusos réztartalmú katalizátorok ugyanúgy működnek: felületükön a kettősréteget duzzadó $\text{Cu}(\text{OH})_2$ alkotja. Épp ezért működik az anódra egyszerű, vizes szuszpenzióból felcseppentett, szárított (drop cast-olt) és a kereskedelmi forgalomban kapható réz-hidroxid is katalizátorként [150].

I.5.5.1. *Ex situ* készített heterogén katalizátorok

Elektrokémiai úton, galvanizálással is létrehozhatunk vízoxidációs katalizátort $\text{Cu}(\text{II})$ ionokat tartalmazó oldatból. Az alumíniummal fémrézzé redukált, levegőn részlegesen oxidált rézpor és szilika aerogél összekeverésével és elektródlемеzzé préselésével változatos morfológiájú vízoxidációban aktív anódot kaphatunk [151]. Ezt nevezhetjük *ex situ* eljárásnak, mert az előállítás és alkalmazás két külön rendszerben történik.

Kreatív megoldás, hogy rudak helyett mezopórusos anyagot, csöveket hozunk létre [152].



I.27. ábra. Réz-porfirin komplexből hevítéssel kapott mezopórusos mátrix SEM képei [152]

A katalizátor előállítása az eddigiektől eltérően egy rézkomplexből történik, gyakorlatilag a profirinhálozat segítségével diszpergálják térben a komplexált réziont, majd anaerob hevítéssel egy nitrogéndús, elemi réz nanorészecskéket tartalmazó nagy felületű, grafitmátrix jön létre. Ez a zseniális felfedezés kiemelkedően alacsony túlfeszültségű katalizátort eredményezett, ami hidrogéntermelő félcella reakció folyamatát is katalizálja, azaz bifunkciós. Továbbgondolva: az elemi réz vagy réz-klaszterek ([149]) nem csak redukív

folyamatokban válhatnak be, de igen hatékonyak lehetnek vízoxidációs katalízisben is.

Egy másik számunkra érdekes példa *ex situ* szintézisre Handoko és társai munkája [153]. Grafénoxidra hidrotermális úton réz-acetátból deponált nanoszerkezetű Cu_2O -ot meleg hidrogénperoxidos kezelés után levegőn hevítettek $400\text{ }^\circ\text{C}$ -on és teljes mértékben köbös szerkezetű réz(II)-oxidot kaptak. *In situ* Raman spektroszkópiai mérésekkel kimutatták, hogy a 603 cm^{-1} hullámszámnál kiszélesedett jel a potenciálnövelés hatására éles jellé alakul és a kényszerpotenciál megszűnésekor újra kiszélesedik. Ez fémréz illetve kezeletlen réz(I)-oxid nanoszerkezetű depozitumoknál nem jelent meg, ebből következtettek rá, hogy a $\text{Cu}(\text{III})\text{-O}$ nyújtórezgéseknek tulajdonítható. Miért fontos nekünk ez a cikk? Mert ellentmond a réz nanohuzalokkal tapasztaltaknak. A tömbi rézelektrodon miért nem látunk $\text{Cu}(\text{III})\text{-O}$ rezgést? Tény, hogy a mért



áramerősségek is alacsonyak, noha 0,1 mol/l KOH-ban történtek.

Felmerül tehát egy nagyon lényeges dolog: ha 10,8-as pH-n 1,30 V-os elektrolízissal nanostrukturálható a rézelektród, akkor tömény, 12-13-as pH-n miért nem? A legkisebb potenciál, amin folyamatos kronoamperometriát (kb. 6 perc) végeznek 1,48 V. Lehet, hogy van egy felső potenciálküszöb is? Ha igen, azért nem látunk katalízist és Cu(III)-O rezgést, mert azzal a potenciállal, amellyel létrehozuk a nanostrukturált réteget, már le is oldjuk. Valami ismeretlen jelenség bújkol meg emögött, amit magyarázhat a IV. Tézispontom tartalma.

A réz komplexálása nem csak *ex situ* preparálás esetén lehet célravezető. A kezdetben oldott komplexekből *in situ* határfelületi jelenségek révén is létrejöhetnek katalizátorok. Ez utóbbi a heterogén katalizátorok egy másik nagy családja, amelyeket *prekurzorokból* állítunk elő.

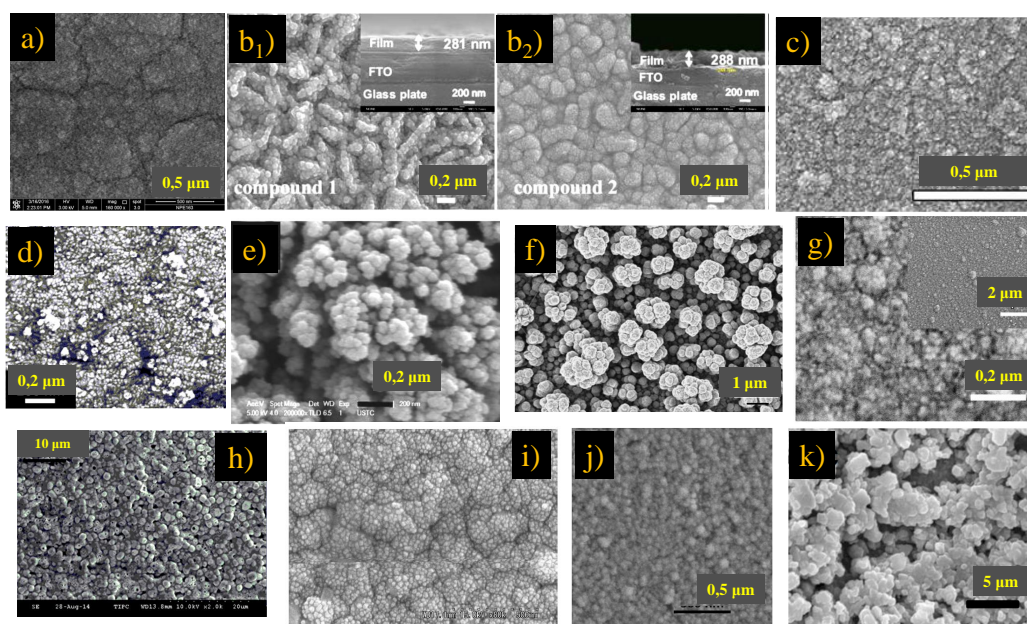
I.5.5.2. *In situ* kialakuló heterogén katalizátorok

A cím a homogén prekursorokból létrejövő katalizátorokra utal. A prekursor komplexek ligandumai erősen lúgos (pH > 12) közegben egy vagy kétfogúak ([100], [148], [154]) vagy $7 < \text{pH} < 12$ tartományon többségében Pearson-hard donoratomokat tartalmaznak [155]–[159].

A korábban említett Chen és Meyer-féle cikkben deponáltak 1 mol/l, 10,8-as pH-jú szódaoldatból katalitikus hatású réz-oxidot ITO felületen [148]. Ehhez hozzátartozik annak ismerete, hogy a Cu(II) iont a karbonát koncentrált oldatban, $[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]_{\text{aq}}^{2-}$ formában komplexálja.

Külön kutatható csoportot képviselnek azok a rézkomplexek, melyekben a ligandum bizonyítottan redox-kooperatív, ezeket azonban itt csak megemlítem [100].

Összességében számos prekuzorkomplex áll rendelkezésre az irodalomban, de ha egyetlen szempont alapján akarjuk rendezni, tegyük fel a kérdést: mi lesz belőlük? Az I.28. ábrán láthatunk 13, eltérő homogén prekuzor által létrehozott katalitikus filmréteget. Többségük borít pufferben született, de van közöttük foszfátból, lúgos acetát oldatból deponált film is. Jól látható hasonlóságuk a „karfiolos”, amorf szerkezet. A legtöbb esetben az XPS mérések detektálták Cu_2O jelenlétét, illetve valamilyen redukált formáét. Később, a III.2.1. fejezetben látni fogjuk, hogy hasonló jelenséget tapasztaltunk lineáris oilgopeptidek rézkomplexeinél.



I.28. ábra. Prekuzorokból képződött filmek SEM felvételei:

a) [154]; **b₁)** [160]; **b₂)** [160]; **c)** [148]; **d)** [159]; **e)** [161]; **f)** [155]; **g)** [162]; **h)** [156]; **i)** [157]; **j)** [158]; **k)** [163]



I.5.5.3. A heterogén katalizátorok értelmezése

Jogosan merülhet fel a kérdés ezek után: milyen formát ölt a réz a felületen heterogén katalízis közben?

A *fémrezes* katalizátorpróbák lényeges eredménye, hogy szabályos struktúrák esetén a CuO forma a legideálisabb, mind a Cu₂O, mind a CuO_x lerontja a képességeit. Valamint olybá tűnik, hogy a szilárd/folyadék fázishatáron a kettősrétegben a CuO hidratációja reverzibilis és kulcsfontosságú folyamat.

Az *ex situ* módszerekben kiemelkedő katalitikus aktivitást mutattak az elemi réz nanorészecskék, melyek nitrogéndús grafitmátrixban csücsülnek, védett térben. A Cu₂O/Cu/CuO összehasonlításokban a Cu(III)-O 603 cm⁻¹ hullámszámú nyújtórezgésként azonosítható, de valamiért nem látjuk a katalitikus hatásúvá történő elektrolitikus felületmódosítást.

Az *in situ* képződő hatékony katalizátorok a korábbiaktól eltérően egy amorf, vegyes réz-oxid szerkezet képződéséhez vezetnek.

Cramer és Tolman az oxigén vertikális vagy horizontális koordinációjának preferenciáját elemezte, melyből leszűrték, hogy energetikailag hasonló, a rézhez való koordinációnak nincs kitüntetett iránya [164]. Gagnon és Tolman a Cu(I) forma elemi oxigénnel való reakciójának kísérleti-elméleti tanulmányozását is végezték különböző oxidációs folyamatokban Cu(I)-Cu(III) vegyértékállapotok között [165]. Ebben a Cu(I)- α -ketosavakról írnak, de számunkra hasznos számításokat is tartalmaznak. A Cu(I) formához koordináló oxigén szuperoxid gyökion intermediert képez Cu(II) forma mellett, melyben alkalmas elektrofil jelenlétében az oxigén-oxigén kötés felhasad és Cu(III)-oxil gyökkationt képez. Tulajdonképpen ez a homogén katalitikus mechanizmus fordítottja, melyben az elektrofil a proton.

Mindkét cikk lényege a rugalmasság, úgy is mondhatnám, hogy „mágnesek tánca”. A hevítéssel *ex situ* előállított kristályos Cu₂O vagy a CuO_x kristályos nanohibrid gyenge katalizátornak bizonyult [147]. Ha ugyanezekből egy amorf szerkezetet hozunk létre (nem lineáris -O-Cu-O- kötés, mint a kristályos Cu₂O-ban), megkapjuk az összes prekursor által létrehozott „karfiolos” struktúrát. Úgy képzelhetjük el, mint egy szilárd fázisban zajló egyensúlyi folyamatot, ami a -O-Cu-O- kötések mentén zajlik. A Cu₂O p-típusú félvezető, tipikusan katódként, hidrogénfejlesztő félcella folyamatban lenne alkalmas, ugyanakkor nem csak félvezető, de redukálószer is. A SET-WNA mechanizmus elképzelést pont az hívta életre, hogy szükséges egy „elektronpuffer” a víz nukleofil támadás lépésben, az oxigén-oxigén kötés kialakításakor, ami az oxo-fal mögötti elemeket tartalmazó komplexek (vas, mangán) esetén nem szükséges. Amennyiben az amorf Cu₂O-ra egy elektronpufferként tekintünk, relevánssá válhat katalitikus szerepe a vízoxidációban. Ettől függetlenül ki kell alakuljon a reaktív intermedier, az a bizonyos 603 cm⁻¹ [153]. Ez a rezgési hullámszám az energiadús, ritkán izolált Cu(II)-O-Cu(II) komplexek esetében is meghatározott, melyekhez tartozó elnyelési hullámhossz maximumát 380-400 nm tartományra becsülik és a (Cu₂O)_n egységekből építhetőek n = 1-től egészen a klaszterekig [166]. Ezek a vegyületek – ahogy a cikkben is írják – hiperérzékenyek a vizes közegre. Viszont még rengeteg titkot rejtenek, mert szilárd fázisú, szelektív oxidációra is képesek (CH₄ → CH₃OH [167]) és „elektronpuffer” szerepük mind a hidrogéntermelő, mind az oxigéntermelő félcella reakcióban releváns intermediereket adhat.

A heterogén katalizátorokról a Függelékben található VII.3 összefoglaló táblázatot készítettem.

II. fejezet

Kísérleti módszerek, felhasznált vegyszerek és ligandumszintézis

II.1. Elektrokémiai vizsgálati módszerek

A mérésekhez **Biologic SP-150 potenciosztátot** használtunk háromelektrodos rendszerekhez. Munkaelektrodként $0,0707 \text{ cm}^2$ felületű szénüveg (GCE) és bórral dópolt gyémánt (BDD) illetve ónnal dópolt In_2O_3 (ITO, 1,8 nm alatti érdesség, *Ossila*) elektrodokat használtunk. Referenciaelektrodként kálium-klorid 3,0 M koncentrációjú vizes oldatát tartalmazó, másodfajú Ag/AgCl szolgált (0,212 V vs. SHE). A GCE és BDD elektrodokat gyémánt szuszpenziót tartalmazó padon políroztuk két részletben, a polírozások között és azt követően 5 percig nagy tisztaságú milli-Q vízben ($R > 18 \text{ M}\Omega\text{cm}$) ultrahangos fürdőben kezeltük. Az ITO elektrodokat 15 percig etanolban majd ugyanennyi ideig nagy tisztaságú vízben, ultrahangos fürdőben kezeltük és nitrogéngázzal szárítottuk. A mérések előtt minden elektródon, komplexmentes elektrolitban, ciklikus voltammetriával stabilizáltuk az áramot, azaz kondicionálást végeztünk.

Egyes általános fogalmak tisztázását azért tartottam szükségesnek, mert a dolgozatban ismertetett eredmények ezek alkalmazásával születtek.

Az alkalmazott mérési módszerek alapján véve egyszerűek: vagy stabilan tartjuk a potenciált és az áramerősséget mérjük – vagy az áramerősséget tartjuk állandó értéken és figyeljük a potenciál változását. A kapott függvényt *voltammogram*nak nevezzük.

Mi a IUPAC konvenciót követjük, ami azt jelenti, hogy az elektródkörnyezetből a elektród felé viszonyítunk, avagy oxidáció esetén a környezet negatív töltéshordozót veszít, így pozitív az áramerősség.

Lineáris pásztázó voltammetria (rövidítve: **LSV**) esetén egy kiindulási potenciált időben állandó sebességgel egy végső potenciálértékgig változtatunk, miközben mérjük az áramerősséget (II.1. **a**) ábra).

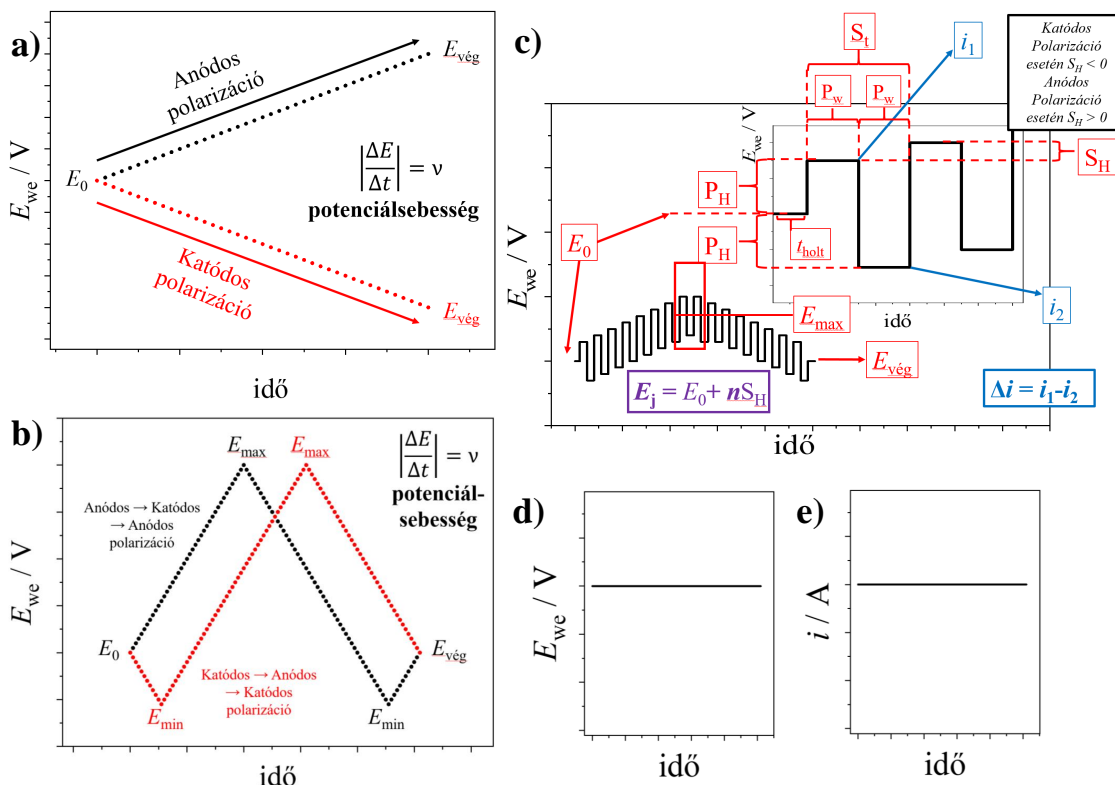
Ciklikus voltammetria (rövidítve: **CV**): ha a potenciálváltozás sebességét az első szélső potenciálértéket elérve invertáljuk és ellentétes irányban egy másik extrémumig azonos pásztázási sebességgel való változtatást követően visszatérünk a kiindulási potenciálra, egy *ciklust* kapunk (II.1. **b**) ábra). Méréseink során egy közbülső potenciálértékről indulunk, amelynél az áramerősség a teljes voltammogramon mért áramerősségekhez képest alacsony.

A voltammogramok ciklusról-ciklusra változhatnak. Leginkább az első ciklus térhet el a többitől, mert egy egyensúlyi állapotban lévő elektródot kezdünk polarizálni, de annak teljes tisztasága és a ciklus végi gyors egyensúly visszaállása sem garantálja a minden ciklusban azonos áramot, ugyanis a felület néhány nm nagyságrendnyi vastagságú rétege is átalakulhat polarizáció hatására. Ez utóbbi elsősorban az szénüveg elektródra jellemző [168].



A BDD félvezető elektród esetén pedig a stabil áramhoz kifejezetten szükséges egy többszöri próbaciklus katalizátormentes közegben, amit az elektród *kondicionálásának* nevezünk.

A kezdő polarizációt legtöbbször anódos irányban végezzük, ebben az esetben az első szélső potenciálérték maximum. Azokban a rendszerekben, melyekben érzékelhető mennyiségű adszorbeált oxigént termelünk, ugyanakkor az aerob közegben instabil redukált formák elektronátmeneteit is tisztán akarjuk látni, a argonnal telített elektrolitban mindig katódos polarizációval kezdünk (lásd: III.1.3. fejezet).



II.1. ábra. Mérési módszerek profiljai és paramétere

a) Lineáris pásztázó voltammetria (LSV); **b)** Ciklikus voltammetria (CV); **c)** Négyszöghullám voltammetria (SWV); **d)** Kronoamperometria (CA); **e)** Kronopotenciometria (CP)

Sok olyan paramétertérben, ahol a kémiai változás a mért jelben alig észrevehető (kis koncentráció, elégtelen kényszerfeszültség, párhuzamos reakciók, stb.) alkalmazhatunk úgynevezett pulzustechnikákat vagy differenciális jelmanipulációs módszereket, amivel a változás mértéke az adott pillanatban erősíthető. Például vegyünk egy reverzibilis folyamatot: a reaktáns diffúziójának gátoltságát kihasználva a feszültség kellően rövid időn belüli visszaállításával sem kapjuk meg a kiindulási összetételt, így az áramerősség is eltérő lesz, a megváltoztatott és a visszaállított potenciál mellett mérhető áramerősség különbsége nagyobb lesz, mint az egyirányú, azaz lineáris változtatás melletti különbség, így jelnövekedést, amplifikációt érhetünk el vele. A jel mérete a beállítás függvénye (idő és potenciállépcsők) lesz, de az extrémumok helyére (potenciál) reverzibilis folyamatok esetén nincs hatással. Az általunk leggyakrabban használt módszer a *négyszöghullám voltammetria*.



Négyszöghullám voltammetria (rövidítve: **SWV**): az E_0 kezdőpotenciált egy türelmi holtidő t_{holt} után egy P_H beállított értékkel megnöveljük. A potenciált ezután P_W időtartamig tartjuk – avagy rövid kronoamperometriát végzünk –, melynek végén regisztráljuk a mért áramerősséget. Ezután $2P_H$ értékkel alacsonyabb potenciálon is megismételjük az előbbi folyamatot, ez adja ki az S_T periódusidejű négyszöghullámot. A két regisztrált áramerősség különbsége lesz a négyszöghullám voltammogram ordinátája, így az első Δi -hez tartozó független változó a kiindulási potenciál. A következő hullámot már egy S_H -val megnövelt potenciálra szuperponáljuk. Az abszcissza minden S_H -val megnövelt E_0 potenciálból tevődik össze, a függő változót pedig a hozzájuk számolt Δi áramerősség-különbség adja. Tehát a beállítási paraméterekkel a mérésidő, az adatsűrűség, a csúcsok félértékisélessége, jel/zaj arány, az alapvonal magassága is befolyásolható. Paraméterezését a II.1. c). ábrán láthatjuk.

Kronoamperometria (rövidítve: **CA** vagy **CPE**): más néven (potenciosztatikus) elektrolízis, mely során állandó feszültségkülönbséget fenntartva regisztráljuk az áramerősség változását (II.1. d). ábra).

Kronopotenciometria (rövidítve: **CP**): más néven amperosztatikuss/galvanosztatikuss elektrolízis, melyben az állandó áramerősség fenntartásával járó feszültségváltozást mérjük (II.1. e). ábra).

Kronokulometria (rövidítve: **CC**): olyan kronoamperometria, mely során a teljes áthaladt töltést mérjük, tehát egy integrálváltozást mérő módszer $\left(\int_0^t i dt(t)\right)$.

II.1.1. Összefüggések

Nernst egyenlet: az elektroaktív anyag aktivitása és az elektródpotenciál közötti összefüggést adja meg. A dolgozatban félcella folyamatra alkalmazom (a vízoxidációs folyamat egyensúlyi potenciáljának pH-korrektójára) II.1 formájában.

$$E_{\text{anód}} = E_{\text{anód}}^0 - \ln(10) \frac{RT}{F} \text{pH} = 1,229 \text{ V} - 0,059 \cdot \text{pH} \quad (\text{II.1})$$

Butler–Volmer–Erdey-Grúz egyenlet: a bruttó áramsűrűség és a túlfeszültség közötti kapcsolatot leíró egyenlet (α : töltésátlépési tényező, z : elektronszám-változás, η : túlfeszültség, j_0 : csereáramsűrűség, ami az egyensúlyi cella katódos és anódos áramsűrűsége). Magát a teljes szinusz hiperbolikus alakú kapcsolatot nem, csak annak két szélső esetére igaz *polarizációs ellenállás* és *Tafel*-féle formáját fogom alkalmazni.

$$j = j_0 \left\{ e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right\} \quad (\text{II.2})$$

Kis túlfeszültségek esetén mind az anódos, mind pedig a katódos részármsűrűség hozzájárul a teljes áramsűrűséghez, és ha teljesül az $\eta \ll RT/(zF)$ (ez többnyire 10 mV túlfeszültség alatti érték), akkor a II.2. egyenletből az exponenciálisok MacLaurin-sorfejtésével kapjuk a II.3 lineáris összefüggést.

$$j = j_0 \frac{zF}{RT} \eta \quad (\text{II.3})$$



Tafel-egyenlet: a II.2. egyenletből származtatható összefüggés, ahol csak az egyik (katódos vagy anódos) irányú túlfeszültség teljesül. A II.5 összefüggést heterogén katalizátorok jellemzésénél fogom használni.

$$\eta = a + b \cdot \log|j| \quad (\text{II.4})$$

$$a = -\frac{\alpha z F}{\ln(10)RT} \lg_{10}(j_0) \text{ és } b = \frac{\alpha z F}{\ln(10)RT} \quad (\text{II.5})$$

Randles-Ševčík egyenlet: nernsti rendszerekre, reverzibilis elektronátmenetek esetén a maximum áramerősség (i_{rev}^0 [A]), az elektroaktív anyag koncentrációja (c_0 [mol/cm³]), a difúzióállandó (D [cm²/s]), elektródfelület (A [cm²]), pásztázási sebessége (ν [V/s]) közötti kapcsolat polarográfiás módszerekkel történő felderítése Randles [169] és Ševčík [170] nevéhez fűződik.

$$i_{\text{rev}}^0 = \pi^{\frac{1}{2}} \chi(\sigma t) z F A c_0 \left(\frac{z F \nu D}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.6})$$

A $\pi^{\frac{1}{2}} \chi(\sigma t)$ dimenziómentes tényező. Reverzibilis rendszerekben, síkelektrodon, az anódos maximum helyén ez 0,4463. Ez az érték irreverzibilis elektronátmenet esetén is közel azonos ([50]/230. oldal). A mérések során gömbi korrekcióra egy esetben sem volt szükség.

Átalakulási gyakoriság (TOF = turnover frequency): a katalízis sebessége molekulákban mérve egységnyi ciklusra és időre vonatkoztatva. Mértékegysége: s⁻¹, h⁻¹ (megjegyzés: a Hertz dimenzió használata elenyésző).

Egyelektronos, reverzibilis átmenetet követő homogén katalitikus folyamatokra a bonyolultabb Savéant-formula (II.7) alapján 0 túlfeszültségre való extrapolálással becsülhető a maximális átalakulási gyakoriság (II.8). Az összefüggés tartalmazza a reverzibilis átmenet maximum áramerősségét (i_{rev}^0 [A]), a katalitikus áramerősséget (i_{kat} [A]), a reverzibilis átmenet egyensúlyi potenciálját ($E_{\text{csúcs}}^0$ [V]), a szubsztrátumkoncentrációt – vízben $c_{\text{H}_2\text{O}} = 55,49$ mol/dm³ –, az adott katalitikus áramerősséghez tartozó potenciált (E [V]) és a II.6 egyenlet paramétereit [171].

$$\frac{i_{\text{kat}}}{i_{\text{rev}}^0} = \sqrt{\frac{2RT}{F\pi\chi^2(\sigma t)(1 + e^{\frac{F}{RT}(E - E_{\text{csúcs}}^0)})}} \sqrt{\frac{\text{TOF} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}}{\nu}} \quad (\text{II.7})$$

$$\text{TOF}_{\text{max}} = \frac{F\pi\chi^2(\sigma t)\nu}{2RTc_0} \left(\frac{i_{\text{kat}}}{i_{\text{rev}}^0} \right)_{E=E_{\text{csúcs}}^0}^2 \quad (\text{II.8})$$

Heterogén folyamatokra jóval egyszerűbben az áramsűrűség (j [A/cm²]) és anódra felvitt katalizátor felületi sűrűségének (Γ_{kat} [mol/cm²]) vagy az áramerősség (i [A]) és a katalizátor anyagmennyiségének (n [mol]) ismeretében adható meg a II.9 összefüggések szerint.

$$\text{TOF} = \frac{j}{zF\Gamma_{\text{kat}}} = \frac{i}{zFn_{\text{kat}}} \quad (\text{II.9})$$

Átviteli szám / Katalitikus ciklusok száma (TON = turnover number): a termék és a katalizátor anyagmennyiségének hányadosa (II.10. összefüggés). Dimenziómentes.

$$\text{TON} = \frac{n_{\text{termék}}}{n_{\text{kat}}} \quad (\text{II.10})$$



Elektrokémiai teljesítmény: adott paraméterterben egy vagy több folyamat időegység alatt végzett elektromos munkája. Mértékegysége: Watt (W). Természetesen függ a kettősréteg vastagságától, ezáltal a pásztázási sebességtől is. Egy-egy folyamathoz tartozó nettó teljesítmény meghatározásához a háttérfolyamatok teljesítményét meg kell becsülni és korrigálni vele. A vizsgálatokban az áramerősség potenciál szerinti integráljaként (lásd: II.11 egyenlet) szerepel.

$$P_{el} = \int_{E_1}^{E_2} i dE \quad (\text{II.11})$$

Faraday hatásfok: az anódon leadott teljes töltés oxigéntermelésre fordított hányada. A mérés történhet a gőztérből, az oldattérből vagy mindkettőből együtt. Célja a katalízis igazolása, a katalizátor robusztusságának vizsgálata és ezzel a *Faraday hatásfok* becslése, ami az elektrolízis során áthaladt teljes töltés (Q_{teljes}) és annak az oxigéntermelésre ($Q_{hasznos}$) fordított hányada. Az előbbit a voltammogram integrálásával kapjuk (II.12), az utóbbit kiegészítő méréssel, FOXY szenzor vagy gázkromatográf segítségével mérjük (II.13), ahol c_{O_2} az oxigéngáz koncentrációja, z az 1 mol dioxid termeléséhez elvonni szükséges elektron anyagmennyisége ($z = 4$), F a Faraday állandó (96 485 C/mol), V a mintavétel szempontjából homogénnek tekinthető térrész (az oldat vagy a gőztér térfogata).

A II.14. összefüggés adja a Faraday hatásfokot.

$$Q_{teljes} = \int_0^t i dt \quad (\text{II.12})$$

$$Q_{hasznos} = c_{O_2} \cdot V \cdot z \cdot F \quad (\text{II.13})$$

$$\eta_{Faraday} = \frac{Q_{hasznos}}{Q_{teljes}} \quad (\text{II.14})$$

Túlfeszültség: A katalízist jellemző aktiválási energiát nem egységnyi anyagmennyiségre [J/mol], hanem töltésre vonatkoztatva kapjuk a *túlfeszültséget* (η [V]). Meghatározásához mindenképp a mindenkor pH-ra történő korrekció szükséges, hogy megkapjuk az egyensúlyi feszültséget (a Nernst egyenlet segítségével), ami az alábbi, II.15. összefüggést adja.

$$E_{a,kat} = E_{a,eq} + \eta = E_a^0 + \ln(10) \frac{RT}{F} \log_{10}[H^+] + \eta$$

$$E_{a,kat} = 1,229 - 0,05916 \cdot \text{pH} + \eta \quad (25^\circ \text{C}) \quad (\text{II.15})$$

A túlfeszültség egyik összetevője az ohmikus ellenállásból fakadó feszültség, mely a referencia- és a munkaelektrod közötti oldat ellenállásának és az áthaladó áram erősségének a szorzata. Heterogén katalízisben van lényegesebb szerepe, ahol bevonat van az anódunkon. Homogén katalízisben csak kis vezetőképességű elektrolitnál jelenik meg.



II.2. Nem-elektrokémiai vizsgálati módszerek

II.2.1. A kutatóhelyen alkalmazott módszerek

UV-látható spektroszkópia: Agilent Cary 60 típusú egyutas spektrofotométert használtunk, operando mérésekhez 1 cm úthosszú merülőszondás kiegészítővel. A diffúz reflektancia vizsgálatokhoz a műszer diffúzreflektancia feltétje (DRA) szolgált.

pH-mérés: Mettler Toledo InLab[®] Micro kombinált üvegelektród használatával történt.

Elektronspin-rezonancia spektroszkópia: Bruker Eleksys 500 spektrométer 9,7 GHz röntgenfrekvenciával, 123 K hőmérsékleten, kvarc kapillárisok használatával zajlott.

Oldott oxigén mérése: Fluoreszcens O₂-szelektív Ocean Optics NeoFox (FOXY) szondával történt – légköri oxigénnel telített és argonnal oxigénmentesített oldatokban való kétpontos kalibrációt követően.

Gázkromatográfia: A gőztéri oxigén méréséhez a gyári BID detektorral rendelkező Shimadzu Tracera GC-2010 készülék szolgált. A vivő és ionizáló gáz 6.0-ás Hélium, a 4 állású gyári szelephez házi készítésű, gáztömör injektor egység és keringető pumpa kapcsolódik.

Röntgenfotoelektron-spektroszkópia: KRATOS XSAM 800 XPS készülékben történt, Al K- α forrás (1486,6 eV) karakterisztikus röntgensugárzásával. A mérések vákuumban, legfeljebb 10⁻⁷ Pa nyomáson, rögzített analizátoros technikával (FAT) valósultak meg.

Pásztázó elektronmikroszkópia és energiadisperzív spektroszkópia: A SEM és EDX mérések kétsugaras (SEM és FIB) Thermo Scientific Scios2 műszerben Oxford X-Max^N 20 Szilícium Drift Detektorral történtek. A kiértékelésekhez az AZtec programot használtuk.

II.2.2. A külföldi együttműködők által alkalmazott módszerek

UV-látható spektroszkópia: PerkinElmer Lambda 25 (Wrocław, Lengyelország) és Hitachi U-3010 (Schenefeld, Németország).

Cirkuláris dikroizmus spektroszkópia: JASCO J-750 spektropolarimétert, 210-800 nm tartományon használtunk.

Tömegspektrometria: Elektrospray-ionizációs tömegspektrumok (ESI-MS) felvétele negatív ion módban történt Bruker micrOTOF-Q készüléken a Bruker Data Analysis 4.0 szoftverrel, valamint Apex-Qe Ultra 7 T FT-ICR készüléken, pozitív ion módban.

Potenciometriás titrálás: elsődleges szerepe a peptidek protonálódási egyensúlyi állapotainak meghatározása volt. A titrálás Mettler Toledo InLab[®] Micro kombinált üvegelektród használata mellett Metrohm titrátorral történt, pH 2,5-10,5 tartományon, 298 K hőmérsékleten, Ar atmoszféra alatt, majd a kiértékeléseket a HYPERQUAD 2013 programmal végeztük.



II.3. A kutatóhelyen használt vegyszerek és törzsoldatkészítés

réz-perklorát monohidrát: min. 98%, Strem Chemicals

triglicin: min. 98%, Sigma-Aldrich

perklórsav, 70 m/m%: min. 99,999%, Sigma-Aldrich

nátrium-hidroxid: min. 99,4%, Lach-Ner

nátrium-perklorát monohidrát: min. 98%, Fluka

nátrium-monohidrogén-foszfát dihidrát: min. 99,0%, Sigma-Aldrich

nátrium-dihidrogén-foszfát dodekahidrát: min. 99%, Acros Organics

nátrium-tetraborát dekahidrát: min. 99,5%, Sigma-Aldrich

nátrium-tetraborát dekahidrát: min. 99,0%, Reanal

bórsav: min. 99,5%, Sigma-Aldrich

kálium-klorid: 99,5%, Molar Chemicals

etanol: \approx 96%, Lach-Ner

argon: 99,999%, Linde

nitrogén: 99,996%, Linde

ion- és csíramentesített, nagytisztaságú víz: $R > 18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}$, Adrona víztisztító berendezés

Komplex törzsoldatok készítése

$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sóból vizes törzsoldatot készítünk. Ezután 0,9: 1 fém-ligandum arány alkalmazása mellett a kívánt mennyiségű réz-perklorát törzsoldatot a ligandum tömény, lúgos vizes oldatához adagoljuk. Az így kapott koncentrátumot az elektrolitba csepegtetjük folyamatos kevertetés mellett. A kívánt pH beállítását nátrium-hidroxid vagy perklórsav oldatok hozzáadásával biztosítjuk



II.4. A külföldi együttműködők által végzett szintézisek

Ligandumok (Wroclaw, Lengyelország)

3G, 2GD, GGD, G β AD

A ligandumszintézishez szükséges minden Fmoc (9-fluorenilmetoxikarbonil) aminosav – beleértve a Fmoc-L-DAP(Fmoc)-OH híd képző aminosavat –, oldószer és reagens az Iris Biotech GmbH (Marktredwitz, Németország) terméke. A H-Gly-DAP(H-Gly)-Gly-NH₂, H-Gly-DAP(H-Gly)-Asp-NH₂, H-Gly-Gly-Asp-NH₂ és H-Gly- β -Ala-Asp-NH₂ peptidek szintézise Rink Amid MBHA gyantán történt 0,52 mM/g terheléssel, egy polietilén szűrővel ellátott poli-propilén fecskendő reaktorban (Intavis AG, Köln, Németország) a standard Fmoc szilárd fázisú szintézis szerint. Kapcsoló reagensként 3 ekvivalens TBTU-t (O-(benzotriazol-1-il)-N,N,N',N'-tetrametiluronium-tetrafluoroborát) használtak. Ezt követően 3-3 ekvivalens Oxyma Pure (etil-2-ciano-2-(hidroxil-imino)-acetát) és DIPEA (N,N-diizopropiletilamin) adtak hozzá. Mindezt DMF (N,N-dimetilformamid) oldószerben. Minden kapcsolási lépés két órát vett igénybe, a reakció végét Kaiser teszttel igazolták. Az Fmoc-védőcsoport DAP származékról való, 25% piperidint tartalmazó DMF oldattal történő eltávolítását követően 6 ekvivalens Fmoc-Gly-OH/TBTU/Oxyma Pure/DIPEA DMF-es oldatával kevertették 24 órán át. A reakció végét Kaiser teszttel ellenőrizték. A peptidek gyantáról történő lehasítását és ezzel együtt a Fmoc védőcsoport eltávolítását trifluoroecetsav (TFA)/víz/triizopropilszilán (TIS) 95/2,5/2,5 térfogatarányú elegyével végezték szobahőmérsékleten, 2 óráig. Ezt követően az oldatból jég hideg dietil-éterben csapadékot képző terméket félpreparatív, fordított fázisú HPLC oszlopon tisztították. Minden peptidhez Varian ProStar (Palo Alto, CA, USA) állófázist használtak, UV-detektálással (210 nm) egy TSKguard oszlop ODS-sel (21,5 x 7,5 mm, 10 μ m) felszerelt TSKgel ODS-120T 12TG08eh004 oszlopon (215 x 30,0 mm, 10 μ m) 0-80%-os B-A gradiens elúcióval (ahol A = 0,1% TFA vizes oldata; B = 4:1 arányú acetonnal-víz 0,1%-os TFA-s oldata) 40 percig, 7 ml/perc sebességgel. A peptid jeléhez tartozó főterméket összegyűjtötték, majd a kapott trifluoroacetát sójuk formájában liofilizálták. A molekulatömegük azonosítása ESI-MS nagyfelbontású tömegspektrométerrel történt Bruker micrOTOF-Q (Bruker Daltonics, Bréma, Németország). A protonált molekuláira kapott tömeg/töltés arányok H-Gly-DAP(H-Gly)-Gly-NH₂, H-Gly-DAP(H-Gly)-Asp-NH₂, H-Gly-Gly-Asp-NH₂ illetve H-Gly- β -Ala-Asp-NH₂ esetén rendre 275,1462 (számolt érték: 275,1463), 333,151 (számolt érték: 333,152), 241,100 (számolt érték: 241,103) és 261,117 (számolt érték: 261,119) adódott.



3DAPG

A H-Gly-DAP(H-Gly)-DAP(H-Gly-DAP(H-Gly))-Gly-NH₂ (3DAPG) peptidszintézis Rink Amid MBHA gyantán történt 0,52 mM/g terheléssel, egy polietilén szűrővel ellátott polipropilén fecskendő reaktorban (Intavis AG, Köln, Németország) a standard Fmoc szilárd fázisú szintézis szerint. Kapcsoló reagensként 3 ekvivalens TBTU-t (O-(benzotriazol-1-il)-N,N,N',N'-tetrametiluronium tetrafluoroborát) használtak. Ezt követően 3-3 ekvivalens Oxyma Pure (etil-2-ciano-2-(hidroxil-imino)-acetát) és DIPEA (N,N-diizopropiletilamin) adtak hozzá. Mindent DMF (N,N-dimetilformamid) oldószerben. Minden kapcsolási lépés két órát vett igénybe, a reakció végét Kaiser teszttel igazolták. Az Fmoc-védőcsoport DAP származékról való, 25% piperidint tartalmazó DMF oldattal történő eltávolítását követően 6 ekvivalens Fmoc-L-DAP(Fmoc)-OH/TBTU/Oxyma Pure/DIPEA DMF-es oldatával kevertették 24 órán át. A reakció végét Kaiser teszttel ellenőrizték. Végül 6 ekvivalens Fmoc-Gly-OH/TBTU/Oxyma Pure/DIPEA DMF-es oldatával kevertették 24 órán át. A reakció végét Kaiser teszttel ellenőrizték. A peptidek gyantáról történő lehasítását és ezzel együtt a Fmoc védőcsoport eltávolítását trifluoroecetsav (TFA)/víz/triizopropilszilán (TIS) 95/2,5/2,5 térfogatarányú elegyével végezték szobahőmérsékleten, 2 óráig. Ezt követően az oldatból jéghideg dietil-éterben csapadékot képző terméket fél-preparatív, fordított fázisú HPLC oszlopon tisztították. Minden peptidhez Varian ProStar (Palo Alto, CA, USA) állófázist használtak, UV-detektálással (210 nm) egy TSKguard oszlop ODS-sel (21,5 x 7,5 mm, 10 μm) felszerelt TSKgel ODS-120T 12TG08eh004 oszlopon (215 x 30,0 mm, 10 μm) 0-80%-os B-A gradiens elúcióval (ahol A = 0,1% TFA vizes oldata; B = 4:1 arányú acetontril-víz 0,1%-os TFA-s oldata) 40 percig, 7 ml/perc sebességgel. A peptid frakciót összegyűjtötték, majd a kapott trifluoroacetát sójuk formájában liofilizálták. A molekula-tömegük azonosítása ESI-MS nagyfelbontású tömegspektrométerrel történt Bruker micrOTOF-Q (Bruker Daltonics, Bréma, Németország). A protonált molekulaionra kapott tömeg/töltés arány 561,276 (számolt érték: 561,285).

Ti/α-Fe₂O₃ fotoanód készítése (Xi'an, Kína)

A hematit nanorudak Ti szubsztráton való növesztése vizes fázisból történt. Először a 2 x 4 cm² Ti lapkát acetonnal, etanollal majd ionmentes vízzel 30 percig áztatták ultrahangos fürdőben. A megszáritott mintákat ezután olajfürdő segítségével, 90 °C-os sósavban főzték 1 órán keresztül, majd etanolt követően vízzel öblítették és újra megszáritották. Két előkészített Ti lapkát zárt fedelű üvegcellába töltött 0,15 mol/l Fe(III)-klorid, 1 mol/l nátrium-nitrát és 50 μl sósav elegyítésével nyert 20 ml vizes oldatába helyezték a cella falának támasztva. Ezt követően a 24 órán át 100 °C-on tartott lapkákon sárgás β-FeOOH film képződött, amit ionmentes vízzel öblítettek, szárítottak, majd 550 °C-ig 5 °C/perc fűtési sebességgel kemencében kiégették, megkapva ezzel a α-Fe₂O₃ fotoanódot.

Célkitűzések

Munkám vezérfonala a réz-peptid komplexek vízoxidációban mutatott katalitikus hatásának vizsgálata.

Célom az volt, hogy a Pap József Sándor és Łukas Szyrwił munkásságán alapulól, L-2,3-diaminopropionsav (DAP) elágazó láncára kapcsolt aminosavakból képzett mesterséges, tripoid oligopeptid ligandumok rézkomplexeinek elektrolitikus vízoxidációban mutatott katalitikus szerepének vizsgálatát folytassam – esetlegesen más, 3d átmenetifém ionokkal alkotott komplexeinek későbbi kutatásának lehetőségével [118]–[120], [122].

A katalizátorjelöltek számos lehetőséget rejtenek magukban. A peptidek alkalmazása olyan előnyökkel jár, amely más ligandumcsaládokkal nem, vagy csak nehezen képzelhető el. A szilárdfázisú szintézis révén könnyen módosíthatóak a szekvenciák és az egyes aminosavak jelenlétének és pozíciójának hatása jól vizsgálható már kis mennyiségek birtokában is. A fémion koordinációs szférájában a szubsztituensek megváltoztatásával közvetlenül befolyásolhatjuk az oxidáció köztitermékeinek stabilitását, illetve ideális esetben a proton csatolt elektrontranszfer lépésekből álló mechanizmusnak köszönhetően az aktiválási energia csökkentésére is lehetőség nyílhat. Mivel többmagvú komplexek előállításához is adottak a feltételek, így olyan fémion interakciós mechanizmusokra is számíthatunk, melyek nagyságrendekkel megnövelhetik az átalakulási gyakoriságot, vagyis a katalizátorok teljesítményét.

A vizsgálhatóságuk kényelmesnek ígérkezett. Mindenekelőtt vízoldhatóságuk kiváló, továbbá a rézionnal komplexet képeznek semleges és lúgos közegben, így a velük való kísérleti lehetőségeket – stabilitásuk esetén – lényegében nem korlátozza sem a mérés időtartama sem az eredmények reprodukálhatósága. Moláris abszorbanciájuk relatíve magas, így mmol/l koncentrációban 1 cm-es küvettában kiválóan mérhető a pontos koncentrációjuk spektrofotometriás módszerekkel. A használat után kapott végtermékek kezelése praktikus és környezetbarát: savas (pH \approx 3–4) hidrolízissel elbonthatóak és a nagyon kis mennyiségű, biodegradábilis anyag a csatornába öblíthető. Ennek köszönhetően a méréshez használt cellákból savas, majd többszöri ioncserélt/desztillált vizes mosással maradéktalanul eltávolíthatóak.

A fentiek figyelembevételével három fő mérföldkövet jelöltünk ki.

1. Karboxilát oldallánc koordinációs flexibilitása hatásának vizsgálata
2. Több diaminopropionsav egységet tartalmazó ligandummal többmagvú komplexek létrehozása és vizsgálata
3. Az ekvatoriális donorkörnyezet manipulációjának aktiválási energiára gyakorolt hatásának vizsgálata

Doktori munkám ismertetése során látni fogjuk, mi és miképp valósult meg a fenti mérföldkövek közül, valamint egyes jelenségek hogyan módosították a kutatás irányvonalát.

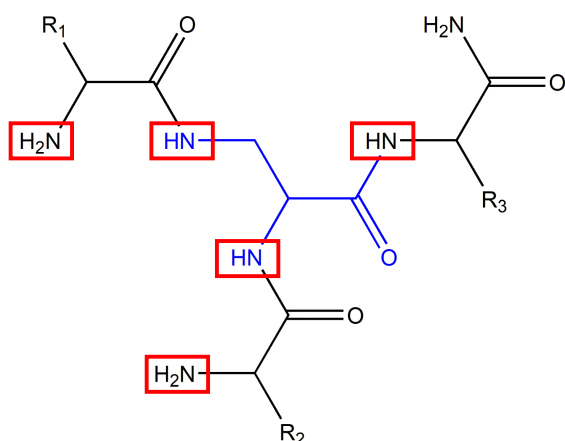
III. fejezet

Eredmények és értékelésük

III.1. Homogén vízoxidációs katalízis

III.1.1. Első tézis - homogén, egycentrumú vízoxidációs katalízis

Kutatómunkám első felében L-2,3-diaminopropionsav (DAP) elágazó láncára kapcsolt aminosavak alkotta, III.1. ábra szerinti tripoid oligopeptid ligandumok rézkomplexeit vizsgáltam.



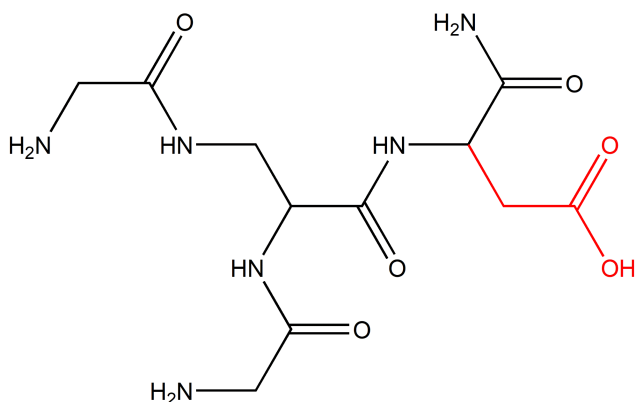
III.1. ábra. DAP alapú oligopeptidek szerkezete. Késsel a DAP egység, piros téglalappal jelölve a lehetséges fémionkötőhelyek (a kapcsolt aminosav oldalláncok – R_1 , R_2 és R_3 – donoratomain kívül)

ban elérhető ligandumváltozatokat oldatban jellemeztük, így röntgenszerkezet sem áll rendelkezésünkre. Minden mérésnél *in situ* teremtettük meg a komplexképződés lehetőségét lúgos ligandum- és réz-perklorát oldatok elegyítésével.

Az idáig vezető út az I.5.4.3 történeti összefoglaló részben felkereshető bővebb információkért, de röviden arról van szó, hogy egy felfedezett elektrokatalitikus tetrapeptid ([116]) után a rugalmas szerkezetű mesterséges ligandumok alkalmazása sikerekkel kecsegtetett. Az első generációs (ligandumonként 1 db DAP-ot tartalmazó) molekulák diaminopropionsav egységei 2 db, azok C-terminálisával, és 1 db, N-terminálissal kötött aminosavat tartalmaznak. A szabad C-terminálissal rendelkező peptidek karboxilcsoportja koordinálódhat, izomerelegyet hozva létre. Ha azonban a C-terminális véget amidáljuk – ahogy tettük –, a koordináció meggátolható, izomertiszta oldatbeli formára számíthatunk [115]. Ezek a ligandumok kereskedelmi forgalomban nem kaphatóak, szintézisüket nemzetközi együttműködéssel lengyel partnereink végezték. A rendkívül kis mennyiségű, tiszta formában elérhető ligandumváltozatokat oldatban jellemeztük, így röntgenszerkezet sem áll rendelkezésünkre.



Vízoxidációs katalizátorok között az első általam vizsgált komplex a két glicint és egy aszparaginsavat tartalmazó, azaz 2GD ligandum rézkomplexe [172].

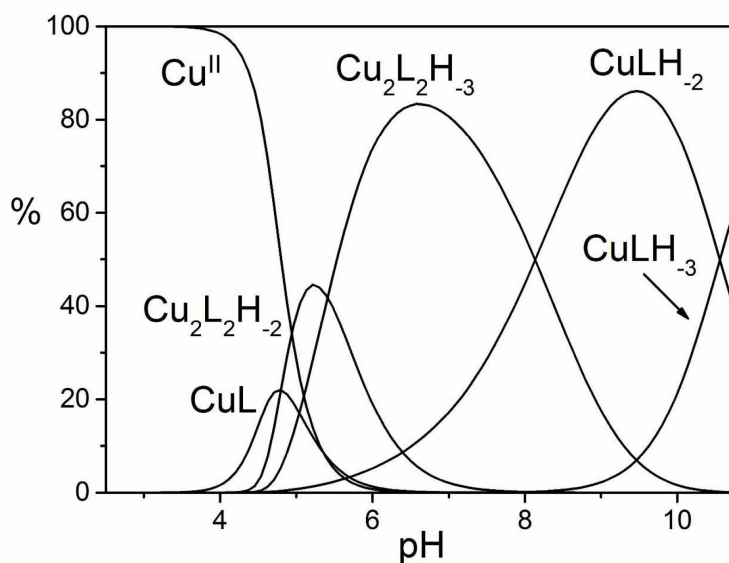


III.2. ábra. A 2GD ligandum, az aszparaginsav pirossal kiemelt metilkarboxilát funkciójával

Az aszparaginsav próbáját az indokolta, ami a hisztidinét: enzimekben, mesterséges fehérjékben meglévő kuprofilítása. Ahogy az a III.2. ábrán is látható, a ligandum kötőhelyekben gazdag. A komplexképzésekor egyfajta sztérikus verseny alakul ki, az első kérdés, hogy az aszparaginsav rézhez való affinitása felülmúlhatja-e egy sztérikusan optimális, 5-tagú kelátciklus kialakítását? Ez természetesen függ a közeg kémhatásától, tehát kellett egy pH-ioneloszlás görbe és az ionformák mólsúly alapú azonosításához egy tömegspektrometriás analízis.

Mielőtt az eredményekkel folytatnám a jelrendszert egyértelműsíttem. A rézkomplexek általánosan 4-es pH felett alakulnak ki, melyen a karbonsav oldalláncok deprotonált formában vannak. A cikkben alkalmazott nevezéktantól nem szándékozom eltérni, így a $(2GD)H_2$ egy kétszeresen deprotonált amid-nitrogént és karboxilcsoportot tartalmazó formát jelöl, tehát bruttó töltése -3 , tehát ezen ligandumforma rézkomplexe ez: $[Cu(2GD)H_2]^-$.

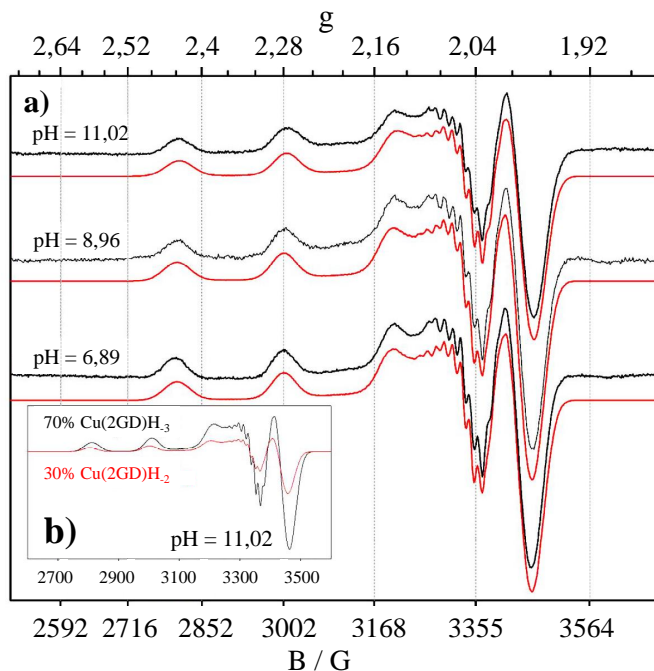
Az MS mérésekből kapott molekulaionok és a potenciometrikus titrálások a III.3. ábrán bemutatott eloszláshoz vezettek. A kezdeti komplexformákban protonvesztés nélkül az amidoxigén koordinál (párhuzam: [116]). Semleges közeli pH-tartományon ($pH = 6,5 \pm 1,5$) a domináns forma a dimer, és csak 8-as pH felett válik a $[Cu(2GD)H_2]^-$ meghatározóvá.



III.3. ábra. $Cu(2GD)$ koncentrációeloszlása ($L = 2GD$ ligandum deprotonált karbonsav oldallánccal)



A 7-es, 9-es és 11-es pH-n is elvégzett ESR mérés a ^{14}N -re 7 szuperhiperfinom felhasadási vonalat adott, ahogy az a III.4. ábrán is látható. Az axiális jelek sorrendje $g_{\parallel} > g_{\perp} > g_e$ és a karakterisztikus $A_{\parallel}^{\text{Cu}} \gg A_{\perp}^{\text{Cu}}$ felhasadási mintázat tipikusan a $d_{x^2-y^2}$ alapállapotra jellemző. A hiper- és szuperhiperfinom csatolási állandókat szimulációkkal pontosítottuk. Igazolást nyert, hogy mind a dimerben, mind a lúgosabb kémhatású közegben meglévő monomerekben ekvatoriális pozícióban 3 nitrogén és 1 oxigén koordinál a fémionhoz – és ezt a szakirodalom is megerősíti [173].



III.4. ábra. a) Kísérleti X-sávós ESR spektrumok és szimulációk a Cu_2GD komplexre különböző pH-kon; **b)** szimulált spektrumok $\text{Cu}(\text{2GD})\text{H}_2$ és $\text{Cu}(\text{2GD})\text{H}_3$ egyensúlyi összetételhez 11,02-es pH-n

A $[\text{Cu}_2(\text{2GD})_2\text{H}_2]$ deprotonálásával kapott $[\text{Cu}_2(\text{2GD})_2\text{H}_3]^-$ forma az $5,5 < \text{pH} < 8$ tartományon domináns. Az eltérő sztöchiometria különböző donorkörnyezetet sugall, noha az ESR paraméterek és a mindkét dimernél egyező, 559 nm hullámhosszhoz tartozó maximális abszorbanciájú d-d átmenet arra enged következtetni, hogy az axiális helyzetű donorkörnyezetben tér el a két forma. A szerkezetekre vannak spekulációink, de a tény az, hogy karboxilát oldalláncot nem tartalmazó $\text{Cu}(\text{II})$ -DAP-tripeptid komplexekben széles pH-tartományon domináns dimer nem mutatható ki [118].

A dimer disszociációja a pH növelés hatására és a tömegspektrometriás analízis során is spontán zajlik (lásd Függelékben a VII.7. ábra) és 10-es pH felett kizárólag monomer forma van jelen. A pH 11-re növelésével a λ_{max} értékének eltolódása alapján a $\text{Cu}(\text{2GD})\text{H}_2$ kialakulása az axiálisan koordinált vízmolekula deprotonálódásának tulajdonítható, amit ismert irodalmi példák alapján valószínűsíthetünk [116], [118], [174]. Így a vízoxidációban mutatott katalitikus hatás elektrokémiai vizsgálataihoz a 11-es pH-t és a nátrium-foszfát puffert választottuk.

Megfigyeltük, hogy az aszparaginsav beépítése a szerkezetbe a 3G-hez képest megnövelte a ligandum $\text{Cu}(\text{II})$ ionhoz való affinitását (lásd: VII.8. ábra). Elágazó láncú peptid esetén felmerül a kérdés, hogy mely két láncvég fogja stabilabban kötni a réz(II)iont. Olyan lineáris peptiddel is elvégeztük a komplexképzési versenyt, amiben szintén 3. pozícióban van az aszparaginsav: H-Ala-Ala-Asp-Ala- NH_2 (avagy AADA). Ez bizonyította, hogy nem a hattagú, harmadik kelátciklus és a koordináló aszpártát határozza meg a rézionhoz fűződő erős affinitását.

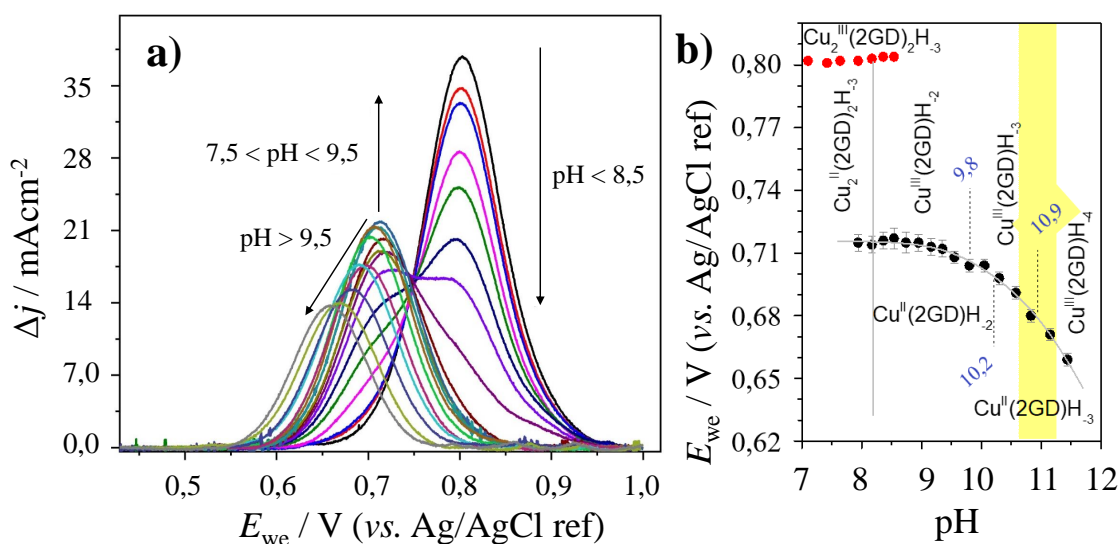


Mit tudunk eddig? 11-es pH-n van:

1. ekvatoriálisan egy terminális amin-nitrogénnel, 2 amid-nitrogénnel és egy karboxilát-oxigénnel koordinálódó ligandum, ami két lehetséges komplex izomer létezését teszi lehetővé (VII.9. ábra). Lineáris peptidek összehasonlító vizsgálatából arra következtettünk, hogy az 5,5,6 keláttszámú forma stabilabb, és lúgos pH-tartományban ez lesz jelen oldatban.
2. szabad karboxilcsoportot nem tartalmazó tripoid és azt azonos pozícióban tartalmazó lineáris ligandumhoz képest a rézionnal különösen erős komplexet képez.
3. a homogén rendszer két eltérő összegképletű monomert tartalmaz: a $\text{Cu}(2\text{GD})\text{H}_2$ -t és annak axiálisan koordinált hidroxid-ligandumot tartalmazó $\text{Cu}(2\text{GD})\text{H}_3$ formáját.

A következő lépés a pH-függő elektrokémiai karakterizálás volt. A komplexoldatok minden esetben 9–11% ligandum felesleggel készültek a garantált komplexálás és a szabad rézionok mindenkori jelenlétének minimalizálására.

A III.5. a) ábra az elektrokémiai pH-metriás titrálás $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{III})$ kvázi-reverzibilis átmene-
tének alapvonal-korrigált anódos ágait tartalmazza. A konvolúciót követően elkészített Pourbaix diagram a III.5. b) ábrán látható.



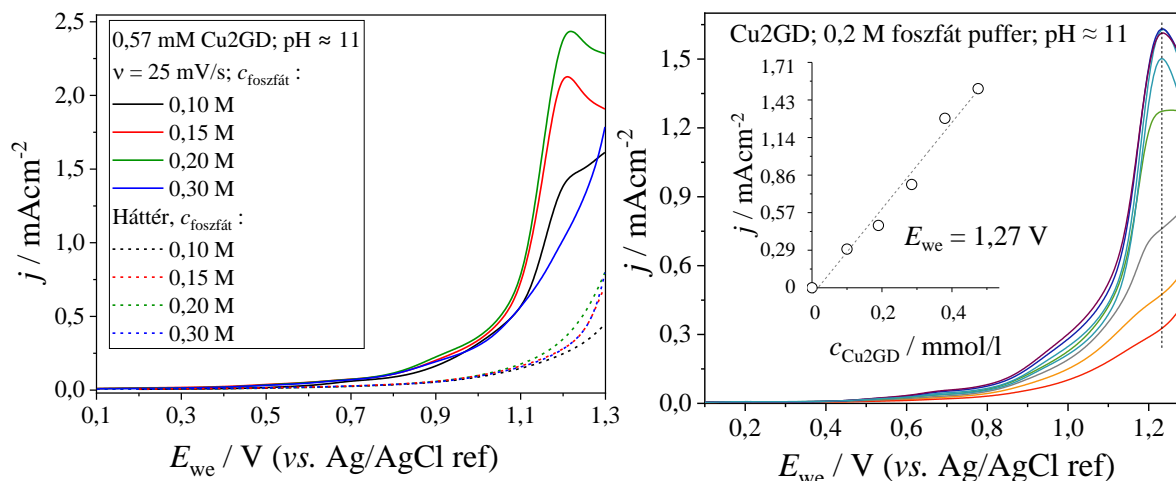
III.5. ábra. a) a 0,57 mM $\text{Cu}2\text{GD}$ 0,1 M NaClO_4 -os oldatának pH-titrálása négyszög hullám voltammetriás méréssel (25 mV pulzusmagasság, 1 mV potenciállépcső és 50 Hz pulzusfrekvencia, GC elektród); b) a SW voltammogramokból készített Pourbaix diagram

A III.5. a) ábrán 7-es pH-n mért egyetlen, közel normál eloszlás alakú $\text{Cu}(\text{II})/(\text{III})$ átmenet csúcsból arra következtethetünk, hogy a $[\text{Cu}_2(2\text{GD})_2\text{H}_3]^-$ dimerben két, elektromos szempontból ekvivalens rézion található, amelyek kb. 0,8 V potenciálon mutatnak pH-független redox átmenetet. Ahogyan a III.3. ábra koncentrációeloszlás diagramján is látható, 8-as pH fölött a monomer forma kezd dominánssá válni, a dimer aránya fokozatosan csökken. Ezzel együtt 0,71 V körül jelentkezik egy új redox átmenet, amelyet így a monomer formához rendelhetünk. Ez utóbbi jó egyezést mutat irodalmi értékekkel [112], [125], [175].

A $\text{Cu}2\text{GD}$ -ről készült cikk tartalmaz pH-függő méréseket igény esetén megtekinthetőek ([172]/S1-es ábra). Mivel a voltammogramok pH-függése nem a tézis alátámasztásában hozzáadott értéket nem képvisel, így az értekezésben ezek elemzésétől eltekintek.



A vízoxidációs áram foszfát- és komplexkoncentráció-függését a III.6. ábra mutatja. A vizsgált 0,10–0,30 mol/liter pufferkoncentráció tartományon, 11-es pH-n, a nátrium-foszfát 0,20 mol/literről 0,30 mol/l-re növelésekor az áramsűrűség csökkent, amint azt a III.6. **a**) ábra trendjén láthatjuk. A puffer protonbefogó szerepén túl más is rejtőzhet a háttérben, mely ki-vizsgálást érdemel. A voltammogramok komplexkoncentráció-függéséről szóló III.6. **b**) ábra egyértelműen a komplexre nézve elsőrendű reakcióra utal, tehát ily módon az I2M mechanizmus kizárható.



III.6. ábra. a) pufferkoncentráció-függés vizsgálata 11-es pH-jú, 0,57 mM Cu₂GD-t tartalmazó (folytonos görbék), valamint komplexmentes (szaggatott görbék) oldatban mért ciklikus voltammogramok anódos ágainak feltüntetésével; **b)** a komplexkoncentráció-függés és az áramsűrűség-koncentráció linearitásának megállapítása 1,27 V-on. A mérések 25 mV/s pásztázási sebességgel, GC elektródon történtek

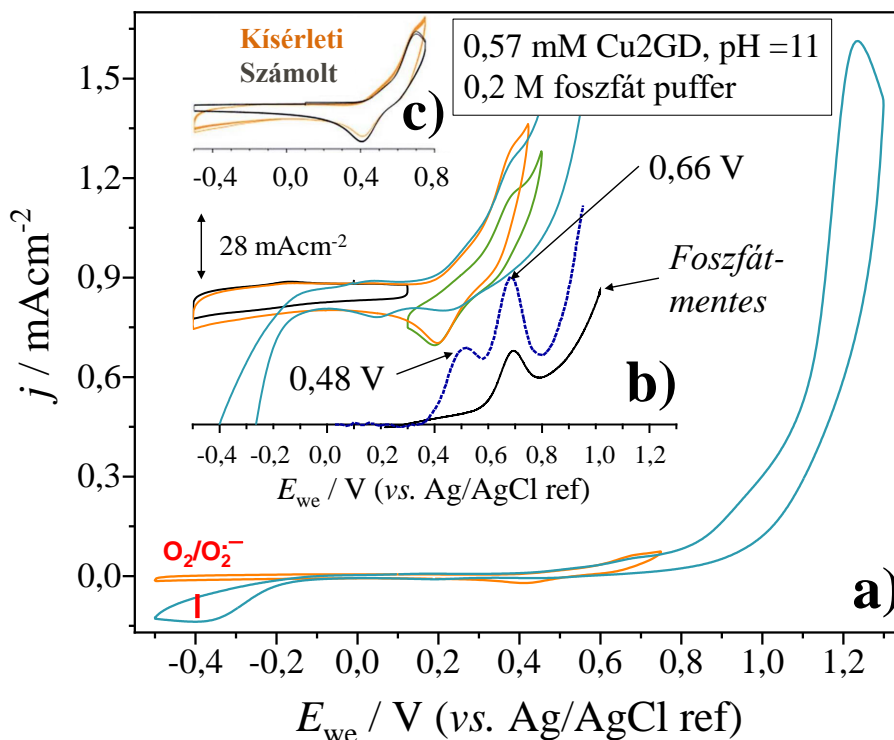
A foszfát puffer kettős szerepe kivizsgálásának és igazolásának első lépése a komplexet tartalmazó oldatban mért SW voltammogramok összehasonlítása foszfát jelenlétében és foszfátmentes közegben.

A III.7. ábra – a megjelent cikk ábráját alapul véve – három részből tevődik össze.

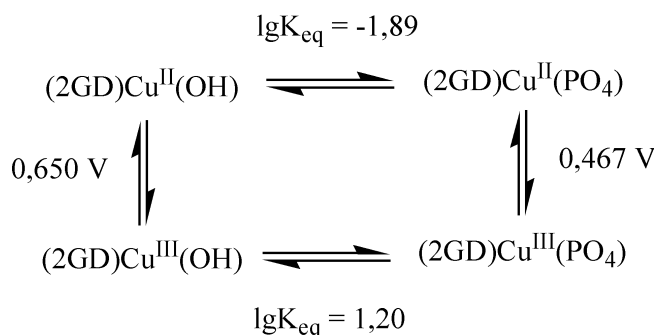
A III.7. **a**) két CV-t tartalmaz, melyből a {-0,5 V : +1,3 V} tartományon történt vízoxidációs katalízis, amit az adszorbeált oxigén termék redukciós csúcsa is jelöl. Egy másik még érdekes jel a katódos polarizációkor 0,2 V körül megjelenő csúcs, amit a mások által réz-peptideknél már leírt, hidroperoxilcsoportot tartalmazó intermedierhez kötöttük [116].

A III.7. **b**) ábrán az előbbi CV-k felnagyítva láthatóak, melyek alá a foszfátot tartalmazó és a foszfátmentes közegben mért SW voltammogramokat raktuk. Ezen látszik, hogy a foszfátot tartalmazó közegben két jel van, a 0,66 V-hoz tartozó jel független a foszfát jelenlététől és III.6. **b**) Pourbaix diagramról is leolvasható formához tartozik. A 0,48 V-nál megjelenő csúcs viszont egy koordinált foszfátot tartalmazó komplex jelenlétére utalhat.

Pap József Sándor által számolt és a mérési CV-t láthatjuk a legbelső, III.7. **c**) ábrán.



III.7. ábra. a) a 0,57 mM Cu₂GD tartalmú 0,2 mol/l foszfát pufferben mért voltammogramok 11,02-es pH-n {-0,5 V : +0,75V} (narancssárga színű, folyamatos görbe) és {-0,5 V : +1,3 V} (zöldeskék színű, folyamatos görbe) tartományon; **b)** az **a)**-ból kinagyított spektrumrészlet különböző tartományokon {0,3 V : 0,8V} (zöld színű, folyamatos görbe) CV-vel kiegészítve, alattuk négyszög hullám voltammogramok: foszfátmentes (folyamatos, fekete színnel) és foszfát tartalmú (kék szaggatott görbe) közegben mérve; **c)** számolt és mért CV-k összevetése. A CV mérések 25 mV/s pásztázási sebességgel, GC elektródon történtek. Az SWV paramétereit: 25 mV pulzusmagasság, 0,4 mV potenciállépcső és 25 Hz pulzusfrekvencia. A CV-szimulációt Pap József Sándor végezte



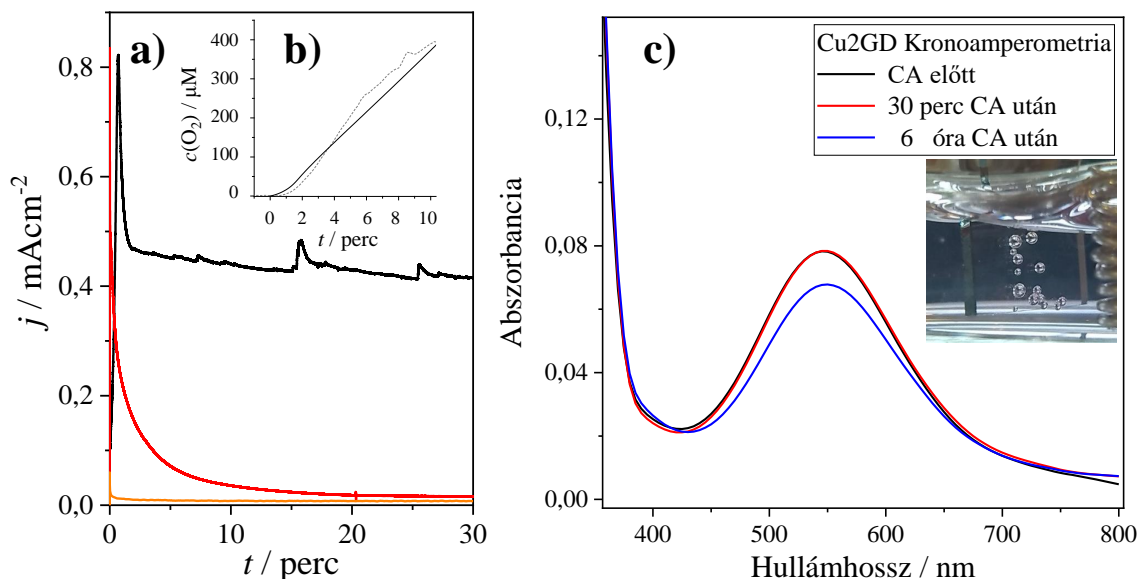
III.8. ábra. Foszfátkoordinációs és Cu(II)/(III) elektrontranszfer folyamatok, számolt egyensúlyi állandókkal

nációjával számoltunk, lehetséges egy, 2016-ban közölt nem-peptid nikkelkomplex, semleges közegű mérésekor fellépő inhibíciós hatásával való hasonlóság, ahol a HPO_4^{2-} kétfogú koordinációját írták le, DFT számításokkal alátámasztva [176].

A koordinált foszfátot tartalmazó formához vezető feltételezett egyensúlyok, és azok számolt egyensúlyi állandói a III.8. ábrán láthatóak. Ennek felhasználásával készült a III.7. **c)** ábrán folytonos fekete görbével jelzett szimulált voltammogram.

A feltételezett egyensúlyokat DFT számításokkal lehetne megerősíteni és alátámasztani, hogy pontosan PO_4^{3-} vagy HPO_4^{2-} formában koordinált komplex a stabilabb. Függetlenül attól, hogy PO_4^{3-} anion koordinációját írták le, DFT számításokkal alátámasztva [176].

A III.9. ábrán látható tömbi elektrolízishez ITO elektródot használtunk, mely technikailag alkalmas a kiegészítő röntgenfotoelektron-spektroszkópiai vizsgálatokhoz is.



III.9. ábra. a) Cu₂GD elektrolízis voltammogramjai 1,2 V-on (vs. Ag/AgCl ref) 0,2 mol/l, 11-es pH-jú foszfát pufferben 25°C-on, feketével a 0,57 mmol/l Cu₂GD-t tartalmazó, narancssárgával a komplexmentes háttér, pirossal az öblítésteszt; b) oldott oxigénkoncentráció elektrolízis közben; c) a folyamat hatása a látható spektrumra, valamint egy felvétel az elektrolízisről, az ITO lapon képződő buborékokkal

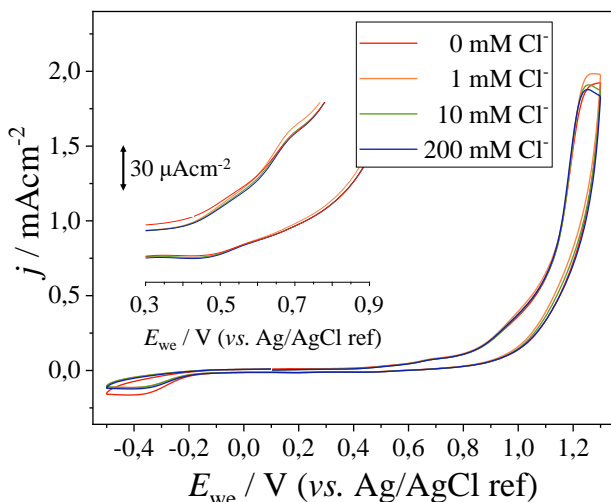
A III.9. a) ábra 1,2 V-on végzett 30 perces kronoamperometriás mérés elhanyagolható háttéráramát (narancssárga) és katalitikus áramát láthatjuk (fekete). A 0,02–0,05 mAcm⁻² zajok forrása a felületről eltávozó oxigén gázbuborékoknak köszönhető. A piros görbe reprezentálja a *rinse teszt*, avagy az elektrolízis végén óvatosan milli-Q vízzel leöblített elektród tiszta pufferbe helyezése után mért áramot. Amennyiben a felületen adszorbeálódott a katalizátor, vagy prekuzorként egy heterogén katalitikus réteget hozott létre, ugyanazt vagy közel ugyanazt az áramot látnánk, mint a fekete görbén. Abban az esetben, ha csak van der Waals kötőerők tartotta aktív komplex maradt a felületen, a piros voltammogramot láthatjuk. A katalitikus vízoxidációs áramhoz viszonyítva a háttér és az öblítésteszt egyensúlyi árama is elhanyagolható, tehát a Cu₂GD egyértelműen molekuláris katalizátorként működik.

A termelt oxigén kvantitatív detektálása az oldattérben történt, fluoreszcens FOXY szondával. A mérésről készült a a III.9. b) ábra: a szaggatott vonal adja a mérési pontokat, a folytonos vonal pedig az áramerősség alapján számolt áthaladt töltés görbéje. Jó közelítéssel egybeesnek, a II.14. egyenlet alapján meghatározott Faraday hatásfok 90%. Ismét megjegyzem, hogy a fluoreszcens szonda pontosabb eredményt csak oxigénre nézve teljesen homogén, túltelített oldat esetén eredményezne. A Cu₂GD esetében is ellenőriztük fotometriásan az elektrolízis folyamatának spektrális hatását, a III.9. c) ábra mutatja, hogy csak hosszabb elektrolízisnek van hatása, 6 óra elteltével 17%-os komplexkoncentráció-csökkenés látható, ami magyarázza a III.9. b) ábra katalizátort tartalmazó oldat vízoxidációs áramának (folytonos fekete görbe) $\approx 0,6 \mu\text{As}^{-1}$ meredekségét.

A röntgenfotoelektron-spektroszkópiai (XPS) mérések a fél és 6 órás elektrolízis után is készültek, a Függelékben található VII.4. táblázatban felsorolt kötési energiák a komplex maradványaira utalnak, határozottan eltérnek a CuO vagy Cu(OH)₂ depozitumok jelétől [71], [119], [122], [159].



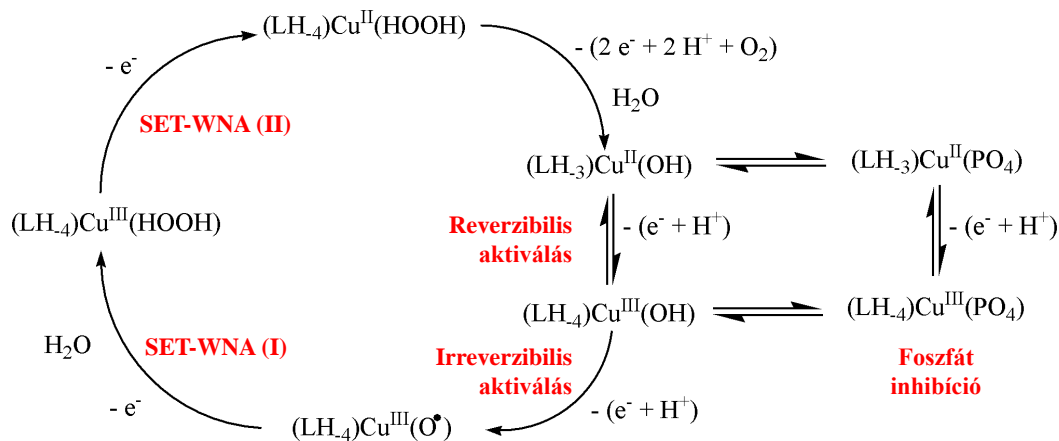
Az átalakulási gyakoriság meghatározásához szükséges a katalizátorunk diffúziós együtthatójának meghatározása. Ehhez felhasználhatjuk a Randles-Ševčík egyenletet (II.6) oly módon, hogy adott koncentrációjú komplexoldatban pásztázási sebességfüggést vizsgálunk. Az $i(\sqrt{\nu})$ függvény lineáris, meredekségéből a diffúziós együttható ($4,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) adódott (lásd: [172]/S10-es ábra). Az átalakulási gyakoriság a III.6. **b)** ábra és a diffúziós együttható ismeretében az II.7. egyenlet alapján $15,7 \pm 1,1 \text{ s}^{-1}$ -nak adódott.



III.10. ábra. a Cu₂GD kloridtoleranciájáról készült 25 mV/s pásztázási sebességű ciklikus voltammogramjai (0,57 mmol/l komplexkoncentráció mellett 11-es pH-jú, 0,2 mol/l foszfát pufferben, szénüveg elektród)

A komplex szokványostól eltérő jellemzője, hogy kloridionra viszont toleráns (III.10. ábra). Egyrészt a szabad rézion is komplexeket képez kloridionnal ([177]), valamint a réz-tartalmú enzimekre jellemző a kloridinhibíciós effektus ([178], [179]). A pufferrel ekvimoláris mennyiségben lévő klorid sem befolyásolja a katalitikus áramot. Ennek magyarázata többnyire csak spekuláció. Egyik, hogy sztérikus okai lehetnek. A kloridkomplexek Cu(II) ionnal a tetragonális környezetet részesítik előnyben és egy olyan komplex esetén, ahol a Cu(III) forma is ekvatoriálisan 3 donoratommal koordinált, ez kedvezőtlené teszi a klorid-víz vagy klorid-hidroxid cseréjét.

A katalízis mechanizmusa feltételezéseket tartalmaz. Amíg az oxo-fal előtti fémionok esetén a víz nukleofil támadása, azaz az oxigén-oxigén kötés kialakulása egy a katalitikus folyamatban kétszeresen oxidált fémion részvételével, kételektronos vándorlással történik, rézion esetén egyelektronos nukleofil támadás a feltételezett folyamat [99], [105]. Ezt alkalmaztuk mi is: a III.11. ábrát követve – az óramutató járása szerint – a nukleofil támadáskor az oxilgyököt redukálja (SET-WNA (I)), majd egy belső átrendeződéssel a fémiont (SET-WNA (II)). A második két elektron leadása, a termékképzés a katalitikus vízoxidáció folyamatában már energetikailag kedvező, gyorsabb folyamatok, ezek a legtöbb, a mechanizmus leírására szolgáló ábrán ekképp jogosan elhanyagolásra kerülnek.



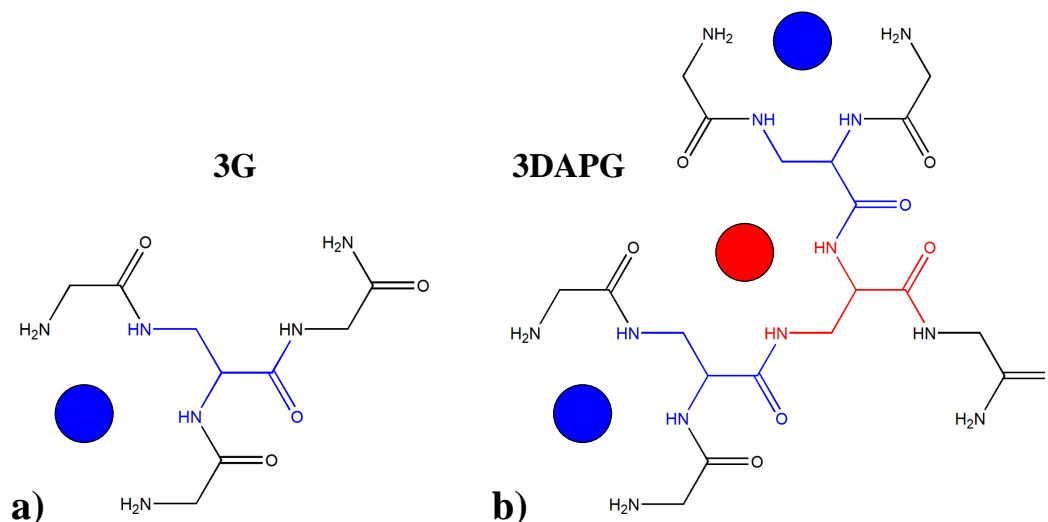
III.11. ábra. Cu₂GD feltételezett vízoxidációs mechanizmusa



III.1.2. Második tézis - Homogén, egy- és többcentrumú katalízis

Az első tézis a Cu₂GD egycentrumú vízoxidációs katalizátorról szól, kiemelendő a foszfátion inhibíciós hatását valamint a karboxilcsoportok ligandumon belüli számának és elhelyezkedésének szerepét. Ez a hatás az átalakulási gyakoriságra, a katalizátor teljesítményére a pH növelésével erősen negatívan hatott. Adott tehát egy sokparaméteres vizsgálati tér, melyben a pH csökkentése oligomerizációval járhat, növelése pedig további inhibíciós mellékfolyamatokkal. Ha rokon vegyületet választunk, érdemes a központi vizsgálati pH-t kevésbé változtatni, ami pufferkapacitás szempontjából a nátrium-foszfát használatát kívánja. A teljesítmény növelése nemcsak gyakorlati felhasználhatósági kérdés, de alap kutatás szempontjából is érdekes. Túljárhatunk-e a foszfát eszén? Tervezhetünk-e többcentrumú homogén vízoxidációs katalizátort az L-2,3-diaminopropionsav (DAP) elágazások beépítésével?

A Cu₃G egy már korábban előállított és vizsgált komplex [118], [119]. Ebben 3 glicin kapcsolódott peptidkötéssel a DAP hídligandumra. Ebben a fejezetben bemutatásra kerül a III.12. ábrán szemléltetett, három DAP kapcsolóegységet tartalmazó ligandum [180]. Utóbbi glicin szabad C-terminálisát – ahogy a Cu₂GD esetén – amidáltuk.



III.12. ábra. Az **a)** 3G; **b)** 3DAPG ligandum azonos (kék) és eltérő (piros) donorkörnyezetű fémionkötőhelyei – a környezetet meghatározó DAP kapcsolóegységek kiemelésével

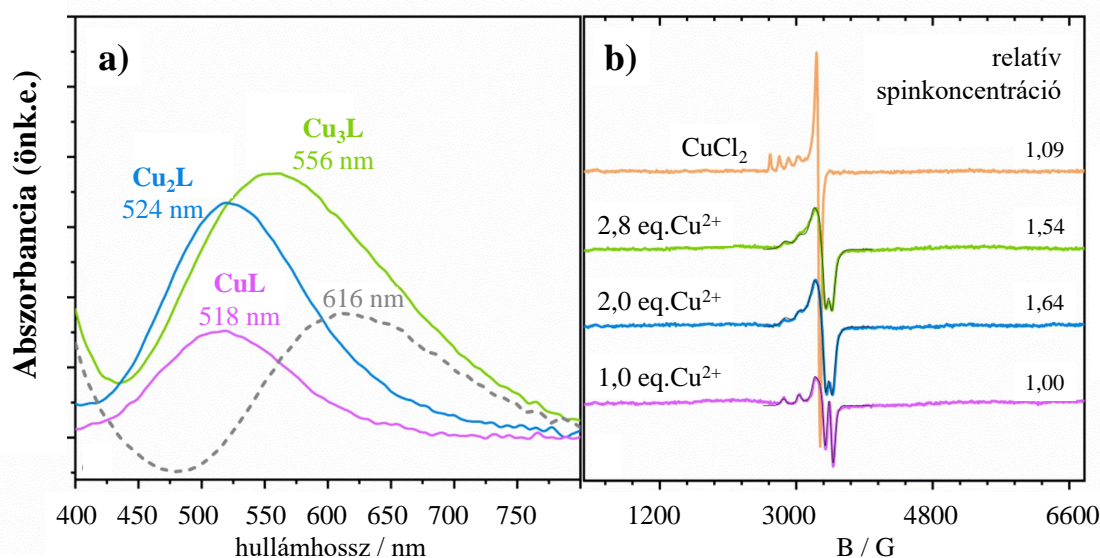
Ezzel az 5 glicin és 3 DAP elemből felépülő, H-Gly-DAP(H-Gly)-DAP(H-Gly-DAP(H-Gly))-Gly-NH₂-t nevezzük el 3DAPG-nek, ami a ligandumunk (= L) lesz a továbbiakban. A III.12. ábrán, a síkban kifeszített ligandumszerkezet segítségével ábrázolom, hogy a 3DAPG feltehetően két megegyező donorkörnyezetű és egy ezektől eltérő, harmadik fémkötő hellyel rendelkezik. Először ezt az elképzelést fogom igazolni.

A több fémion megkötésére való képességét tömegspektrometriás vizsgálat bizonyítja (ESI-MS). A Függelékben szereplő VII.10. ábrán szereplő molekulaionok (622,199; 683,109 és 746,022 tömeg/töltés aránynál) egyértelműen mutatja három rézion megkötését. Továbbá jól látható, hogy a természetes izotópeloszlást figyelembe vevő modellezett spektrumok és a mérési eredmények kiváló egyezést mutatnak. Tehát azt már tudjuk, hogy képes három rézion megkötésére.



A III.13. **a**) ábrán szereplő Cu_2L forma d-d elnyelési maximuma 524 nm-en van, közel a CuL forma (518 nm) és a Cu_3G (526 nm) értékekhez [118]. A CuL és Cu_2L spektrofotometriai, valamint a Függelékben szereplő VII.11. ábrán látható dikroizmus spektrumok alapján levonható, hogy a Cu_3DAPG komplexben a rézionok a Cu_3G -ben is kialakuló {4N} ekvatoriális donorkörnyezetben kötődnek 9-es pH felett, a ligandumhoz képest kétszeres mennyiségű rézion komplexálásáig.

A III.13. **b**) ábrán bemutatott mért és a mérésekkel jól egyező szimulált ESR spektrumok ugyancsak alátámasztják ezt a felvetést. A $g_z \gg g_y > g_x$ anizotrópia 11-es pH-n a $d_{x^2-y^2}$ alapállapotra, míg a g_z és a A_z^{Cu} értékek a CuL és Cu_2L is {4N} ekvatoriális donorkörnyezetre utalnak a Peisach-Blumberg összefüggés alapján [181]. Ezen belül is, a párosítatlan elektron szuperhiperfinom csatolásai négy ^{14}N atomhoz a legjobb illesztést a $\{\text{NH}_2, \text{N}^-, \text{N}^-, \text{NH}_2\}$ adta, igazolva ezzel a Cu_3G -vel azonos ekvatoriális donorkörnyezetet.



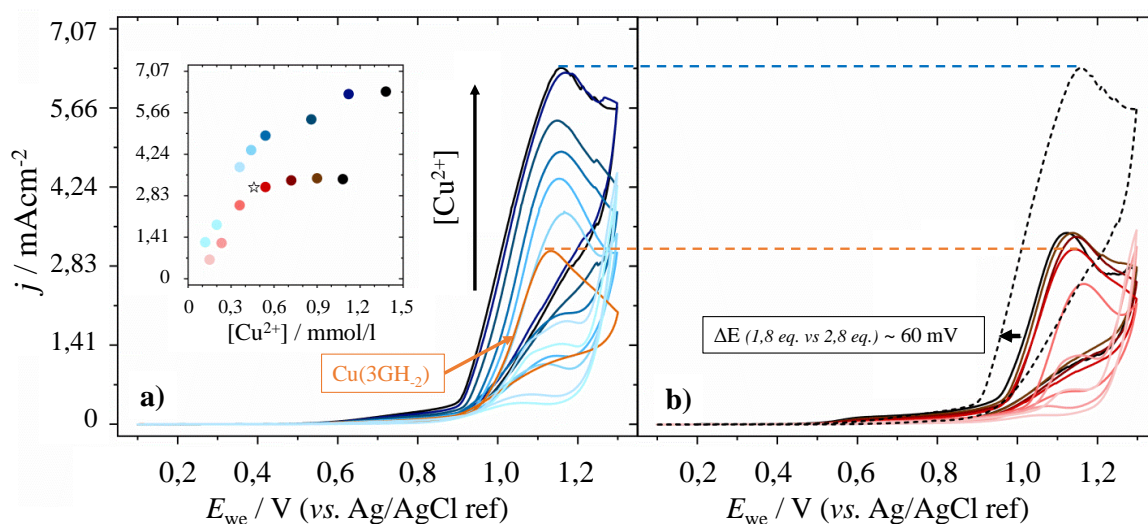
III.13. ábra. A Cu_3DAPG rézkomplexeinek 11-es pH-jú oldatokban mért **a**) spektrofotometriás felvételei (szaggatott vonallal a Cu_3L és Cu_2L spektrumának különbsége); **b**) elektronspinrezonancia-spektrumai kifagyasztott sómentes, etilén-glikolos mintákban – a szimulált spektrumokkal (fekete görbék)

A harmadik rézion komplexálása azonban már teljesen másképp zajlik. A negatív d-d sáv a VII.11. ábrán láthatóan átfed ugyan a Cu_2L sávjával, de vöröseltolódást mutat. Ezzel párhuzamosan a III.13. **a**) ábrán szaggatott vonallal jelzett származtatott spektrum arra utal, hogy a harmadik rézion donorkörnyezete {2N} [182], [183]. Peptidekben a {2N} donorkörnyezetű Cu(II) redukciós potenciálgátja kisebb, mint a {4N} környezetűé, előretalnék: ennek tulajdonítható, hogy csak 1,8 ekvivalens fémionmennyiség fölött látható a vizsgált potenciáltartományon a Cu(II)/Cu(I) átmenet (később: VII.13. ábra). Visszatérve az ESR mérésekre, 2,8 ekvivalens rézion esetén döntően ESR-csendes forma a domináns. A III.13. **b**) ábra szemlélteti, hogy növekvő rézionarány mellett az 1 ekvivalens mennyiséghez képest csupán 1,54-szeres a spinkoncentráció növekménye. Ebből számítható, hogy a komplex kb. 63%-ában a rézionok párosítatlan elektronjai antiferromágnesesen csatolódnak, ESR-csendesek. A komplex fennmaradó kb. 37%-a 20% Cu_2L -ből és 17% csatolásmentes Cu_3L -ből tevődik össze. Az ESR-csendes forma elsősorban két rézion közt kialakuló μ -hidroxohíd révén jöhet létre [134], [136].



Elektrokémiai vizsgálatok is alátámasztják a harmadik rézion eltérő donorkörnyezetét. A Függelékben található VII.13. ábra mutatja, hogy 2 ekvivalensnél kevesebb fémion esetén a Cu(II)/Cu(I) redukciós átmenet kívül esik a vizsgálati tartományon és csak a Cu(II)/(III) átmenet helye látható. Azonban – ahogyan arra korábban már utaltam – 2,8 eq. esetén megjelenik a Cu(II)/Cu(I) átmenet jele.

Az antiferromágneses csatolás jelensége indokolta a Cu₂L és Cu₃L katalitikus hatásának összehasonlítását. Ezt követhetjük nyomon a koncentrációfüggésen át a III.14 összrézion koncentrációra normalva. Egyértelmű, hogy a harmadik rézion jelentős hatással van a vízoxidációs áramerősségre, mert míg 1,8 eq. fémion esetén az elérhető maximális áramsűrűség 3,4 mA/cm², addig ez az érték 2,8 eq. rézionot tartalmazó komplexben 6,3 mA/cm². A küszöbpotenciál kb. 60 mV-tal csökken a magasabb rézion-tartalmú rendszerben (III.14. **b**) ábra fekete nyíl jelzi). Viszont még ennél is fontosabb a narancssárga görbe, ami azt jelzi, hogy a magányos Cu(3GH₂) alegység katalitikus árama jó közelítéssel megegyezik az azonos rézion koncentrációjú 1,8 eq. rézionot tartalmazó Cu3DAPG komplex áramával, ez arra utal, hogy mintegy két, különálló egységként, a Cu(3GH₂) komplexszel azonos mechanizmussal működik. Az elektrokémiai eredmények összhangban vannak az ESR, UV-látható spektroszkópiai és CD mérésekből levont következtetésekkel.



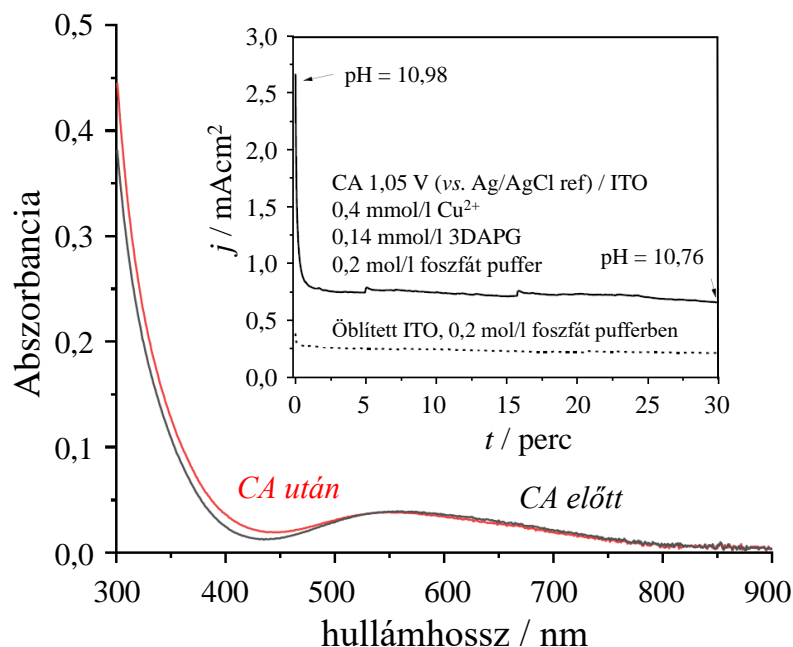
III.14. ábra. Réztartalomra 0,1–1,12 mmol/l koncentrációjú Cu3DAPG 5 mV/s pásztázási sebességű ciklikus voltammogramjai 10,92-es pH-jú, 0,2 mol/l nátrium-foszfát pufferben szénüveg elektródon, 25 °C-on, argon gáz alatt. Kék árnyalataival az **a**). ábrán a 2,8 ekvivalens rézet tartalmazó, bordó színekkkel a **b**). ábrán az 1,8 ekvivalens réziontartalmú komplex CV-i. Összehasonlításképp a 0,54 mmol/l Cu(3GH₂) voltammogramja bézzsel

A 2,8 eq. fémiont tartalmazó, katalitikusan aktívabb rendszer pH-függését a Függelékben szereplő VII.12. ábra mutatja be. Az a tény, hogy mind a katalitikus csúcs, mind pedig a Cu(II)/(III) átmenet potenciálja pH-függést mutat, arra enged következtetni, hogy proton csatolt elektrontranszfer folyamatok mennek végbe.

A rendszer összetett. Nem csak 1 aktív oldott forma van jelen az alkalmazott fémion-ligandum összetételnél és ezek közül bizonyosan vannak antiferromágnesesen csatolódoók, ebből fakadóan a mechanizmusuk is eltér. Így az átalakulási gyakoriságokat az egyes komplexformákra nem tudjuk a „hozzáadott szakmai érték / befektetett energia” szempontjából költséghatékonyan meghatározni.



A III.15 ábrán látható a 2,9 eq. fémiontartalmú komplexet tartalmazó, 11-es pH-jú 0,2 mol/l-es foszfát pufferben, 1,05 V-on végzett elektrolízisének eredménye, valamint a kronoamperometria előtt és után mért spektrumok. A mérés végén az öblített elektródán, komplexmentes pufferoldatban, azonos körülmények között a vízoxidációs áram a harmadára csökken, ami a tisztán molekuláris katalízist igazolja.

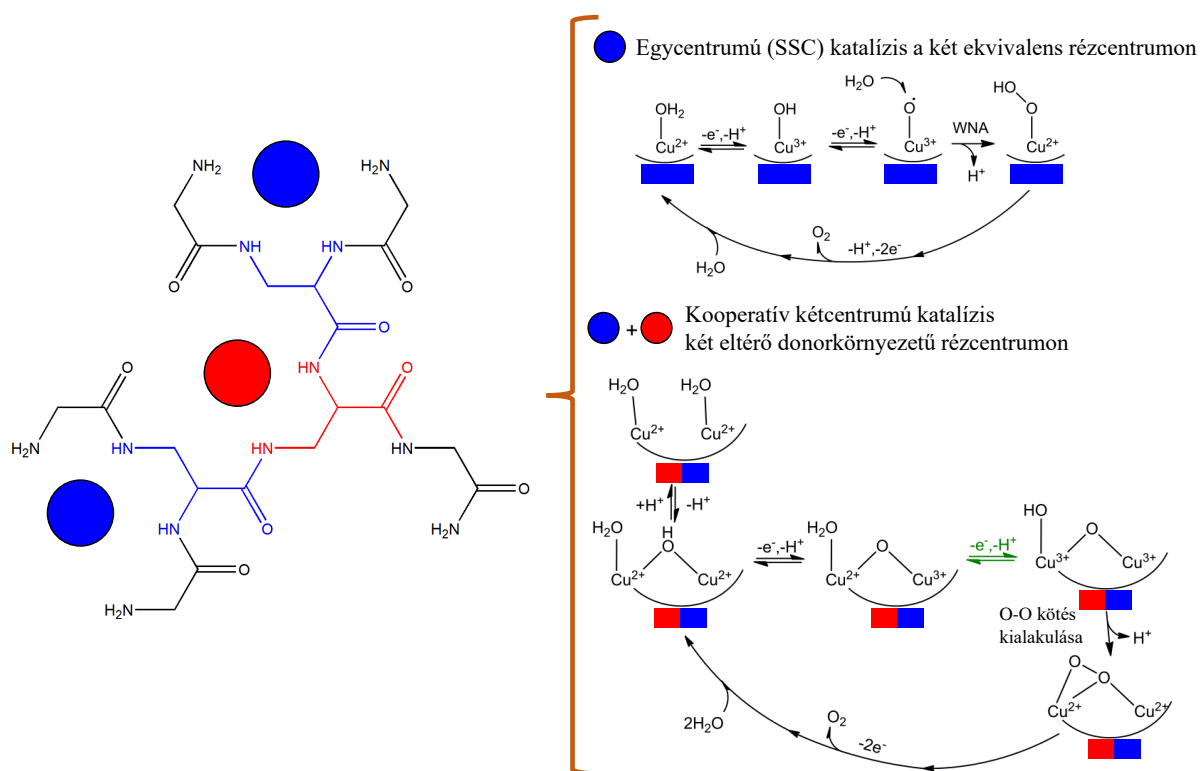


III.15. ábra. A 2,9 eq. fémiont tartalmazó Cu3DAPG stabilitásának és katalitikus hatásának bizonyítékai. A 30 perces kronoamperometriás mérési eredményei 1,05 V-on, ITO elektródon, 0,2 M foszfát pufferben, 11-es pH-n többletáramot mutatnak az öblített elektród tiszta pufferben végzett elektrolíziséhez képest. A komplex stabilitását az elektrolízis előtt és után mért spektrumok mutatják

A mechanizmus kizárásos módon jól becsülhető. A Cu3G egy egycentrumos katalitikus (SSC) sémát követ, mivel ezzel közel azonos, fémionra normált áramot ad a Cu₂L komplex, így a két ekvivalens {4N} donorkörnyezetű réz SSC mechanizmus szerint működik.

A harmadik fémion gyakorlatilag megduplázza az 1 fémionra vonatkoztatott maximális aktivitást, biztosan más mechanizmussal működik. Ugyanakkor, ha megfigyeljük a III.14. a) ábra belső ablakát, a legszembeötlőbb az ugyancsak lineáris áramerősség-koncentráció kapcsolat. Két kapcsolódó fémiont tartalmazó antiferromágneses komplex részrendje csak akkor 1, ha centrumaik kooperatívan hozzák létre a terméket. Ez nem egyedülálló jelenség, irodalmi példák is rendelkezésre állnak [133], [134], [136].

A korábban bemutatott VII.12. ábra elemzésénél kiemeltem, hogy mind a katalitikus csúcs, mind pedig a Cu(II)/(III) átmenet potenciálja pH-függést mutat, ami mögött proton csatolt elektrontranszfer folyamatok állhatnak. Ezek alapján valószínűsíthető – noha az egyes mechanizmusok részletesítését nem tudjuk megadni –, hogy a III.16. ábra szerinti oxigéntermelő folyamatok játszódhatnak le.



III.16. ábra. Összefogó ábra a Cu₃DAPG vízoxidációs katalizátor kétféle lehetséges részmechanizmusáról. A kék és vörös színek eltérő donorkörnyezetet jelölnek



III.1.3. Harmadik tézis - A réz-peptid alapú komplexek korlátai a homogén katalízisben

Az első két tézisben betekintést nyerhettünk a diaminopropionsav háromfunkciós építőelem felhasználásával készült egyszerűbb és összetett ligandum rézkomplexeinek világába. Ezekben előfordult pufferanion-koordináció (I. tézis) és a sokegyensúlyos rendszer felbontásának problémája (II. tézis). Az egyensúly csaknem minden paramétertér része, de míg a katalizátor túlfeszültsége és teljesítménye az első komplexre egyszerűen meghatározható volt, az utóbbi esetében ez lehetetlen küldetés volt – az optimális idő, energia és technikai kihívások figyelembevételével – még úgy is, hogy ez utóbbi rendszer nem tartalmazott potenciálisan koordináló karboxilát oldalláncot.

Visszatérve az alapvető kérdésig: mi a célja a katalízisnek? Csökkenteni az aktiválási energiát és lehetőség szerint maximálni a teljesítményt. Ez utóbbi függ a mechanizmusától, az átmeneti állapotok élettartamától, spinállapotaitól – sámanok lennének, ha becsülni tudnánk egy tetszőleges komplex várható átalakulási gyakoriságát. Nézzük a másik célt: csökkenteni az aktiválási energiát.

Mi a teljes vízbontási folyamat kulcslépése? Az oxigén-oxigén kötés létrehozása.

Mi az azt megelőző legnagyobb energiataralmú állapot? A $[\text{CuO}]^{2+}$. Ha a ligandumunk nem redoxaktív, az első lépés a fémion oxidációja.

Hol avatkozhatunk be?

Adta magát a terv, hogy próbáljuk meg csökkenteni a $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{3+} + e^-$ átmenet formálpotenciálját a donorkörnyezet tudatos manipulálásával. A következő tézispontomban négy komplexet vonultatok fel annak demonstrálására, hogyan hat egy katalitikusan aktív komplex fémion donorkörnyezetének megváltozása a vízoxidációra.

A peptidek ligandumként való alkalmazásának terepszemléjén előkerült Bossu és Margerum cikke [112]. A magasabb rendű peptidek Cu(II)/(III) átmenetének normál hidrogénelektrodhoz viszonyított formálpotenciál értékei közül a triglicin ($E^0(\text{GGG}) = 0,92 \text{ V}$), a tetraglicin ($E^0(\text{G}_4) = 0,63 \text{ V}$) és a tetravalin ($E^0(\text{V}_4) = 0,51 \text{ V}$) komplexét emelném ki (lásd: [112] / 2197. oldal). Margerum 2 évvel később, Kirskey-vel írt közös cikkében az α -aminoizovajsav monomerből épített tripeptidre (Aib_3) meghatározott formálpotenciál érték $E^0(\text{Aib}_3) = 0,66 \text{ V}$ [184]. Pap és Szyrwiél közös cikke pedig átfogó jellemzést ad, ami még inkább megkönnyíti a tervezőmunkát [125]. A merített irodalmi anyagokból az vonható le, hogyha a glicinek metilénsoportja hidrogénjeit alkilcsoportokra cseréljük, várhatóan csökkenni fog a Cu(II)/(III) átmenet formálpotenciálja. A szubsztitúcióval az alkilcsoportoknak a hidrogénnél erősebb induktív effektusát használjuk ki egy elektrofil intermedier stabilitásának növelésére.

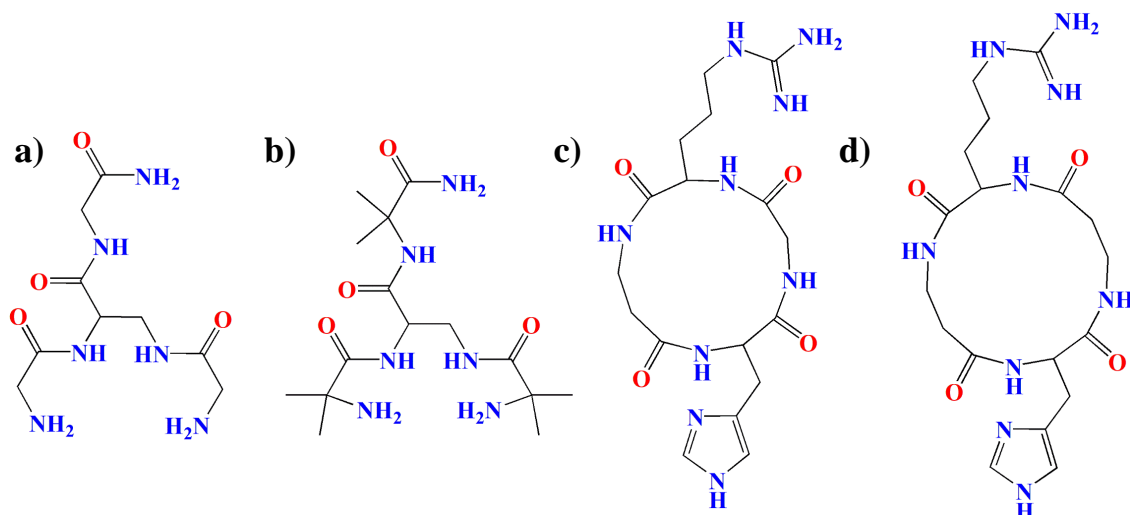
Ezen megfontolásból választottuk a referenciaként szolgáló Cu3G mellé a Cu3Aib első generációs DAP (1 : 1 ligandum-fém arány) komplexet (lásd: III.17.a) és b) ábrák), mely a háromfunkciós diaminopropionsavon 3 darab α -aminoizovajsavat tartalmaz, amidált C-terminálissal.

A $\{4\text{N}\}$ donorkörnyezetben a donorerősség növekedésével ($\text{NH}_2 < \text{N}_{\text{im}} < \text{N}^-$) csökken a Cu(II)/(III) átmenet várható formálpotenciálja (lásd: [125] / 2. táblázat), de a stabilitáshoz az is fontos kérdés: vajon mennyire hosszú a Cu(III) forma élettartama? Gondoljunk a PSII rendszerre, ahol 2,4 s volt a gerjesztett állapot élettartama a teljes, négyelektronos folyamatra vetítve (I.4. rész).



Margerum és Rybka a Cu(III)-triglicilglicin komplexről megállapította, hogy semleges közegben mérsékeltén stabil, ami 25 °C-on 5,5 óra felezési idővel rendelkezik [185]. A ciklo-(β -alanilglicil- β -alanilglicil) makrociklusos peptid rézkomplexének fele 5,7 hét (!) alatt bomlik el, s noha fényérzékenynek bizonyult, sötétben tárolva 24 óra alatt alig 2%-nyi bomlást szenved a komplex 0,1 mol/l nátrium-hidroxidot tartalmazó vizes oldata [186]. A hab a tortán, hogy a Cu(II)/(III) formálpotenciálja 0,48 V (vs. NHE), ami 150 mV-tal alacsonyabb a tetraglicint tartalmazó komplexéhez képest. Adta magát tehát, hogy ligandumként próbáljunk ki makrociklusos peptideket is vízoxidációs katalízisben. Így lett Tézispontom másik két szereplője makrociklusos rézkomplex. Egyik az *N*-(3-{9-[(1*H*-imidazol-4-il)metil]-2,5,8,11-tetraoxo-1,4,7,10-tetraazaciklotetradekán-3-il}propil)guanidin, avagy rövidítve – mivel 13 tagú ciklusról van szó – **C13**, a másik az *N*-(3-{9-[(1*H*-imidazol-4-il)metil]-3,7,10,14-tetraoxo-1,4,8,11-tetraazaciklotetradekán-2-il}propil)guanidin, avagy rövidítve – mivel 14 tagú ciklus – **C14**.

A III.17. ábrán látható egyedi fejlesztésű ligandumok előállítására meglehetősen idő-, felszerelés- és anyagigényes, egy lengyel-magyar együttműködés révén 2–3 mg mennyiségben volt elérhető, mely korlátozta az elvégezhető kísérletek számát.

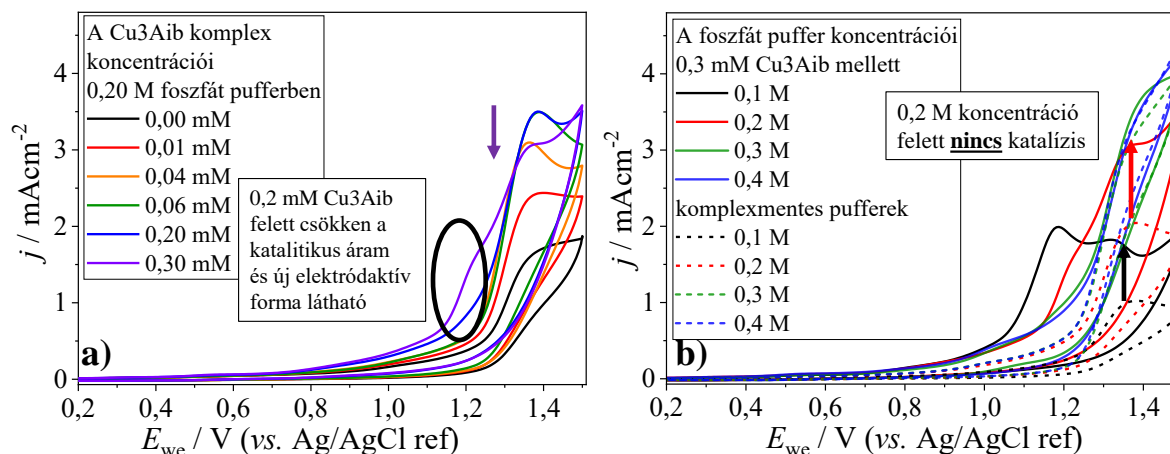


III.17. ábra. A Cu(II)/(III) átmenet csökkentése és a túlfeszültség kapcsolatának vizsgálatához használt 4 ligandum: **a)** 3G; **b)** 3Aib; **c)** C13; **d)** C14

A katalitikus vízoxidáció vizsgálata szempontjából a magasabb pH a kedvezőbb mind a négy komplex esetén, azonban a makrociklusos Cu(III)-komplexek élettartama szempontjából a közel semleges kémhatású közeg kedvezőbb.

Elsődleges feladat, hogy a foszfát Cu₂GD-nél felfedezett inhibíciós hatását ellenőriznünk kellett a Cu₃G és Cu₃Aib esetén is. A Cu₃G komplex foszfát pufferbeli vizsgálata minden szempontból akadálymentes, a VII.14. ábra a komplexkoncentráció-függésről a Függelékben megtekinthető, kb. 1,1 V-on tetőzik a katalitikus áram 0,2 mol/l pufferoldatban, 11-es pH-n.

A Cu3Aib komplex esetén viszont megjelenik a foszfátion inhibíciós effektusa. A III.18. ábrá-pár potenciáblakára tekintve szembeötlő, hogy a Cu3G-hez képest magasabb túlfeszültség (1,3–1,4 V) szükséges a katalízishez. A III.18. **a**) ábrán látható, hogy a katalitikus áram kb. 0,1 mmol/l komplexkoncentráció felett csökkenni kezd és ezzel párhuzamosan egy elektroaktív speciesz jelenik meg kb. 1,2 V-on. A III.18. **b**) ábra bemutatja, hogy a puffer koncentrációjának – katalízis szempontjából – szintén van egy szélső, optimális értéke.

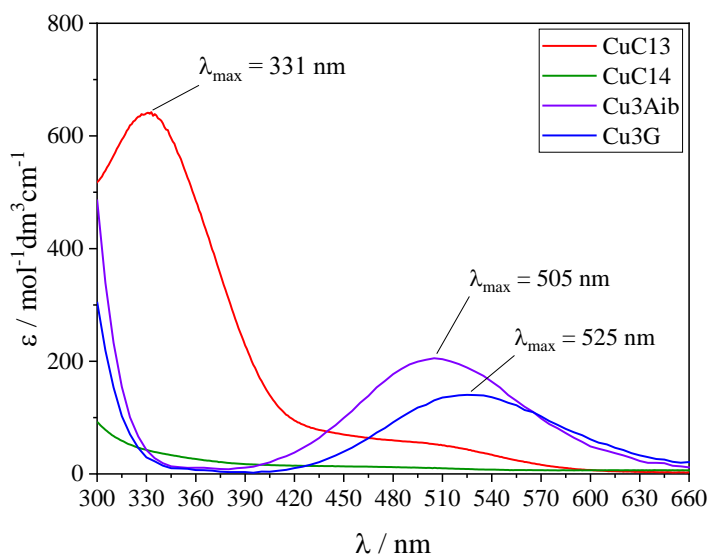


III.18. ábra. A Cu3Aib-foszfát rendszer **a**) komplexkoncentráció **b**) pufferkoncentráció függése 25 mV/s pásztázási sebességű ciklikus voltammogramjai, pH \approx 11, GC elektródon

Mivel a foszfátkoordináció és inhibíció jelensége módosíthatja a négy vizsgálandó Cu-peptid reaktivitási sorrendjét, emiatt volt szükség más puffer használatára a további kísérletekhez.

A négy komplex összehasonlítására alkalmas közegnek a 0,1 mol/l koncentrációjú és a $8 < \text{pH} < 10$ tartományon maximális pufferkapacitású nátrium-borát/bórsav rendszert választottuk (VII.1. ábra). Előnye, hogy a hozzávetőlegesen 9-es pH-jú oldatban legalább 2 amid-nitrogén deprotonált formában van a DAP kapcsolóegységet tartalmazó komplexek esetén [118].

Adott tehát négy komplex.

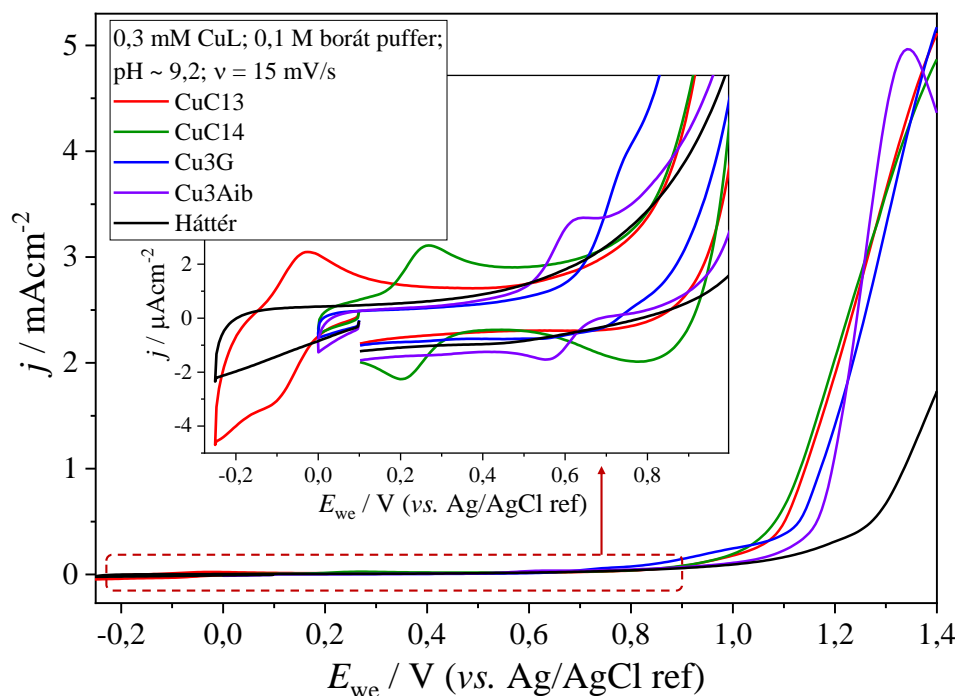


III.19. ábra. A CuC13, CuC14, Cu3Aib és Cu3G komplex moláris abszorbanciái 0,1 M borát pufferben, pH \approx 9

A III.19. ábra spektrumai közül a Cu3G és Cu3Aib komplexek d-d átmenetei nagyobb energiájúak, mint azt a pH szerinti donorkörnyezet alapján várnánk, de ez a Cu3G esetén a boráttól független, mert puffermentes közegben is ez mérhető [118]. Felmerülhet, hogy a Cu3Aib d-d átmenete maximumának a Cu3G-hez képesti hipszokróm eltolódása 4 ekvatoriális donoratom esetén 3 amid-nitrogén koordinációját kívánna meg. Azonban az oldategyensúlyi számítások homológiát mutattak a Cu3G és Cu3Aib komplex között, amiből arra a következtetésre jutottunk, hogy 9-es pH-n ez a hipszokróm eltolódás a metilcsoportok erősebb elektronküldő hatásának következménye, azonos donorkörnyezet mellett.



A III.20. ábra kinagyított tartománya egyértelműen mutatja, hogy a Cu(II)/(III) átmenetek valóban hangolhatóak. Olyannyira, hogy a CuC13 komplex oldatának sárga színét a levegő jelenlétében spontán Cu(III)-má történő oxidációnak köszönheti. Miközben a reverzibilis átmenetek formálpotenciálja által lefedett tartomány közel 800 mV, a {0,0V;1,4V} tartományon mérhető maximális áramerősség 10%-a elérésének potenciáljaként definiált küszöbfeszültség értékek mindössze 80 mV tartományt fednek le, lásd: a III.1. táblázatot.



III.20. ábra. A négy, 0,3 mM koncentrációjú választott komplex 15 mV/s pásztázási sebességű ciklikus voltammogramja (a külső ábrán csak az anódos ág feltüntetésével) 0,1 mol/l borát pufferben, pH \approx 9,2, GC elektródon

III.1. táblázat. A CuC13, CuC14, Cu3Aib, Cu3G komplex első oxidációs átmenetei és a vízoxidációs katalízis küszöbpotenciál értékei a borát háttér is feltüntetve

Komplex	$E^\circ(\text{Cu(II)/(III)})$ vs. Ag/AgCl ref	$E_{\text{küszöb}} = E_{i=0,1 \cdot i_{\text{max}}}$
CuC13	$\approx -0,07$ V	$\approx 1,08$ V
CuC14	$\approx +0,28$ V	$\approx 1,10$ V
Cu3Aib	$\approx +0,59$ V	$\approx 1,16$ V
Cu3G	$\approx +0,71$ V	$\approx 1,13$ V
(borát puffer)		$\approx 1,30$ V



Amennyiben a második oxidációs lépés is proton csatolt elektrontranszfer, felmerült, hogy a katalízis küszöb feszültségének is jelentős eltérést kellene mutatnia, a Cu(II)/(III) átmenetekkel összhangban. Mivel a komplex bomlására illetve irreverzibilis felületi kirétegződésre a mérésekben semmi nem utalt, így valószínűsíthető, hogy a közel azonos küszöb feszültség létében a puffer meghatározó szerepet játszik.

A tetrahydroxoborát/bórsav rendszer kiemelt jellemzői:

- Az anion hidroxid donor, melyből a visszamaradó Lewis-sav oldott formában marad;
- Koncentrációfüggő ionösszetételek jellemzőek rá, ahogy azt a termodinamikai adatokból számolt, VII.1. ábrán is láthatjuk;
- A tetrahydroxoborát oxidációja peroxoborátokat eredményezhet az általunk alkalmazott pH-n [187];
- Képes a fémionhoz közvetlenül is koordinálni, amit számítások is alátámasztanak [96];
- Nem utolsó sorban a peroxoborát gyökképződés miatt potenciális ko-katalizátornak tekinthető [188].

Mindezek alapján indokoltnak tartottuk a kinetikus izotópeffektus (KIE) vizsgálatát. A katalitikus áram és a KIE érték között a III.1. egyenlet teremt összefüggést. A nehézvízben történő pH-korrekciót az irodalmi háttér ismeretében végeztük el [189].

$$\text{KIE} = \frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{D}_2\text{O}}} = \left(\frac{i_{\text{H}_2\text{O}}}{i_{\text{D}_2\text{O}}} \right)^2 \quad (\text{III.1})$$

A VII.15. ábrán (Függelékben) feltüntetett, vizes és nehézvizes közegben mért voltammogramok, valamint a III.1. egyenlet felhasználásával az izotópeffektusokra 2-5 közötti értékeket kapunk. Egy proton csatolt elektrontranszfer esetén ez azt jelenti, hogy a sebességhatározó lépésben, az oxigén-oxigén kötés létrejöttében az atom-proton transzfer kiemelt szerepet játszik [190].

A fentiekből következik, ha a tetrahydroxoborát ko-katalizátor, akkor:

$L^{z-}[\text{CuO}]^{2+} + \text{B}(\text{OH})_4^- \rightarrow L^{z-}[\text{Cu} \cdots \text{OOB}(\text{OH})_3] + \text{H}^+$ folyamatban peroxoborát intermedier képződik, ami nem egy elrugaskodott hipotézis és nem mi vagyunk az egyetlenek, akiknek eszébe jutott [188].

Ebben a részben betekintést nyújtottam a homogén katalitikus vízoxidáció világának általam is megismert kicsiny szeletébe. A fenti három tézis jól mutatja, hogy vannak korlátok, például, magasabb pH-n nátrium-foszfát oldatban a puffer anionjának inhibíciós effektusa ütötte fel a fejét, míg alacsonyabb pH-n szintén a puffer lett a korlátozó tényező: vagy a deprotonálódási lépést lassítva, vagy egy vélhető peroxointermediert hozva létre.

Az általam is megismert irodalomból egy összefoglaló cikk is készült [81], emellett statisztikailag is próbáltam értékelni a katalizátorok viselkedését. Hozzávetőlegesen 100 darab komplexet vettünk számításba. A foszfát pufferben, 7-12 pH tartományon, használt 34 komplex közül 30 homogén katalízist mutatott. Puffermentes közegben és karbonát pufferben sem a molekuláris (homogén), sem a heterogén mechanizmus nem domináns, azonban borát pufferben 12-ből 8 heterogén prekurzoraként viselkedett $7 < \text{pH} < 12,4$ tartományon.

A kérdés tehát: ha a homogén katalízisben egyes réz-peptid komplexeink hatékonyságát valamilyen inhibíciós effektus gátolja, más esetekben pedig a puffer anionja gyanítható a sebességhatározó lépés háttérében, lehetséges-e más szerkezetépítő stratégiával peptidekből is heterogén prekurzort előállítani borát pufferben, ha már az statisztikailag is valószínűbb?



III.2. Átmenet a makromechanizmusok között

III.2.1. Lineáris peptidek

Hogyan tovább? Célul tűztük ki, hogy csökkentjük a ligandum fogainak számát, illetve az N-terminális, a 2 amid-nitrogén mellé csak hard és flexibilis donorcsoportok (karboxilát) funkciókat hagyunk meg. Először nézzük miből építkezhetünk!

A peptidek előnye más ligandumokkal szemben, hogy rézkomplexeik tanulmányozása az 1950-es évekig nyúlik vissza [111]. Termodinamikai adataink vannak, de épp a 70 évnyi kutatás miatt ezeket óvatosan kellett kezelni. Nem állta ki az idő próbáját például, hogy Brunetti 1968-as egyensúlyi adataiból általunk számolt diglicil és triglicil rézkomplexek eloszlásai nem egyeztek a 35 évvel később, 2003-ban Plánkáné Szabó Terézia és munkatársai által közölt függvényekkel ([191] vs. [192]). A magyarázat utólag egyszerű: a mérési módszerek finomodása, az ESR spektroszkópia fejlődése a megfelelő szakmai profizmussal együtt lehetővé tette antiferromágnesesen csatolt dimerek és izomerek pontos meghatározását – melyeket a korábbi cikkekben paraméterillesztéssel becsültek.

Nézzük a számunkra értékes információkat, melyek kiállták az idő próbáját!

A réz-aminosav komplexek vizes oldatú vizsgálatai egyértelmű biszkomplexek képződését írják le ([193]), épp ezért például cisz és transz izomerek is képződhetnek, melyek között egyensúly állhat fenn [194]. Ugyanakkor mint azt korábban láthattuk, az eltérő cisz-transz izomeria eltérő mechanizmushoz is vezethet [110]. A réz-aminosav komplexek prekursor effektusát már 2016-ban leírták, melyből kiemelendő, hogy 1 : 4 arányú fém-ligandum koncentrációnál maximálódik az áram ([162] / Fig S3.). A ligandum mennyiségének növelése a vízoxidáció túlfeszültségét is emeli, ezzel keresztező ciklikus voltammetriás hiszterézisgörbéket eredményez, ami a potenciálablak kiszélesedésére utal.

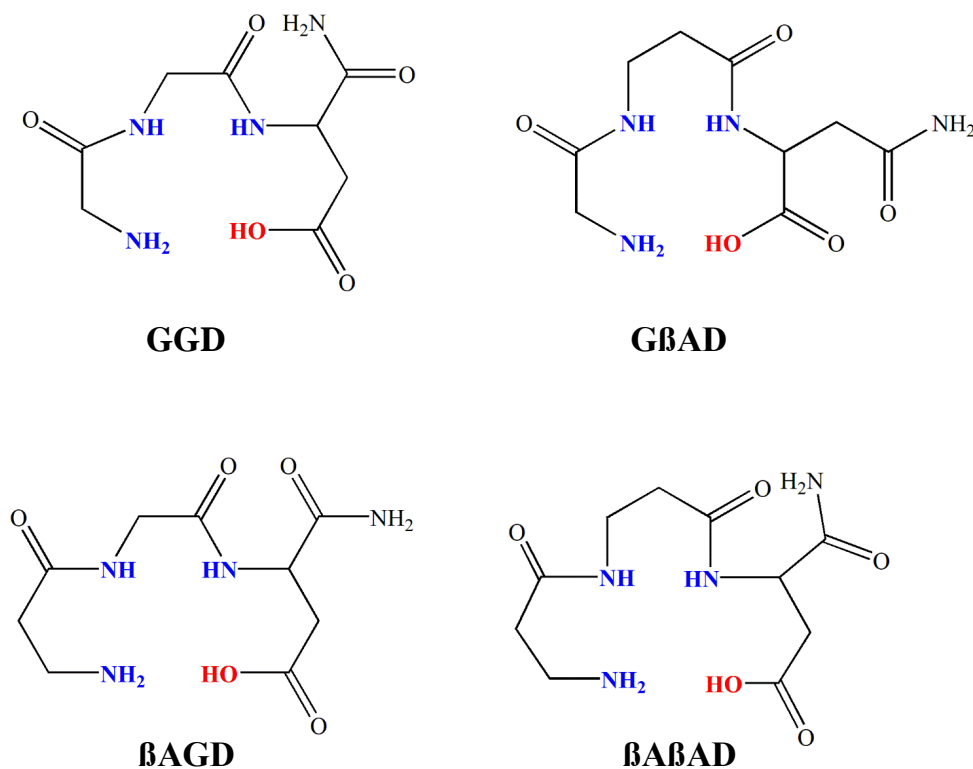
Ezen ismeretek fényében elképzelhető, hogy termodinamikai gátlás okozza (pl. intermolekuláris hidrogénkötésekkel stabilizálódó inaktív akvakoordinált izomer vagy az alifás diamino-rézkomplexek esetén tapasztalt triszkomplexek képződése [100]), de bizonyos, hogy legalább három paraméter (pH, puffer és a fém-ligandum arány) is befolyásolja a meghatározó egyensúlyi forma tulajdonságait. A komplex stabilitásához, vagyis az egyszerű hidrolízis hatásának eliminálásához szükség van amid-nitrogén koordinálására, amihez tagszámot kell növelni.

A dipeptidek bemutatásától – annak ellenére, hogy próbamérések történtek – azon egyszerű okból tekintünk el, hogy az eredmények kiértékelése nehézségekbe ütközött. ESR-csendes dimerizációra hajlamosak, azaz μ -hidroxohidas dimert képezhetnek lúgos közegben, ami – ahogy azt a II. Tézispontnál is láthattuk – kihatással van mind a makromechanizmusra, a túlfeszültségre, mind pedig az átalakulási gyakoriságra [115], [192].

A Cu(II)/(III) átmenet formálpotenciáljának csökkentése kapcsán említett Bossu cikkéből termodinamikai adatokat is nyerhetünk és kvalitatív alaprajzot az egyensúlyi eloszlásokról [112]. A cikk 17 tripeptidet vonultat fel, melyek 8-as pH felett biztosan 2 deprotonált amid-nitrogént tartalmaznak. A C-terminális amidálásával valamelyest növekszik a 2 amid-nitrogén deprotonálásához szükséges pH, de nem nagyságrendileg. Figyelemfelkeltő, hogy a d-d átmenetek abszorbanciamaximuma meglehetősen szűk hullámhossztartományba esik. 9 tripeptid spektruma alapján a maximális elnyeléshez tartozó hullámhossz középértéke 547 nm, és 95%-os megbízhatósági szinten minden komplexé a ± 4 nm intervallumon belül található.



Bemutatok 4 réz-tripeptid komplexet. Mindegyik ligandum (III.21. ábra) C-terminális vége amidált, a felhasznált peptidek az I. Tézispontban ismertetett, elágazó láncú 2GD ligandummal azonos módon állítható elő: glicin (G), β -alanin (β A) és aszparaginsav (D) aminosavegységekből.



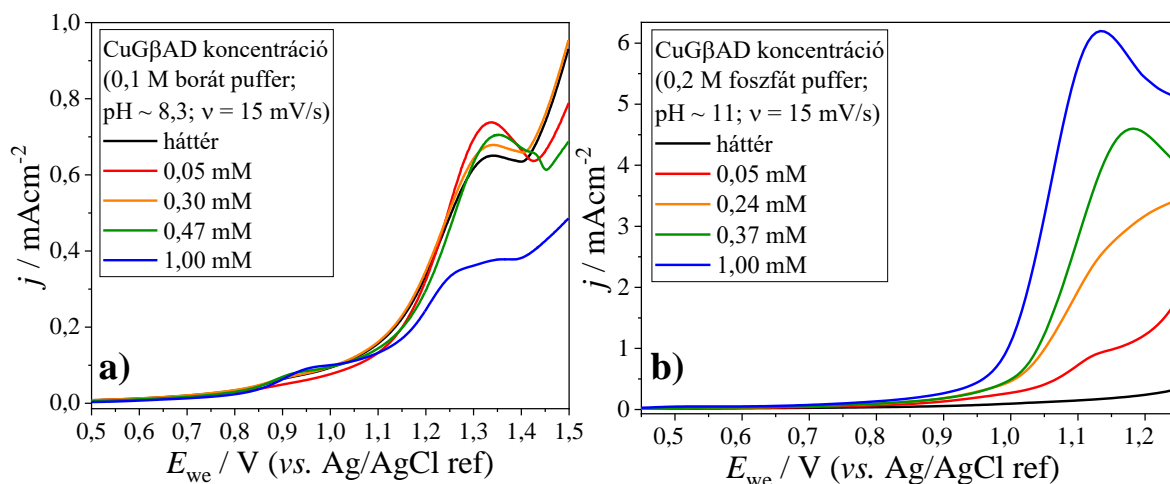
III.21. ábra. A rézkomplexekhez használt, amidált C-terminálisú tripeptid ligandumok

Az elsődleges vizsgálatok arra mutattak rá, hogy egyedül a CuGBAD alkalmas alaposabb vizsgálatok elvégzésére. A CuGGD és a CuBAGD esetében felmerült az izomertisztaság pH-függése, ami azon dimerizáció lehetőségét vetette fel, amiről korábban a Cu_2GD -nél tárgyaltam (I. Tézis, a III.5. ábra). Noha ez a jelenség CuGBAD és a $\text{CuB}\beta\text{A}\beta\text{AD}$ komplexeknél sem látható, az utóbbi komplex termodinamikai instabilitása nem teszi lehetővé annak megbízható vizsgálatát.

A fentiek alapján kizárólag a CuGBAD komplexszel végzett mélyrehatóbb vizsgálatokat mutatom be.

A pufferkoncentráció-függést vizsgáló ciklikus voltammetriás mérések anódos ágai láthatóak a III.22. ábrán, 8,25-ös pH-jú nátrium-borát (III.22. **a**) ábra) és 11-es pH-jú nátrium-foszfát pufferben (III.22. **b**) ábra). Foszfát pufferben a komplex koncentrációjának növekedésével az áramerősség is növekszik és jelentős (1 mM CuGBAD esetén a háttérhez képest negyvenszeres) Faraday áram jelentkezik. Meglepő módon azonban 8,25-ös pH-n, borát pufferben nem tapasztalható semmilyen katalitikus aktivitás, 1 mM koncentráció alatt minden voltammogram közel azonos, a legtöményebb oldatban inhibíciós effektus is megfigyelhető.

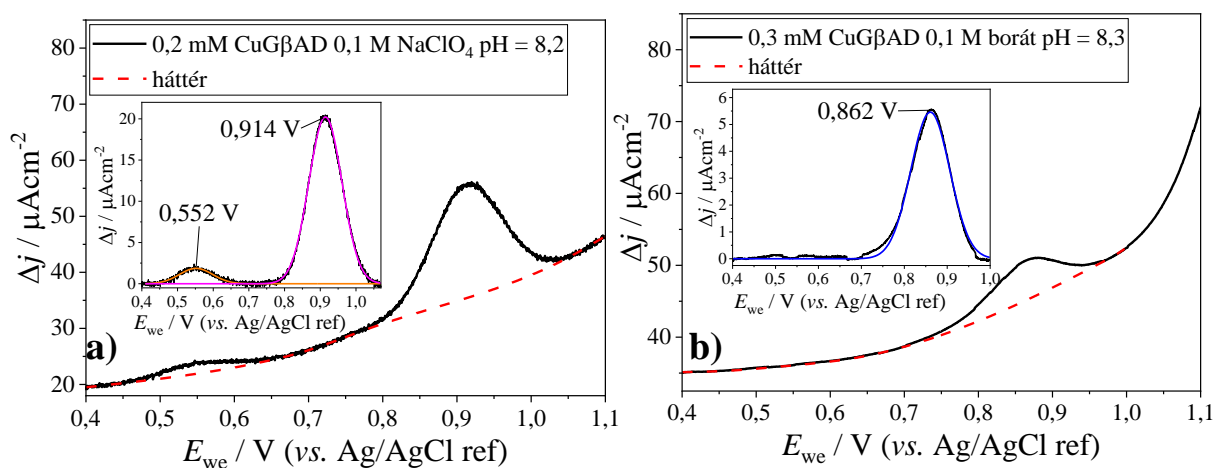
A pH 8,25-ről 9,2-re növelésekor (a VII.1. ábra adatai alapján) 0,1 mol/l borát koncentrációnál domináns trimer forma részaránya kb. 5%-kal csökken, ebből levonható, hogy nem ez az oligomer határozza meg, hogy a komplex katalizál-e vagy sem. A tetrahidroxoborát anion viszont 4,2-szeresére nő. Mindezek figyelembevételével a CuGBAD komplex borát pufferben mutatott katalitikus aktivitásában kiemelt szerep jut a B(OH)_4^- Lewis bázis ionformának (protonakceptor, axiális pozícióban koordináló ligandum vagy mint nukleofil ágens).



III.22. ábra. A voltammogramok CuGβAD koncentrációjától való függése **a)** 8,25-ös pH-jú, 0,1 mol/l borát **b)** 11-es pH-jú, 0,2 mol/l foszfát pufferben, 15 mV/s pásztázási sebesség mellett, GC elektródon (Megjegyzés: a két ábra két különböző pufferben, nagyon eltérő pH-n készült, így a skála – a reprezentatív bemutatás miatt – szándékosan nem azonos)

Mivel az axiális helyzetű ligandumok távolabb helyezkednek el a fémcentrumtól, így a látható hullámhossztartományon való elnyelésre – a mérés hibahatárán belül – nincsenek hatással. Azonban kialakulása bizonyítható, amint azt a teljesség igénye nélkül a III.23. ábra is mutatja. A két SW voltammogramon látható, hogy közel azonos pH-értéken, borát pufferben a Cu(II)/(III) redox átmenethez tartozó áramcsúcs más potenciálon jelenik meg, mint a kizárólag NaClO₄ vezetősót tartalmazó oldatban. Ebből arra következtethetünk, hogy a puffer anionja relatíve alacsony B(OH)₄⁻ mellett nemcsak koordinál, de domináns formaként borátot tartalmaz az elektroaktív speciesz a kiindulási oldatban.

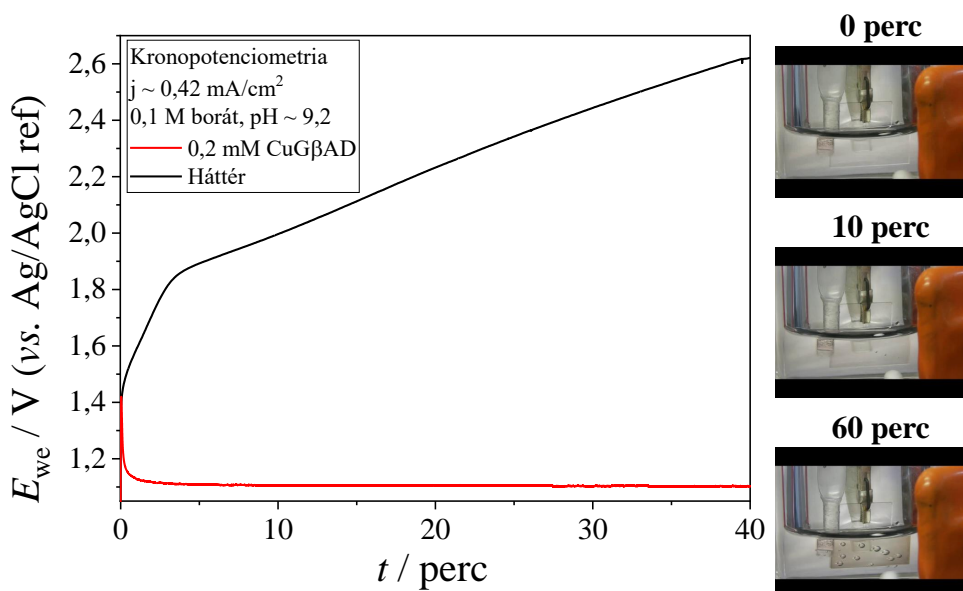
Ez előrevetíti, hogy miért is kell majd a IV. tézispont témáját adó, későbbi komplex esetében alapos körütekintéssel eljárunk a kiindulási formákat illetően.



III.23. ábra. CuGβAD komplex SW voltammogramjain meghatározott csúcsok felbontása 8,2–8,3 pH-n **a)** 0,1 mol/l NaClO₄ és **b)** 0,1 mol/l borát pufferben, GC elektródon

A CuGβAD komplex hosszútávú stabilitásának ellenőrzése és a vízoxidáció katalizálásának vizsgálata következett, ami egy általunk korábban nem tapasztalt jelenség megfigyeléséhez vezetett.

A III.24. ábrán a $\text{CuG}\beta\text{AD}$ komplexszel, borát pufferben végzett kronopotenciometriás voltammogramját és az elektrolízis közben készült felvételeket láthatunk. Sötétbarna filmréteg képződik, melyen (FOXY szenzorral bizonyított) oxigénbuborékok jelennek meg. A komplexükből egy kezdeti szakaszt követően katalitikusan aktív depositum alakul ki az anódon. A jelenség hasonlít az irodalomban feljegyzett *in situ* képződő katalizátorokra (I.5.5.2. alfejezet).



III.24. ábra. Kronopotenciometriás elektrolízis $0,42 \text{ mA/cm}^2$ áramsűrűség mellett, $0,2 \text{ mmol/l}$ $\text{CuG}\beta\text{AD}$ komplexet tartalmazó, $9,2$ -es pH-jú, $0,1 \text{ mol/l}$ borát pufferben, ITO anódon

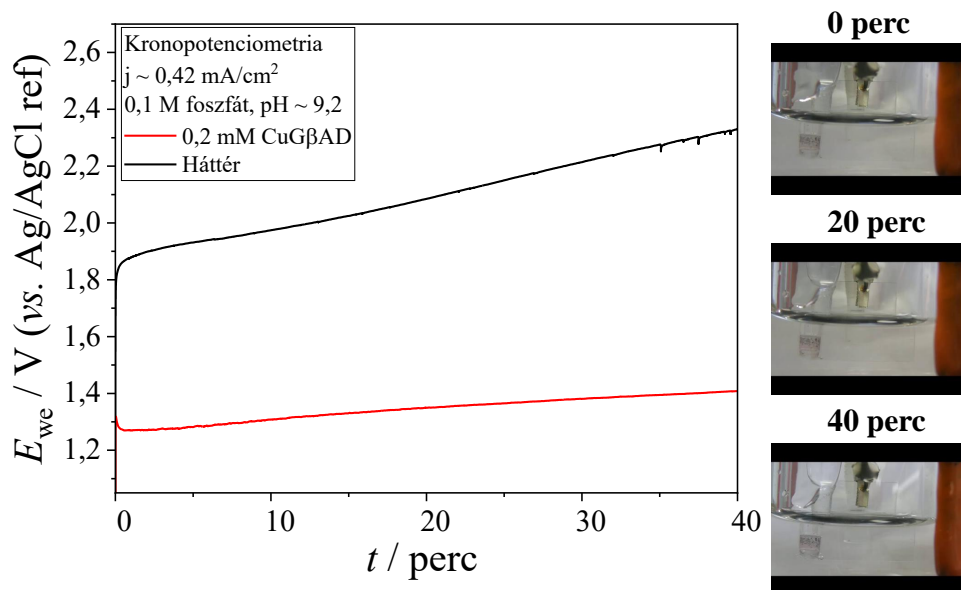
A ciklikus voltammetriás mérések rámutattak, hogy a B(OH)_4^- ionformának döntő szerepe van abban, hogy látható-e katalízis vagy sem. Csak protonakceptor vagy több annál? Ha protontranszfer-gátlás vezet depozícióhoz, foszfát pufferben hasonló körülmények (pH, ionerősség) mellett is látnunk kell a jelenséget! De nem történik meg, ahogy azt a III.25. ábra is mutatja.

Foszfát pufferben is történik vízoxidációs katalízis, azonban prekurzióra utaló jel nincs. A III.25. ábrán látható mérés egyértelműen tisztázza, hogy nem egy egyszerű proton akceptor szerepet játszik a B(OH)_4^- , hanem annál sokkal fontosabbat. Egy korábbi cikkben a koordináló tetrahydroxoborát anionnal DFT számításokat is végeztek 7 -es pH-n, ugyanakkor nem vezetett depositum kialakulásához [96]. Itt érdemes megjegyezni, hogy a cikkben közölt körülmények mellett a B(OH)_4^- részaránya $0,6\%$, ami $0,45 \text{ mol/l}$ teljes pufferkoncentráció mellett ($2,7 \text{ mM B(OH)}_4^-$) tizede az általunk alkalmazott körülmények között jelenlévő mennyiségnek ($26,7 \text{ mM B(OH)}_4^-$), valamint az oldat ionerőssége a cikkbeli szulfáttartalom miatt óriási, kb. $1,3 \text{ mol/l}$. A B(OH)_4^- koncentrációit a VII.1. ábra alapján számoltam.

A bemutatott eredményeket figyelembe véve feltételezhető, hogy a depozícióhoz vezető folyamatban a B(OH)_4^- szerepe a nukleofil addíciós lépésben, az O-O kötés kialakulásakor nyilvánul meg.

Az irodalmat tekintve borát pufferben a prekurzor komplexek közös jellemzője, hogy az alábbiak közül legalább az egyik igaz rájuk:

- 6 -os koordináció esetén kvázi sík ekvatoriális terükben 4 -nél kevesebb donorcsoporttal koordinál makromolekuláris ligandum;
- 6 -nál kisebb az összes donorcsoport száma (torzult trigonális bipiramis szerkezetek);



III.25. ábra. Kronopotenciometriás elektrolízis $0,42 \text{ mA/cm}^2$ áramsűrűséggel, $0,2 \text{ mM CuG}\beta\text{AD}$ koncentráció mellett, $0,1 \text{ M}$ foszfát pufferben, $9,1$ -es pH-n, ITO elektródon

- a Pearson-féle besorolás alapján hard (alkilamin, alkoxi, karboxilát, hidroxid) donorcsoportból 1-nél több koordinál a fémionhoz.

Felismertük, hogy négy, eltérő kelátagszámú koordinációs ciklust létrehozó tripeptid rézkomplexe borát pufferben prekurzorként viselkedik. Ugyanakkor, ha a III. Tézispontban ismertett Cu_3Aib is ugyancsak 2 hard donorcsoporttal és 2 deprotonált amid-nitrogénnel koordinál, akkor az miért nem mutatott prekurzív viselkedést borát pufferben? Erre az intermedierekben, a nukleofil addícióig vezető szerkezetváltozás adhat magyarázatot. A Cu_3Aib esetében egy koordinált vízmolekula deprotonálásával valószínűleg nem változik meg a $\{4\text{N}\}$ ekvatoriális tér. A lineáris tripeptidek sokkal rugalmasabbak és a hidroxidion képes lehet kiszorítani a karboxilát oxigénjét az ekvatoriális térből, ahogy az a triglicin esetében is megtörténik az infravörös elnyelési spektrumelemzés alapján [195].

A depozitum XPS vizsgálata arra utalt, hogy redukált rézformákat is tartalmaz (VII.16. ábra, Függelék) és ez megegyezhet az I.5.5.2. alfejezetben leírt heterogén prekurzorok által létrehozott bevonatokkal. A depozitumokról SEM felvétel ekkor még nem állt rendelkezésre, de a IV. Tézispontomban ki fogok rá térni.

Foglaljuk össze a lineáris peptidekkel kapcsolatban tapasztalt jelenségeket!

A tripeptidek rézkomplexeinek vizsgálatával rájöttünk, hogy a makromechanizmusuk függ az alkalmazott puffertől ÉS a pH-tól is: $\text{pH} = 11 (\pm 1)$, foszfát pufferben HOMOGEN, míg $\text{pH} = 9,2 (\pm 1)$ borát pufferben HETEROGEN úton történik a vízoxidációs katalízis.



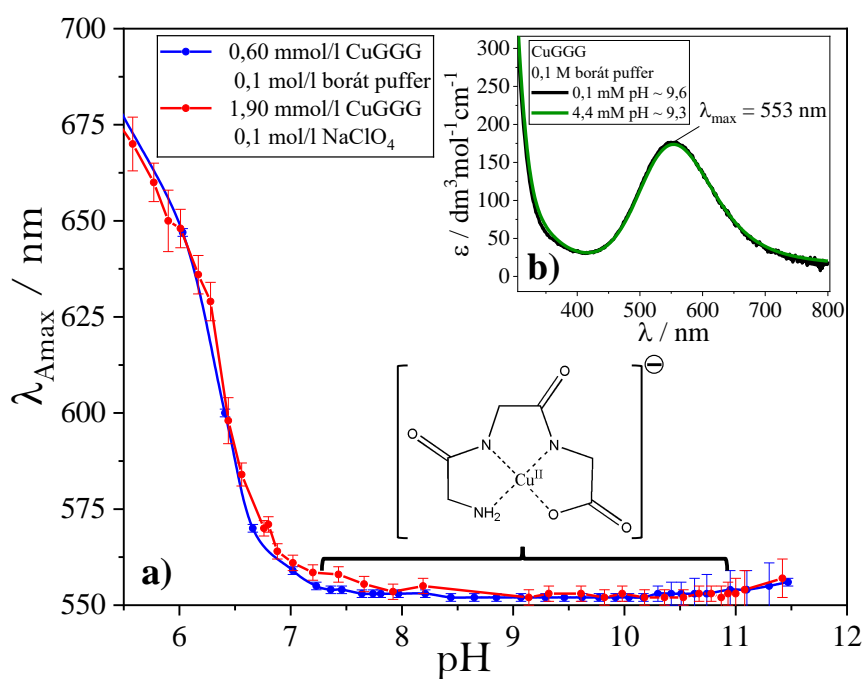
III.3. Negyedik tézis - A réz-diglicilglicin heterogén katalizátor prekursor

A III.2.1. fejezetben közölt kutatási eredmények meghozták azt a felismerést, hogy a lineáris tripeptidek makromechanismusa függ az alkalmazott puffertől és a pH-tól is. Amint azt írtam: „a lineáris tripeptidek sokkal rugalmasabbak és a hidroxidion képes lehet kiszorítani a karboxilát oxigénjét az ekvatoriális térből, ahogy az a triglicin esetében is megtörténik az infravörös elnyelési spektrumelemzés alapján [195]”. Ha tehát az amidált C-terminálissal rendelkező tripeptidek makromechanismusára az amidálás nincs hatással, ugyanezen jelenséget tapasztalhatjuk az idézett réz-diglicilglicin (CuGGG) komplex esetében is.

A CuGGG kutatás alanyául való választása több szempontból is előnyös a számunkra. Három darab 5-tagú kelátciklust képez, tehát nagy valószínűséggel (lásd: I.3. táblázat) minden korábban vizsgált komplexnél (CuGGD, Cu β AD, Cu β AGD, Cu β ACu β AD) stabilabb, így töményebb oldatok is készíthetők magasabb pH-n – továbbá kereskedelmi forgalomból beszerezhető, így az alapanyag is tetszőleges mennyiségben rendelkezésre áll. A CuGGG komplex létrehozása minden esetben *in situ* történt lúgos ligandumoldathoz adott réz-perklorát törzsoldattal, a ligandum 10%-os feleslegéig.

III.3.1. Koordinációs szférák és Pourbaix diagramok

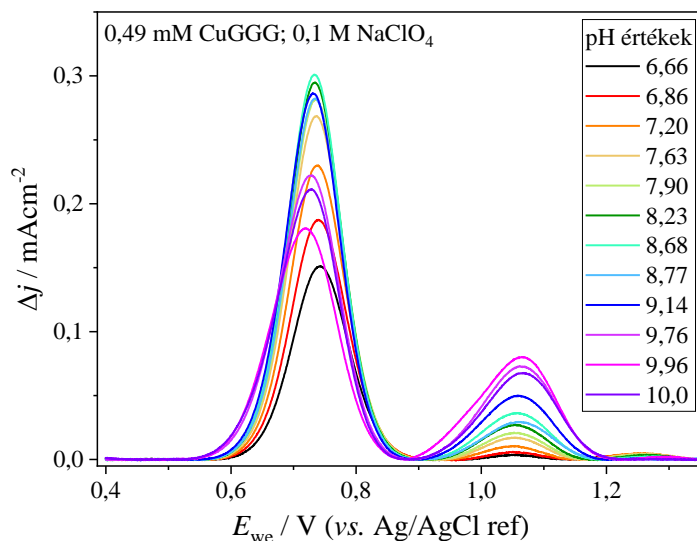
A komplex karakterizálásának első lépése a III.26. ábrán látható spektrofotometriás vizsgálat volt, hogy megtudjuk, milyen pH-tartományon és mennyire stabil az elnyelési spektrum, jelentékeny hatással bír-e az alkalmazandó puffer illetve sókoncentráció. A III.26. **b)** ábra görbéi szélsőségesek, hogy láttassa, az abszorptivitás invariáns a komplex koncentrációjára és a maximum elnyelés hullámhosszát nem módosítja sem a só, sem a pufferkoncentráció. Megállapítható, hogy a rézcentrum körül az irodalomból is ismert {3N,O} ekvatoriális koordinációs környezet alakul ki [112], [185], [186], [192], [195].



III.26. ábra. **a)** A CuGGG komplex pH-fotometriás titrálása nátrium-borát és nátrium-perklorát rendszerben; **b)** moláris abszorbancia 0,1 mM és 4,4 mM komplexet tartalmazó pufferoldatban



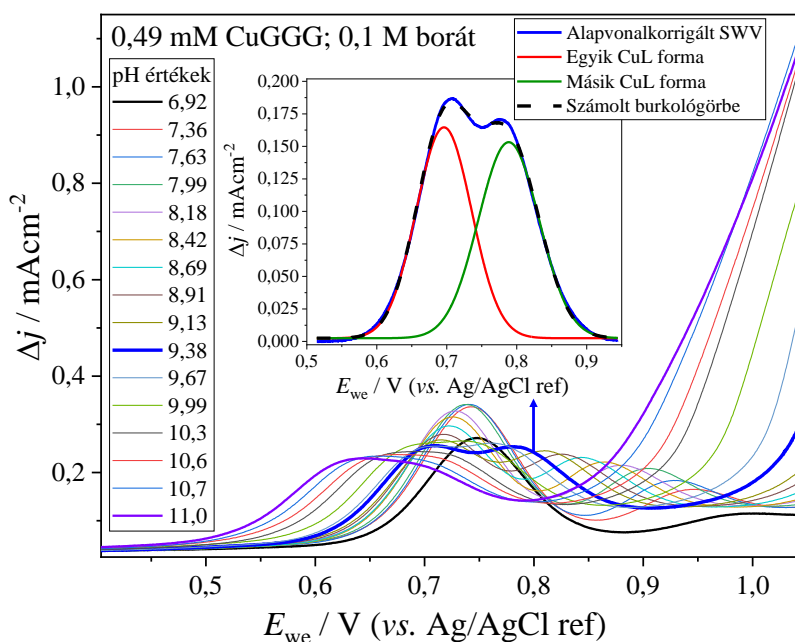
Az elektronátmenetek formálpotenciáljának meghatározásához és a Pourbaix diagramok felállításához négyszög hullám voltammetriát használtunk. Először a III.27. ábrán látható, kizárólag NaClO_4 vezetőst tartalmazó CuGGG oldat pH-metriás titrálását végeztük el.



III.27. ábra. A 0,49 mmol/l CuGGG komplex pH-függő, alapvonal-korrigált SW voltammogramjai 0,1 mol/l NaClO_4 -ot tartalmazó oldatban (SWV paraméterek: potenciállépcső 0,5 mV; pulzusfrekvencia: 50 Hz; pulzusmagasság: 28 mV)

A III.27. ábrán két, jól kivehető oxidációs átmenet látható, a csúcsok maximumához tartozó elektródpotenciál értékek nem mutatnak szignifikáns pH-függést (ezt később a Pourbaix diagramon feltüntetett megbízhatósági tartományok is reprezentálják).

A borát pufferben mért voltammogramokat a III.28. ábra mutatja, melyben egy példán keresztül mutatom be, hogyan történt a csúcsok felbontása.

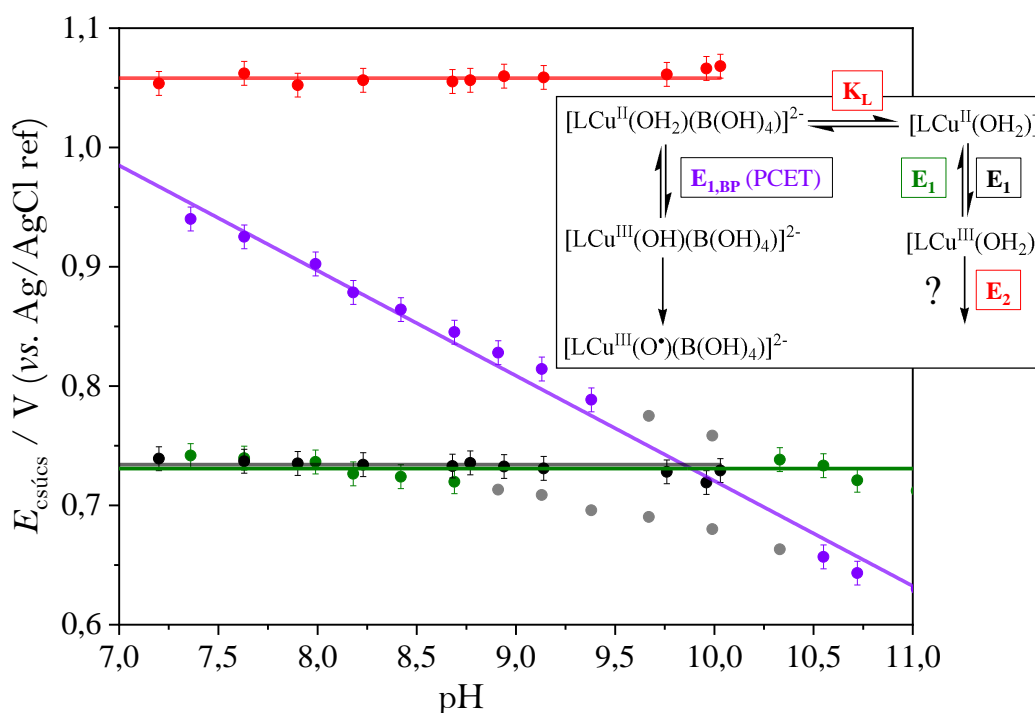


III.28. ábra. A 0,49 mmol/l CuGGG komplex pH-függő, alapvonal-korrigált SW voltammogramjai és azok csúcsainak felbontása 0,1 mol/l borát pufferes közegben (SWV paraméterek: potenciállépcső 0,5 mV; pulzusfrekvencia: 50 Hz; pulzusmagasság: 28 mV)



Mellékelt bizonyítékul szolgál a VII.17. ábra (Függelék), hogy a 7–9,4 pH-tartományon a csúcsterület-pH összefüggés és a koncentrációeloszlás alapján egyértelműen a $B(OH)_4^-$ ion koordinál. Tehát a két, termodinamikailag stabil forma: az akva, illetve a tetrahydroxoborát ligandumot tartalmazó CuGGG komplex jelenléte minden bizonyossággal igazolható a kiindulási oldatban.

A III.29. ábrán elkészített Pourbaix diagramok a $B(OH)_4^-$ koordinációjának figyelembevételével készültek. A folyamat egyensúlyi, tehát azokon a pH-kon, ahol a csúcsok átfednek, a maximumhelyeket már több egyensúlyi forma keveredése adja. A Pourbaix diagramok csak vetületek, így az egyensúly létehez fontos ismeret, hogy az oxidációs átmenetek borát pufferes közegben egyenként kisebb teljesítménnyel (csúcintegrál) rendelkeznek, aminek szemléltetésére a felületdiagramok alkalmasak (perklorátban vörös hegylanc helyett borátban sárga és zöld vonulatok). Ez szemlélteti, hogy inert anion esetén egy domináns forma hogyan oszlik meg borát jelenlétében két különböző alakban. A Pourbaix diagramokhoz rendelt elektronátmeneteket tartalmazó címke a perklorát vezetőső használata mellett látott második átmenetet (piros jelölés) nem tartalmazza, mert nem tudjuk, hogy további katalitikus lépés vagy dekomplexálódás zajlik-e le. A puffer és komplexkoncentráció-függés közös paraméterterében való vizsgálatához az ionerősséget és a pH-t állandó értéken kellett tartani.



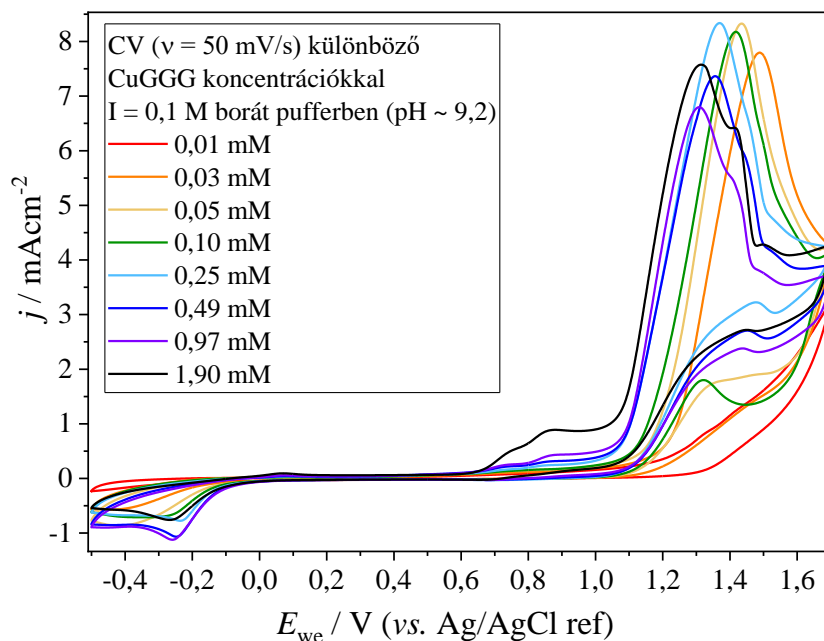
III.29. ábra. A III.27. és a III.28. ábra alapján készült Pourbaix diagramok és a elektronátmenetek

A pH-fotometriás titrálás és a Pourbaix diagramok összevetésével még egy megállapítás tehető: a spektrális invariancia (III.26. ábra), avagy az ekvatoriális donorkörnyezet stabilitása a $B(OH)_4^-$ axiális irányú koordinációjára utal.



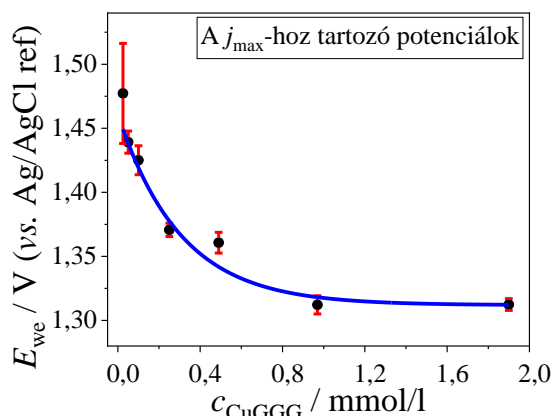
III.3.2. Koncentrációfüggések és elektrolízis 9,1–9,2-es pH-n

A 9,2-es pH-jú, maximális pufferkapacitású nátrium-borát elektrolit használata alkalmas a részletes mérésekhez, főképp azért, mert a korábban tárgyalt, más lineáris peptideknél megismert depozíciós jelenséget is ilyen körülmények között vizsgáltuk. A 0,1 mol/l ionerősség beállításához az inertnek bizonyult NaClO_4 -ot használtuk. A III.30. ábrán bemutatott, 0,01 mmol/l-től 1,90 mmol/l koncentrációig felvett ciklikus voltammetriás görbéken a katalitikus hozzájárulás ellenére a maximális áramerősség nem változott 0,025 mmol/l komplexkoncentráció felett. Ugyanakkor a csúcsáramok helye észrevehetően változott.



III.30. ábra. A CuGGG komplex CV-i, $\nu = 50 \text{ mV/s}$; pH = 9,2; 0,1 mol/l ionerősségű borát pufferben, GCE

A III.30. ábrán feltűnik egy másik érdekes jelenség, hogy a maximális áram elérését követően éles letörés tapasztalható. Ez a jelenségnek valamilyen kapcsolatban állhat a depozícióval, mert sem homogén katalízis, sem inert csapadékképzés nem okoz ilyen effektust.



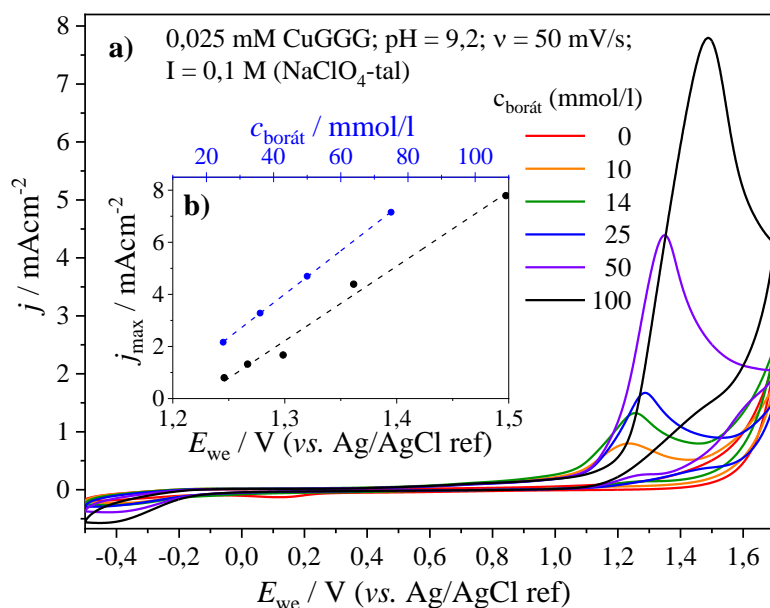
III.31. ábra. A III.30. ábra alapján a csúcsáramok potenciálértéke a komplexkoncentráció függvényében

Azt, hogy a komplexkoncentráció nem az elérhető katalitikus áramsűrűséggel arányos, hanem a potenciállal, mutatja be közelebbről a III.31. ábra a maximális katalitikus áramhoz tartozó potenciál aszimptotikus csökkenésén keresztül. Ez nem a homogén katalitikus viselkedés sajátja, ami összefüggésben állhat a mindenkori koncentrációtól függő depozitum mennyiségének képződésével és annak heterogén aktív szerepével.

Mivel a borát komplexképzés révén is részt vesz a katalízisben, így két, szélsőséges komplexkoncentráció mellett vizsgáltunk pufferfüggést.



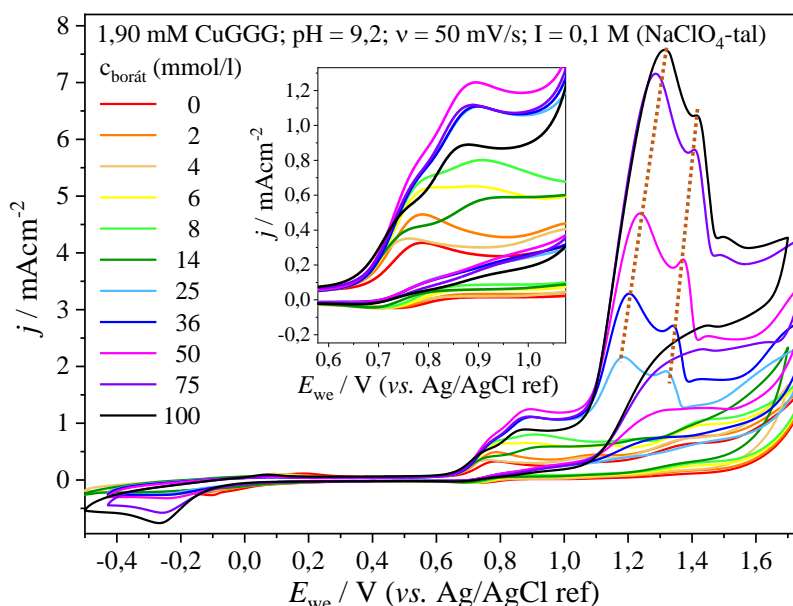
A III.32. ábrán a 0,025 mmol/l CuGGG koncentrációjú oldat borátfüggését elemezzük.



III.32. ábra. A NaClO₄-tal 0,1 mol/l-ra állított ionerősségű, 0,025 mmol/l CuGGG komplexet tartalmazó minták **a)** 50 mV/s pásztázási sebességű CV-i borátfüggése, pH = 9,2 **b)** ugyanezen adatsor katalitikus maximumai és a hozzájuk tartozó potenciálok

A III.32. **a)** ábrán egyik egyensúlyi forma első oxidációs átmenetét sem látjuk az alacsony komplexkoncentráció miatt, ugyanakkor az áramsűrűség és a küszöbfeszültség is növekszik a pufferkoncentrációval. A maximális áramsűrűség a potenciál függvényében lineáris, ahogy azt a III.32. **b)** belső ábrája mutatja. Mivel az áramsűrűség-koncentráció összefüggés is elsődrendű, ez azt jelenti, hogy az eltolódás olyan konszekutív oxidációs lépések eredménye, amelyben a puffer is reaktánsként vesz részt – visszautalva a CuG β AD komplexnél valószínűsített jelenségre –, a peroxoborát intermedier képződése igen releváns.

Két nagyságrenddel töményebb komplexoldatban a III.33. ábra voltammogramjait kaptuk.



III.33. ábra. A NaClO₄-tal 0,1 mol/l-ra állított ionerősségű, 1,90 mmol/l CuGGG komplexet tartalmazó minták 50 mV/s pásztázási sebességű ciklikus voltammogramjai különböző borát puffer koncentrációk mellett, pH = 9,2; az első és második elektronátmenetek nagyításával



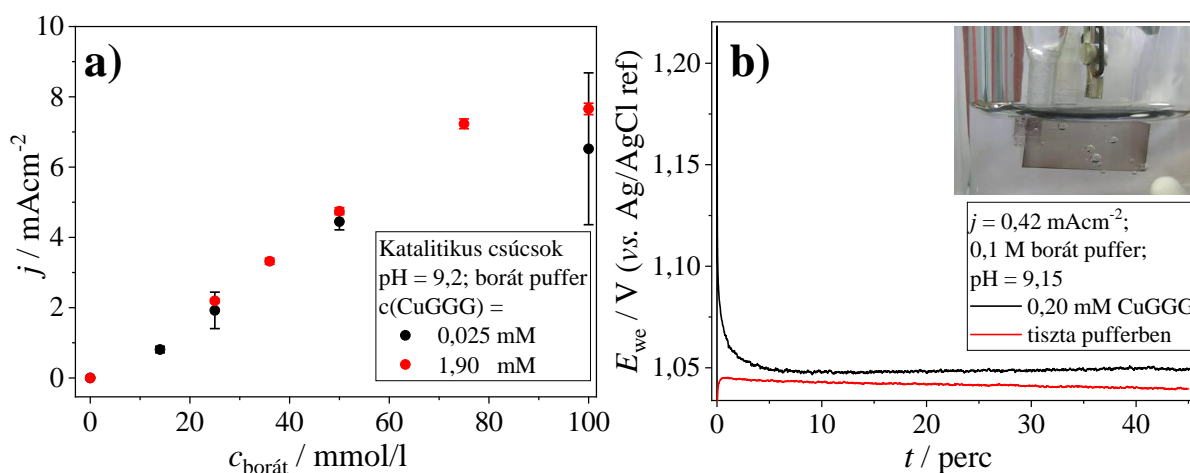
A több komplexet tartalmazó III.33. ábra eltérései a III.32. ábra eredményeihez képest:

- * nagyjából 6 mmol/l pufferkoncentráció felett látszik a második, borátkomplexhez tartozó elektronátmenet 1 V alatt;
- * csak 25 mmol/l pufferkoncentrációtól kezdve látható az, a kb. 1,2 V körüli katalitikus csúcs, ami 0,025 mmol/l CuGGG esetén minden pufferkoncentrációnál látszódott;
- * a katalitikus csúcs után megjelent egy „kísérő váll”;
- * két nagyságrenddel nagyobb komplexkoncentráció ellenére az áramsűrűség ugyanakkora értéken maximalizálódott, ezt a III.34. a) ábra mutatja.

A komplex koncentrációjától függetlenül tény, hogy a borát puffernek kulcsfontosságú szerep jut a katalízisben.

Mivel a ciklikus voltammetriás mérések végén az elektródok öblítéstarték (rinse test) katalitikus áram nem jelentkezett, eljött hát annak az ideje is, hogy a lineáris peptideknél megismert depozíciót is végrehajtsuk.

A kronopotenciometriás heterogenizáció elsődleges oka a korábban tárgyalt lineáris peptideknél tapasztalt jelenséggel való összehasonlíthatóság volt (III.2.1. fejezet) de kardinálissá vált, ha stabilizálódik a potenciál, azt a ciklikus voltammetriás görbékkel is összevethetjük.



III.34. ábra. a) Katalitikus áramsűrűség maximumok III.32. és III.33. ábrák alapjára; **b)** A CuGGG komplex kronopotenciometriás elektrolízise borát pufferben (fekete görbe) és öblítéstartékje (piros görbe). Fent egy kép a katalitikusan aktív depozitumról

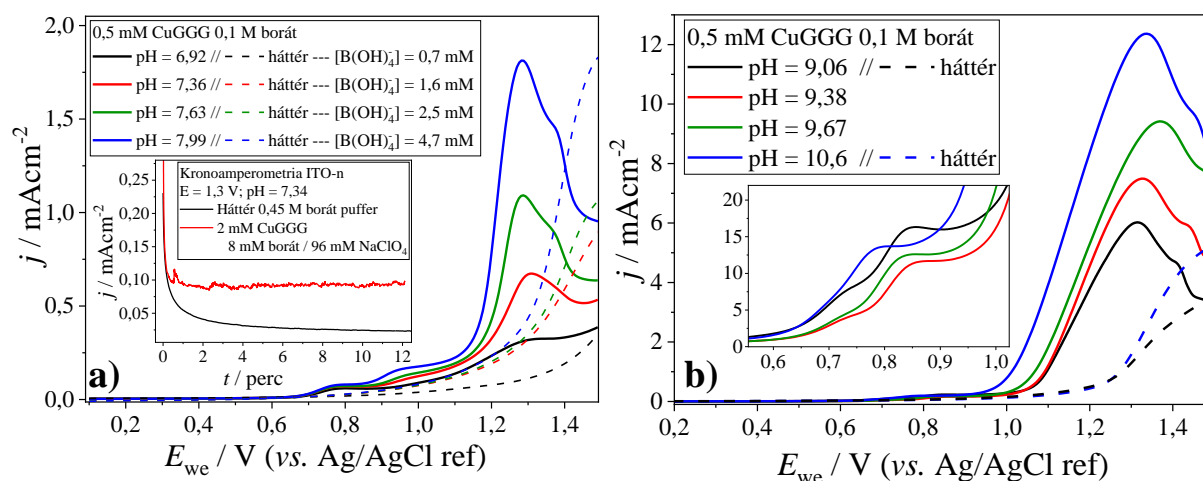
A III.34. b) ábra két voltammogramot láthatunk. Először CuGGG-t 0,2 mmol/l koncentrációban tartalmazó 0,1 mol/l, 9,15-ös pH-jú borát pufferben elektrolízist végeztünk 0,42 mA/cm² áramsűrűséggel, ITO elektródon. A korábban leírt, barnásfekete depozitum megjelenését követően a potenciál idővel 1,05 V-on stabilizálódik. Az így készített bevonatolt elektródot vízzel öblítve a komplexmentes puffert tartalmazó elektrolitba (0,1 mol/l, 9,15-ös pH-jú nátrium-borát) merítve, azonos áramsűrűséget alkalmazva a potenciál a depozíció körülményeivel közel egyező értéken állandósul. A termelt oxigént FOXY szenzorral követtük, melyből a Faraday hatásfokra 90% feletti értéket számoltunk.



III.3.3. A pH hatása

A 0,1 mol/l-es borát pufferben 9,2-es pH-n való maximális pufferkapacitása miatt a pH-függésre kisebb hangsúlyt fektettünk. Azonban egy teljesebb kép alkotására szükséges volt néhány vizsgálatot elvégezni. Ezek közül mutatok be párat.

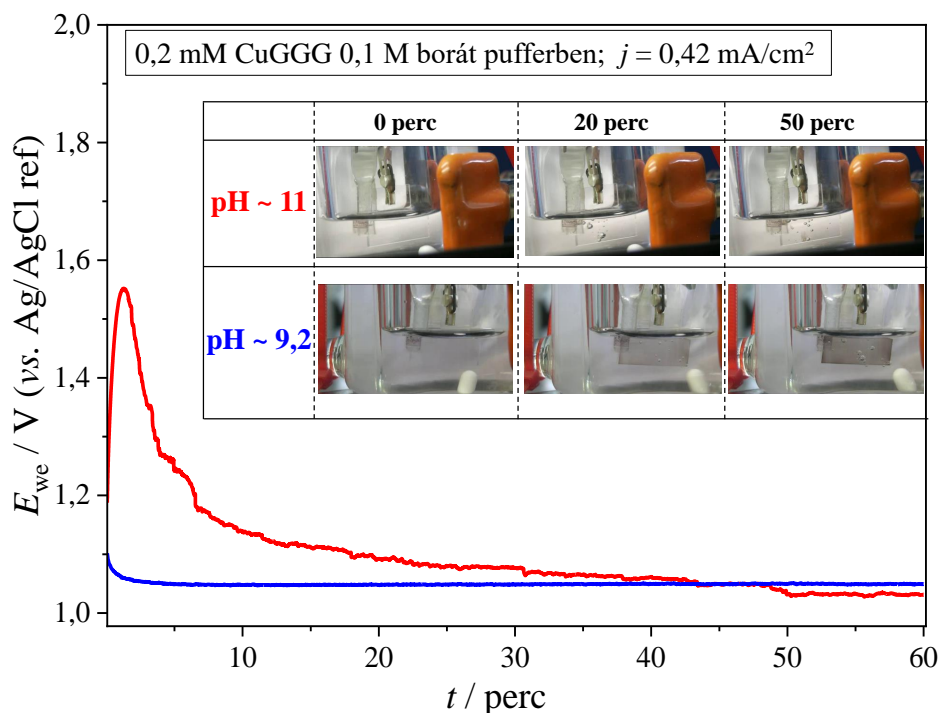
A CuGGG komplex pH-titrálásáról készült III.26. ábra alapján releváns módon a 7–11 pH tartományon az ekvatoriális donorkörnyezet megváltozására nem kell számítanunk. Azonban a $B(OH)_4^-$ anion lehetséges koordinációját figyelembe kell vennünk. A III.35. ábrán a ciklikus voltammogramok egyértelműen tanúsítják az alacsonyabb pH-n mért kisebb, illetve a magasabb pH-n mért nagyobb áramokat. A III.35. a) ábrán kiemeltem, hogy a háttérhez képest extrém rossz pufferelt közegben is katalízist mutat a komplex 7,3-as pH-n.



III.35. ábra. A 0,5 mmol/l CuGGG 0,1 mol/l borát pufferben mért 50 mV/s pásztázási sebességű ciklikus voltammogramjainak anódos ága GC-n + elektrolízis ITO-n 7,3-as pH-n a) pH < 9 és b) pH > 9 tartományon; GC elektródon

A III.35. ábra voltammogramjain egészen 7,6-os pH-ig kivehető az a katalitikus maximumot követő „kísérő váll”, amit a III.33. ábrán bemutatott töményebb, 1,9 mmol/l CuGGG koncentrációnál felvett voltammogramokon is láthattunk. Ez 7-es pH-jú oldatban egyáltalán nem látszik, ugyanakkor az előbbi III.35. ábrán szaggatott vonallal jelölt háttérhez képes többletáramot láthatunk úgy, hogy a $B(OH)_4^-$ ligandumot tartalmazó komplexforma részaránya elhanyagolható (a jelzésekben feltüntettem a tetrahidroxoborát anion tömbfázisbeli egyensúlyi koncentrációját az adott pH értékeken). Mindehhez megemlítendő, hogy 7,3-as pH-n végzett gyenge teljesítményű elektrolízis után a felületen XPS-sel sem volt kimutatható depozitum, csupán nyomnyi mennyiségben adszorbeált komplex. Ezek a megfigyelések hasznosak lesznek a későbbiekben a mechanizmus felállításakor.

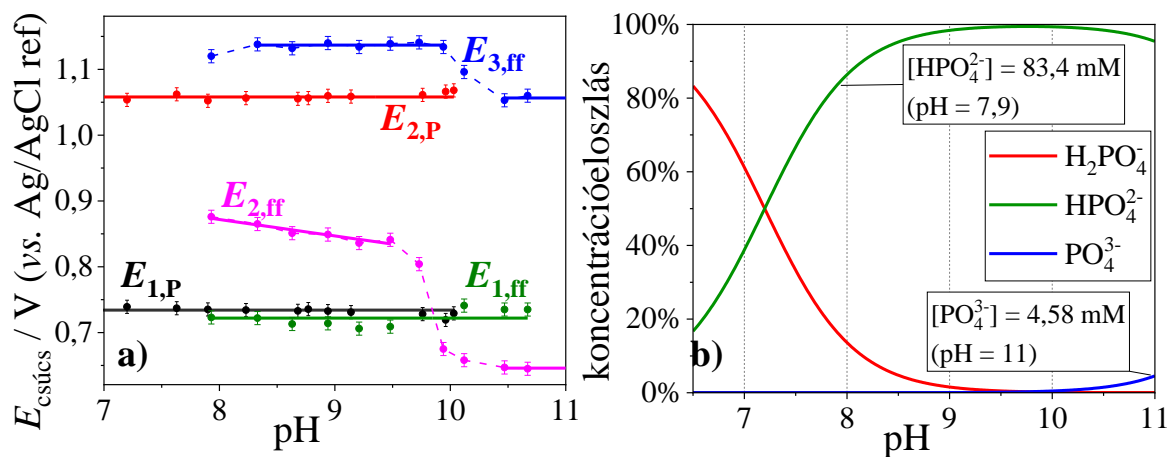
A CV-ken 9-es pH felett mért áramnövekmény ellenére nem indokolt mélyrehatóbb kutatásokat végezni a komplexszel 10–11-es pH tartományon. Erre a III.36. ábrán látható elektrolízis a magyarázat. Ugyanis hiába a ciklikus voltammogramon mért többletáram, még kevertetett közegben sem érünk el kisebb túlfeszültséget azonos áramsűrűség alkalmazása mellett. Az ábrán bemutatott képsorozaton szemmel is nyomon követhetjük, hogy a munkaelektrod potenciáligénye magasabb, mint 9-es pH-n. A buborékok környezetében látható ugyan depozíció, de a teljes elektrod felületet tekintve ez szubdomináns. Ez a megfigyelés nemcsak azért hasznos, mert megtudjuk belőle, hogy a pH-függésre nagyobb hangsúlyt és energiát nem kell fektetni, hanem azért, mert ebből láthatjuk, hogy lennie kell egy olyan folyamatnak, amiben a komplex a bevonatképzéssel párhuzamosan képes homogén katalitikus vízoxidációra, vagyis zárja a molekuláris katalízis mechanizmusát. Ez összhangban van a CuG β AD-vel végzett kísérletekben tapasztaltakkal.



III.36. ábra. A 0,20 mmol/l CuGGG komplex kronopotenciometriás elektrolízise, 9,15-ös pH-jú (kék görbe) és kb. 11-es pH-jú (piros görbe) 0,1 mol/l borát pufferben. Fent két képsorozat az ITO anódokról

A bórsav/borát pufferkapacitása 9,2-es pH-n 0,23 M/M, ami 7-es pH-n 0,068 M/M-ra csökken. Ez felvetette annak gondolatát, hogy használjunk más puffert, az előző tézisek alapján adja magát a foszfát. A váltás természetesen nemcsak a pufferkapacitásra van hatással, végeztünk kísérleteket a teljesebb kép érdekében. A Függelékben található VII.18. ábrán együtt szerepel a puffermentes, a borátos és a 0,1 mol/l foszfátos rendszer háttérrel korrigált, anódos négyszöghullám voltammogramjaiból készített térkép.

A III.37. ábrán szereplő Pourbaix diagram mutatja, hogy foszfát pufferben valóban magasabb áramot kaphatunk 7-es pH környezetében, de egyértelműen látható, hogy semmivel nem egyszerűbb a rendszer, ugyanis valószínűleg a HPO_4^{2-} is koordinál (III.37. a) ábra magenta színű S-görbe).

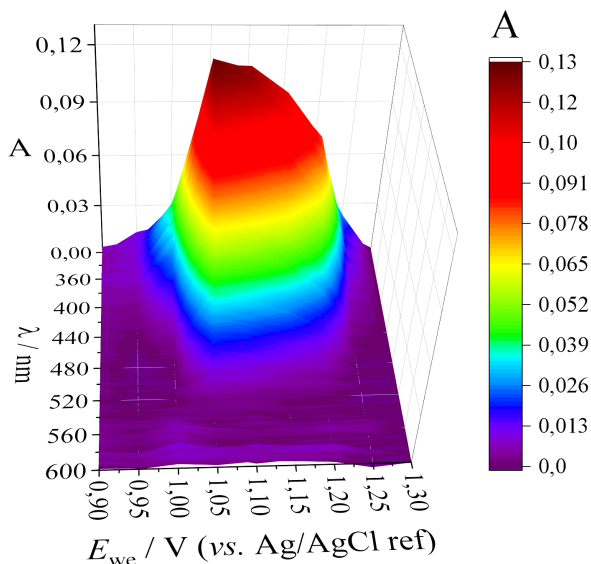


III.37. ábra. a) A CuGGG Pourbaix diagramja 0,1 mol/l foszfát pufferben és 0,1 mol/l NaClO_4 vezetőssé mellett a VII.18. ábra alapján; b) ionformák – részlet a VII.2. eloszlásgörbéből



III.3.4. Spektroelektrokémia és az intermedierek azonosítása

A depozitum képződésének megfigyelése az elektrolízist követően diffúz reflektancia spektroszkópia méréssel történt (DRS). Ahhoz, hogy a ciklikus voltammetriás elemzésekkel összevethető legyen, a depozíciót potenciosztatikusan végeztük el, kronoamperometriás elektrolízissel. A réteg abszorbanciáját, esetlegesen a vastagságának növekedését vizsgáltuk, ahogy az várhatóan 1,05 V felett történik. Az elektrolízis szekvenciákat 50 mV lépésközönként végeztük azonos áthaladt töltésmennyiséggel.



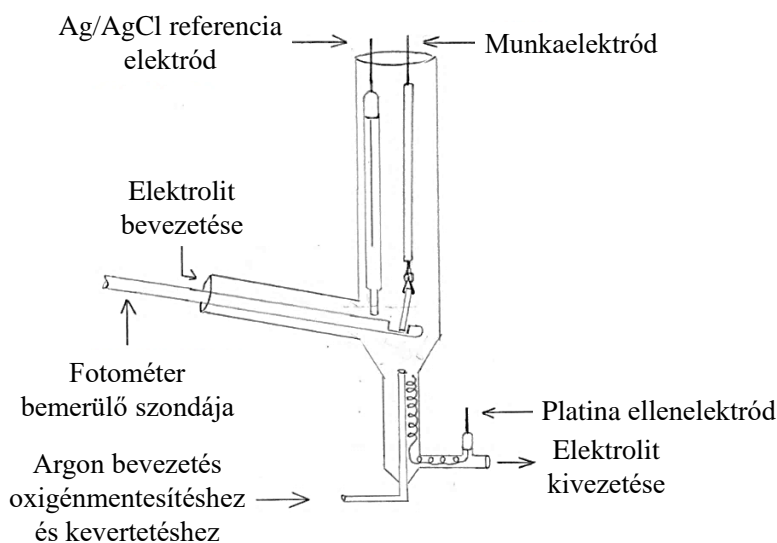
Az eredmény a III.38. ábrán látható. Meglepetésként ért, hogy 1,10 V felett nemcsak, hogy nem nő, de csökken a rétegvastagság. Azt, hogy szerkezeti átrendeződés, abszorbanciaváltozás vagy más jelenség miatt láthatatlanná vált volna a katalitikus réteg, öblítéstezzettel ellenőriztük: 1,30 V-on végzett elektrolízist követően a tiszta pufferbe visszahelyezett elektród már nem mutatott katalitikus aktivitást. De hova tűnt a depozitum? Ennek felderítéséhez *in situ* vizsgálatra volt szükség.

III.38. ábra. 0,9 V-1,3 V között felvett kronoamperometriás elektrolízisek ITO/DRS mérések $Q_{\text{teljes}} = 200 \text{ mCcm}^{-2}$, 2 mmol/l CuGGG komplex 25 mmol/l borát pufferben 87,5 mmol/l NaClO_4 -tal, 0,1 mol/l ionerősség, pH = 9,2

Rendelkezésünkre áll a látható fényre transzparens és kis felületi érdességű elektród (legfeljebb 1,8 nm magasságváltozás 100 nm hosszú szakaszon). Ezért választottuk az üveghordozóra felvitt ITO-t anódként ahhoz, hogy a depozíció

folyamatát *in situ* spektrofotometriásan is követhessük.

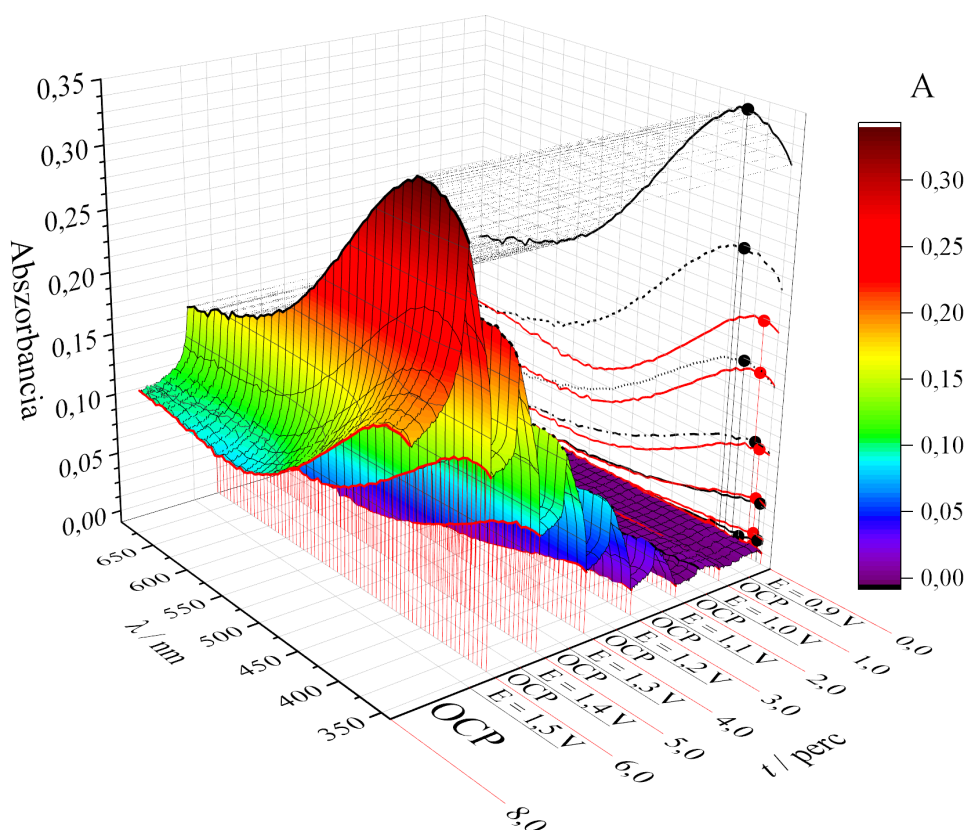
Az *in situ* vizsgálatokhoz először spektroelektrokémiára alkalmas cellát kellett készíteni, melynek tervét a III.39 ábrán láthatjuk.



III.39. ábra. Az épített cella a CuGGG spektroelektrokémiai vizsgálataihoz



A kidolgozott technika két állapot periodikus ismétléséből tevődik össze. Először kronoamperometriás elektrolízist végzünk 30 másodpercig, majd kényszerpotenciál-mentes állapotban (OCP) hagyjuk nyugodni a felületet újabb 30 másodpercig. A szekvencia abból áll össze, hogy a kényszerpotenciált 100 mV-tal lépésről lépésre emeljük. Mindezt fotometriás mérésel hangoltuk össze, 350 nm-től 700 nm-ig vettünk fel spektrumokat (a mérés minimum hullámhosszát az ITO üveghordozója korlátozta 350 nm-re). Az így kapott spektrumokból kivonva a tömbfázisra jellemző 550 nm maximális elnyelésű CuGGG spektrumát kaptuk a mérésorozat eredményét, amit a III.40. ábra mutat be. A leíráshoz hozzátartozik, hogy a paraméterek (a szakaszok időtartama, a potenciállépcső, a spektrumfelvétel pásztázási sebessége és sűrűsége) szabadon változtathatóak, a beállításokat a köztitermékek kimutathatóságára optimalizáltam.



III.40. ábra. Az 1 mmol/l CuGGG szekvenciális spektroelektrokémiai mérési felületdiagramja 0,1 mol/l borát pufferben, 9,2-es pH-n. 30 s időtartamú kronoamperometriás impulzusok 0,9 V-tól és (OCP = E_{oc}) szakaszok építik fel a szekvenciát. A nyugalmi és kényszerpotenciál alatti maximumok helyének megváltozása (piros és fekete vetületgörbék)

A III.40. 3D ábrát figyelmesen elemezzük. Az $A(\lambda, t)$ függvényen az egyes periódusok végén felvett spektrumokat vastagon szedtem. Pirossal a nyíltköri potenciál, feketével a kényszerfeszültség alatt mérteteket. Ezeket az értelmezés könnyítése végett a nulla perchez tartozó abszorbanca-hullámhossz síkjára vetítettem. A vetületből látható, hogy az alkalmazott potenciál növelésével a (különböző stílusú) fekete görbék maximuma helye (feketével kitöltött körök) aszimptotikusan 400 nm körülre tolódik, míg a piros görbevetületek jelezte nyugalmi állapotokban a maximum 365 nm körül állandósul (pirossal kitöltött körök).

A III.40. 3D ábrán láthattuk a potenciálfüggő λ_{max} értékeket. Vessük ezeket össze a CuGGG elektronátmeneteivel és összegezzük, hogy hány formát is sikerült azonosítani.



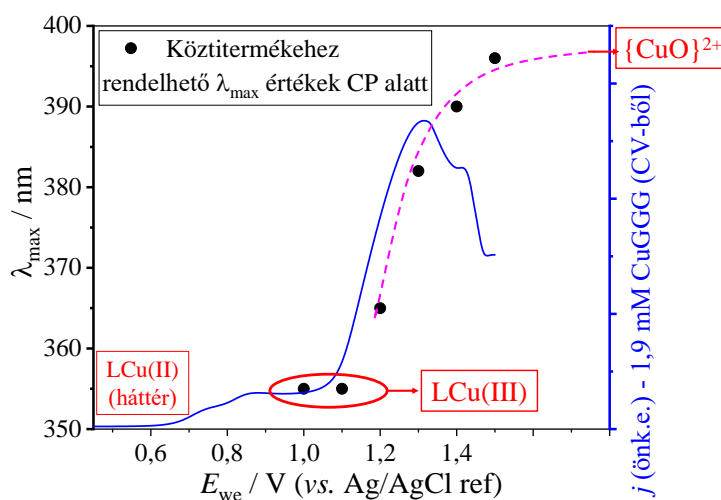
Adott a CuGGG komplexünk borát pufferben III.26. b) ábra alapján 550 nm elnyelési maximummal, a pH-titrálásból származtatott önálló és koordinált borátot tartalmazó egyensúlyi formája, melyek spektrumát a szekvenciás mérésekből háttérként kivontam.

A III.41. ábra mutatja, hogy amikor kényszerpotenciált alkalmazunk, 1,0-1,1 V-on a háttértől jól elkülöníthető, ezen a tartományon potenciálfüggetlen csúcsok jelennek meg. Ez a két oldott forma – ahogy az a voltammogram szakasz alapján is kivethető – első oxidációs állapotának az elnyelése, 355 nm hullámhosszon. A potenciál növelésével az elnyelés maximuma batokrómtól eltolódást mutat, ami 400 nm körüli értékhez tart. Ezt a maximumot a rövid élettartamú, instabil Cu(III)-oxilgyök töltésátviteli sávjának tulajdoníthatjuk, amit *bisz-oxo* komplexeknél már kimutattak [196], [197].

Most illesszük össze az elektrolízissal végzett depozíció és a speciális technikával nyert eredményeket.

Ismerve azt, hogy a III.38. ábrán bemutatott spektrumok nyilvánvalóvá tették, hogy 1,10 V felett már a depozíció egyre hangsúlytalanabb – egészen pontosan 1,3 V felett ki sem mutatható – feloldásra szorul azon ellentmondás, hogy 1,3 V felett, a köztitermékek azonosítására optimált technikával a nyíltköri potenciál periódusa végén kapott spektrum, miért volt azonos a bevonatával. Ennek az a magyarázata, hogy a DRS vizsgálatok egyszerű üvegcellában, kevertetett elektrolitban történtek, míg a másokban kevertetés nélkül, a fotométer bemerülő szondájának fényútjában végeztük el a méréseket. Kevertetéssel a konvekciós zaj növekedése és a detektálható specieszek fényútbeli koncentrációjának drasztikus csökkenése ugyanis értékelhetetlen eredményhez vezetett. *A kidolgozott szekvenciás technika célja nem a leoldódás igazolása volt, hanem a köztitermékek jelenlétének kimutatása.*

A III.38. és a III.41. ábra összevetésével láthatjuk a tendenciát, hogy a maximális depozícióhoz tartozó potenciál (1,1 V) fölött egyre magasabb a $\{CuO\}^{2+}$ köztitermék kimutatható koncentrációja. Továbbá, a III.33. és a III.32. ábrák voltammogramjain a katalitikus maximumokat éles letörés követi, ami előrevetíti, hogy a növekvő polarizáció okozta visszaoldódás úgyszintén $\{CuO\}^{2+}$ köztitermék képződését eredményezi.

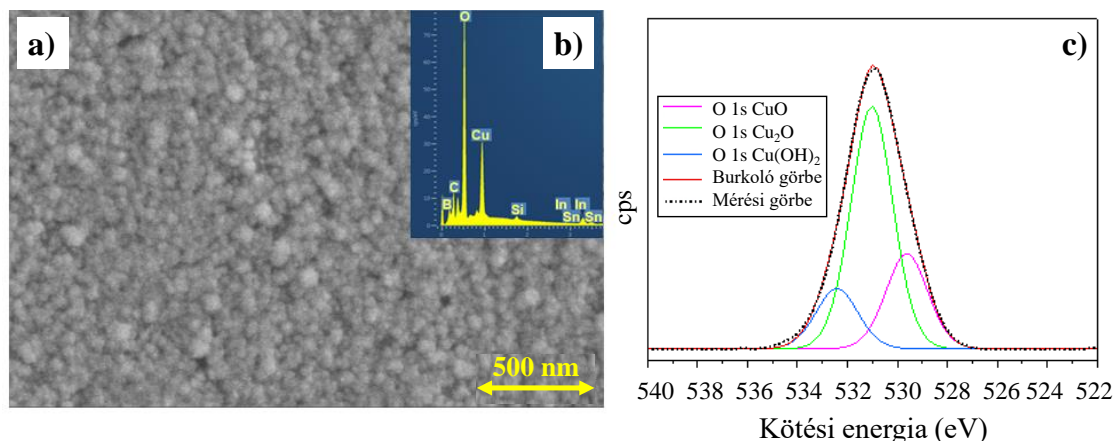


III.41. ábra. A III.40. és a III.33. ábra összevetésével készült a háttérkorrigált abszorbancia maximumok potenciálfüggéséről 0,1 mol/l borát pufferben, pH = 9,2



III.3.5. A katalitikus depozitum jellemzése

A CuGGG-ből készített vastagabb bevonatokat alaposabban is megvizsgálhattuk, lehetőségünk nyílt pásztázó elektronmikroszkópos felvételek készítésére, valamint energiadiszperzív röntgenspektroszkópiai mérésekre is. És ahogy azt a III.42. ábrán láthatjuk, tökéletesen illeszkedik a korábban az I.5.5.2. alfejezetben a publikációk gyűjteményébe az amorf depozitum „karfiolos” mintázata. Miképp az amidált lineáris peptidek közül a CuGβAD komplexből készített bevonat XPS vizsgálata (VII.16. ábra), a CuGGG depozitumban is kimutatható vegyes oxidációjú réz-oxidok.



III.42. ábra. A 0,5 mM CuGGG komplexet tartalmazó, 9,2-es pH-jú, 0,1 mol/l koncentrációjú borát pufferből 1,1 V-on (vs. Ag/AgCl ref) elektrodeponált réz-oxid bevonat **a)** SEM képe; **b)** a SEM-mel felvett terület EDX elemvizsgálata; **c)** a réznek az oxigén 1s kötési energiája jelének felbontásakor kapott oxidációs állapotai. A SEM és EDX méréseket Illés Levente, az XPS-t Németh Miklós készítette

A réz-oxidok ismert félvezetők, tiltott sáv energiájuk széles tartományon változik [198]–[202]. A Cu_2O_3 1,25–1,32 eV közötti, míg a Cu_2O hozzávetőlegesen 2,17 eV. Látva a III.42. **c)** ábra alapján Cu(I) és Cu(II) formák azonosíthatóak, nyilvánvalóan a tiltott sáv értékük is ezzel összhangban kell legyen. Ezzel együtt figyelembe kell vennünk, hogy a szerkezet amorf. A tiltott sáv energia becsléséhez Kubelka és Munk módszerét használtuk [203].

A „végtelen vastagságú” felület reflektanciája (R_∞), az abszorpció (K) és a szóródási együttható (S) közötti kapcsolatot az III.2 mutatja. A kellően vastag depozitum ilyen ideálisan viselkedő felületnek minősül. Az III.3. összefüggésből számolhatjuk tehát az abszorpció és a szóródás hányadosát, amit a Kubelka-Munk munkafüggvény meghatározásához használunk fel (III.5). Számítási megjegyzés, hogy a fényenergiát eV egységbe kellett konvertálni a Planck állandó (h), fénysebesség (c) és az elemi töltés (e) felhasználásával (III.4).

A Függelékben mellékelt VII.19. ábrán az abszcissa metszete 2,38 eV-nak adódott. Magas értékeket találhatunk réz-oxidokra a nanorészecskék között, akár 2,85 eV-ot is eléri egy 14 nm-es szemcseméretű CuO [202].

$$R_\infty \sim 1 - \sqrt{\frac{2K}{S}} \quad (\text{III.2})$$

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (\text{III.3})$$

$$E = \frac{hc}{\lambda e} = \frac{1241,5}{\lambda(\text{nm})} \quad (\text{III.4})$$

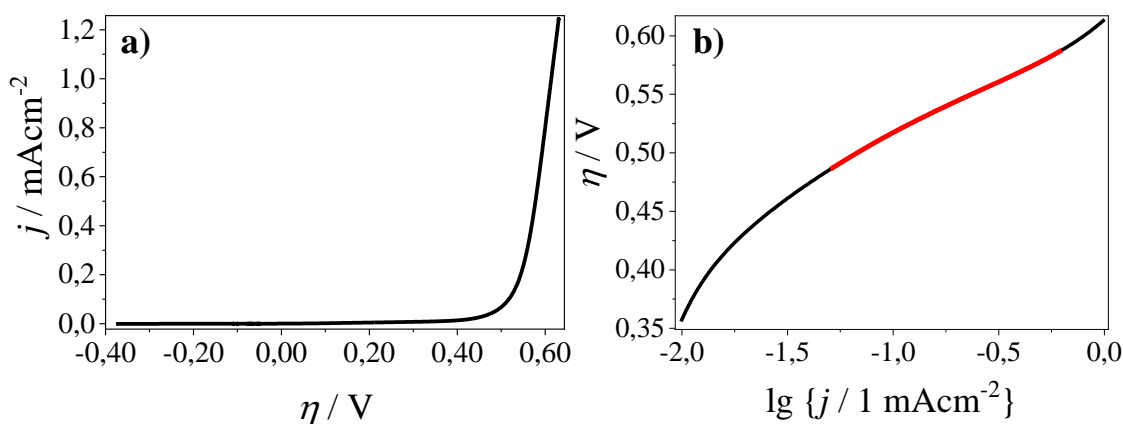
$$f_{K-M} = \frac{K}{S} E^2 \quad (\text{III.5})$$



Egy spekulációt hadd szabadjon leírnom. Mind a Cu(I), mind a Cu(II) és a Cu(III) oxid is p-típusú félvezető. Tegyük fel, hogy heteroátmenet nem alakul ki, így elkerüljük a „fordítva bekötött dióda” problémáját, hogy egyáltalán miért működhet anódként. Az az elképzelésem, hogy peroxidanionok interkalációjával válik amorffá a szerkezet és ezzel együtt n-típusú szennyezés kerül bele. Így a Cu-O-Cu kötéstávok növekedése valamint a O_2^{2-} betöltött π lazító pályáinak a Cu(I) üres 4s orbitáljával való kölcsönhatása együttesen járulhatnak hozzá a HOMO-LUMO energiakülönbség megnövekedéséhez. A spekuláció másik oldala, hogy hogyan lehet életképes laborlevegőn (tehát nem inert atmoszférán) egy olyan amorf depozitum, ami vegyes, Cu(I) oxidot is tartalmaz. Evidens magyarázat lehetne, hogy az XPS mérés közben a fotoelektron redukálta a Cu(II)-t – de Cu(I) jelenlétét mások is kimutatták. A Cu(II)-oxidhoz képest még inkább túl magas a tiltott sáv energia, ami kb 1,5 eV [200]. Talán mégsem irreális a spekulációm, miért lehetséges vegyes és legfőképp redukált oxidációs forma a vízóxidációs katalizátorban. A később bemutatásra kerülő mechanizmusjavaslatom pedig magyarázatot ad, hogyan kerül redukált formájú réz, magas anódos túlfeszültségen a felületre.

A réz-oxid katalitikus képességét a III.43. ábrával jellemeztük. A túlfeszültség számításakor az oldat belső ellenállásával is korrigáltunk az II.15. összefüggés alapján. A túlfeszültséget kétféleképpen is megadtuk a III.43. **a)** ábra paramétereit szerint: a maximális áram 10%-ához tartozó potenciál 526 mV, illetve 1 mA/cm² áramsűrűséget 614 mV-nál éri el. Az II.5. összefüggés szerinti Tafel-ábrázolásból 606 mV a csereáramsűrűséghez tartozó potenciál és 89,5 mV/pH a Tafel-meredekség (III.43. **b)** ábra).

A katalizátorunk – a VII.3. táblázatban összefoglalt irodalmi adatokkal összevetve – Tafel-meredeksége közepes, túlfeszültsége relatíve magas.



III.43. ábra. A réz-oxiddal bevont ITO elektród, 0,1 mol/l, 9,2-es pH-jú borát pufferben **a)** Lineáris pásztázó voltammogramja 2 mV/s pásztázási sebességgel, illetve **b)** ugyanennek a Tafel-ábrázolása

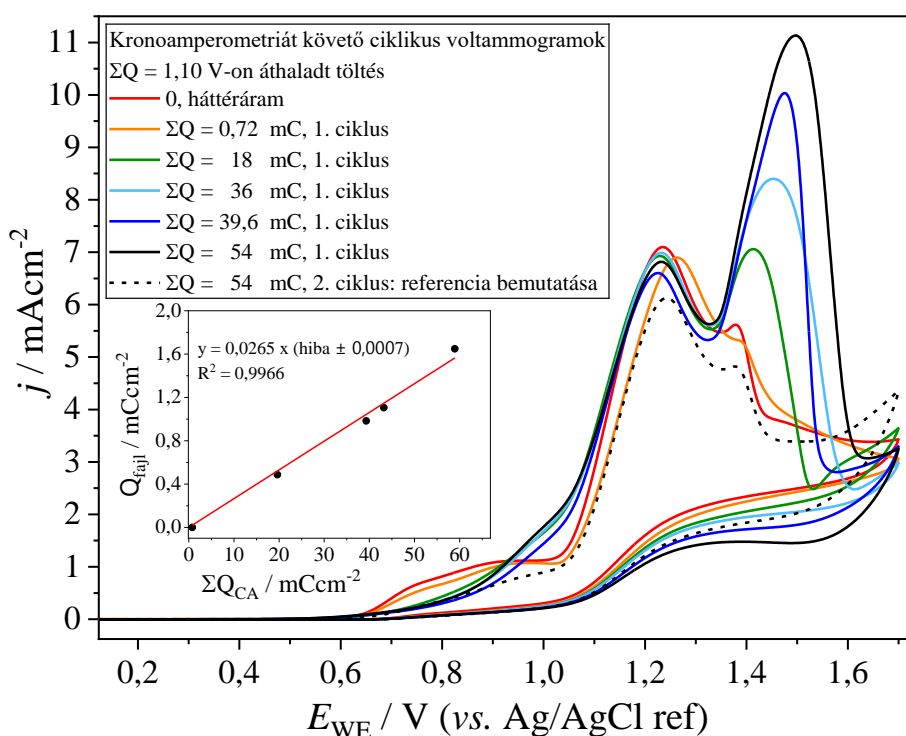
A visszaoldódás vizsgálatának alapját a III.33. és a III.32. ábrák közti különbség adja, miszerint komplexre nézve töményebb oldatban a katalitikus maximumot szénüveg elektródon is egy másodlagos csúcs kíséri. A magasabb CuGGG koncentráció lehetővé teszi, hogy a komplex nagyobb hányada deponálódjon. Ha ez a csúcs arányos a deponált mennyiséggel, egyértelműen beazonosítható visszaoldódási csúcsáramként. Ehhez először igazolni kell, hogy a kísérő csúcs méretét csak és kizárólagosan a deponált anyag határozza meg, majd a lehető legalacsonyabb háttéráramot meghatározva kvantitatív összefüggést kell felmutatni.



A vizsgálatokhoz a szénüvegnél nagyobb potenciálalakkal rendelkező BDD elektródra esett a választás. A módszer abban állt, hogy 1,10 V-on végzett elektrolízis után kövessük a voltammetriás görbéket ciklusról ciklusra. Az optimális kronoamperometriás töltéstartomány az, ahol elég nagy a deponált mennyiség, hogy visszaoldódása a háttértől elkülönüljön, viszont elegendően kicsi, hogy még az első ciklusban kvantitatív távozzon a felületről, ezzel a stabil voltammogram szatellitcsúcsához képest többletáramot mutasson. Így háttérként a második voltammetriás ciklust használhatjuk, vagyis az első és a második ciklus áramának különbsége adja a korrigált áramsűrűséget (j_{korrr}) a visszaoldódás jelenségéhez köthető potenciáltartományon. A csúcsterület megadja a fajlagos teljesítményt, amiből a III.6. egyenlet alapján, a pásztázási sebesség (ν) felhasználásával a visszaoldódási csúcsokhoz fajlagos töltést (töltés/felület) rendelhetünk.

$$Q_{\text{fajl}} = \frac{1}{\nu} \int_{E_0}^{E_1} j_{\text{korrr}}(E) dE \quad (\text{III.6})$$

A III.44. ábra bemutatja az eredményeket. Megállapítható, hogy $E_0 \approx 1,30$ V és $E_1 \approx 1,60$ V között a többletáram egyértelműen összefügg az azonos potenciálon végzett elektrolízis alatt áthaladt töltéssel, tehát a többletáramot a deponált anyag leoldódása okozza.



III.44. ábra. Visszaoldódási jelenség: 1,9 mmol/l CuGGG komplexet, 50 mmol/l borát és 75 mmol/l NaClO_4 -ot tartalmazó 0,1 mol/l ionerősségű elektrolitban 1,10 V-on végzett elektrolízist követő 50 mV/s pásztázási sebességű CV-k láthatóak. Belső ábrán a kronoamperometriás, valamint a szatellitcsúcsokhoz rendelt fajlagos töltések linearitását láthatjuk

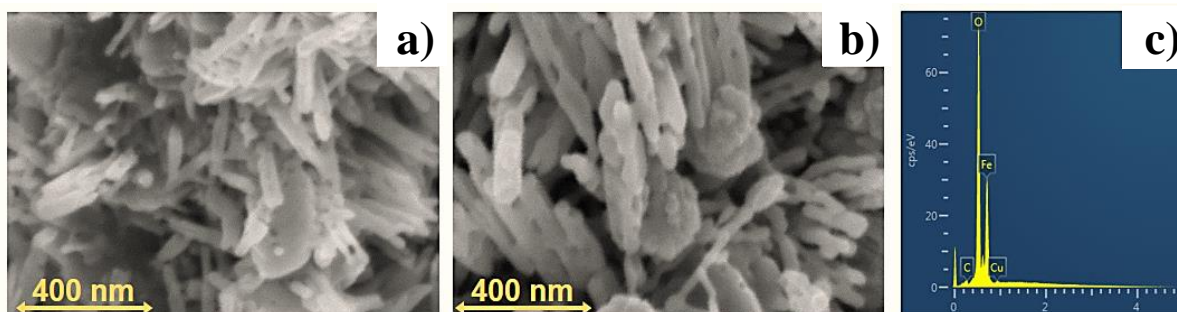
Összegezve, a DRS mérések (III.38. ábra) rámutattak, hogy van egy optimális depozíciós potenciáltartomány: 1,05–1,10 V között (vs. Ag/AgCl ref) avagy 1,26–1,31 V (vs. SHE). Az előbb ismertetett jelenség pedig igazolta, hogy a CuGGG heterogén prekursor katalizátorunkból létrehozott aktív depozitum túlpolarizálásra destabilizálódik és visszaoldódik.



A polarizációval szembeni viselkedés kiegészítő vizsgálataként a depozitum stabilitását ellenőriztük kényszerfeszültség-mentes állapotban is. Három, 0,1 mol/l koncentrációjú elektrolitban teszteltük, Na_2SO_4 , NaClO_4 és a 9-es pH-jú borát pufferben. Nagyon lassú, a réteg vastagságától függően órákban mérhető spontán és teljes visszaoldódás történt a borát puffert és a szulfátot tartalmazó elektrolitokban. Azonban perklorát vezetősséval szemben a felület rezisztens. Az anionra visszavezethető jelenség alapos vizsgálatára az idő véges volta miatt már nem került sor. Tapasztalati tanulságként szolgál, hogy a borát pufferben, 1,1 V-on végzett elektrolízis közben stabil, heterogén vízoxidációban katalitikus réteg nyugalmi állapotban instabil.

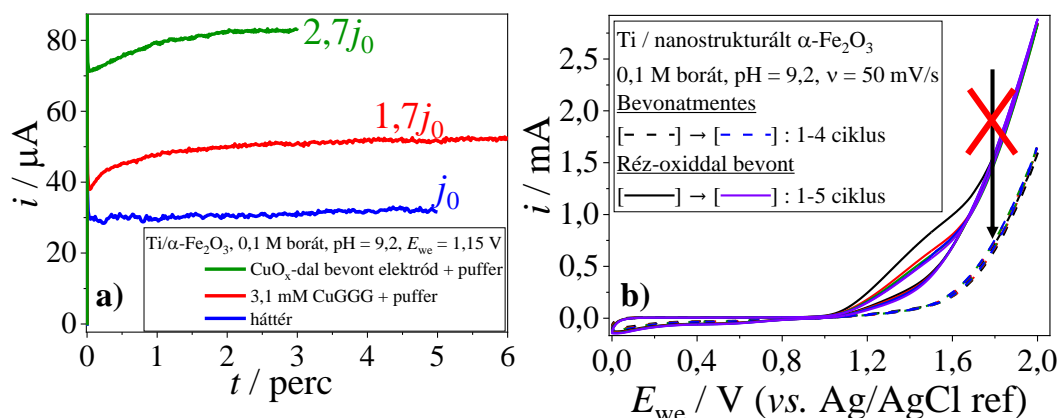
A depozíció ITO-ra, GCE-re, BDD-re is sikeres. A polarizációs stabilitás ismerete és az, hogy reprodukálható a folyamat – mindez a távlati tervekben is szerepet játszhat. Ha az amorf réz-oxid deponálható fotokatalízisre alkalmas, nanostrukturált, n-típusú félvezetőre olyan módon, hogy azzal a fotoanód morfológiáját nem károsítja, a későbbiekben új kutatási irányokat nyithat.

Kínai közös projektben együttműködő partnereink készítettek titán fémlapra nanostrukturált $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -ot. A hematit kristályaira sikeresen deponáltuk a réz-oxid bevonatot (lásd: III.45. ábra).



III.45. ábra. Az $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanostruktúra SEM képe depozíció előtt (a) és után (b); c) a bevonat hematit EDX spektruma. A méréseket Illés Levente készítette

A III.46. ábrán láthatóak a mért katalitikus áramok. Ami miatt fontosnak tartottam dolgozatomban is kiemelni nem csak annak ténye, hogy a hematit kristályok teljes felületét bevonják, hanem az, hogy egészen 2,0 V-ig (vs. Ag/AgCl ref) *nem tapasztalható polarizációs visszaoldódás*. A jelenség okának kiderítésére még nem került sor.



III.46. ábra. a) Az 1,15 V-on (vs. Ag/AgCl ref) végzett kronoamperometriás elektrolízis görbéi: Ti/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,1 mol/l borát pufferben (kék görbe), a mért áram 3,12 mmol/l CuGGG-t tartalmazó pufferoldatban, depozíciós körülmények között (piros görbe), a szuperstruktúra katalitikus árama 0,1 mol/l tiszta borátban (zöld görbe); b) réz-oxiddal bevonat és bevonatmentes elektródon mért CV-k. Az aktív felület ismeretének hiánya miatt áramerősségeket tüntettem fel

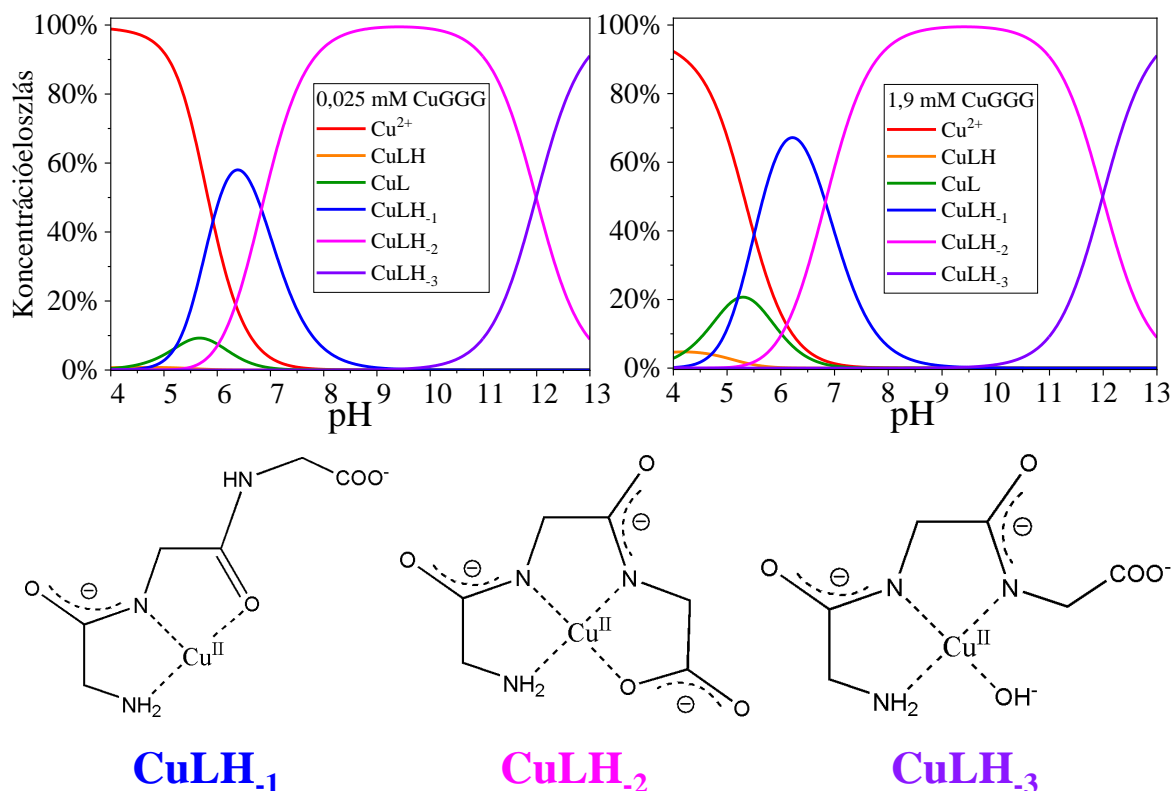


III.3.6. A mechanizmus

Elsőként összegezzük, mit tudunk magáról a réz-triglicin és néhány, vele rokon komplexről. Adott és ismert a 9-es pH-n 3 darab, 5-tagú kelátciklust tartalmazó komplex, melyben a C-terminális gyűrűje feszült. Triglicin esetén nem ([204]), de magasabb tagszámú oligopeptidnél – lásd: tetraglicin esetében – a karboxilát axiális koordinációja már termodinamikailag kedvezményezett [195].

A vizsgált 7–11-es pH-tartományon a látható fény maximális elnyelésének hullámhosszára a borát jelenléte nincs hatással, tehát a λ_{\max} alapján a több egyensúlyi formát tartalmazó rendszer nem szálazható komponenseire. Ugyanakkor irodalmi anyagok alapos tanulmányozásával megbízható koncentrációeloszlást készíthetünk.

A ligandum savi disszociációs együtthatói ([191], [205]) és a komplex stabilitási állandói ([204]) alapján a III.47. ábrán látható koncentrációeloszlást számoltam. Mivel alacsony pH-n a ligandum protonálódik és ezzel párhuzamosan dekomplexálódás jön létre, így az eloszlás függ a komplex abszolút koncentrációjától. Azonban ez a kettős egyensúly – a kísérletekben alkalmazott koncentrációk esetében – csak 7-es pH alatt befolyásoló tényező. A számolt eloszlásokat összevettem Peintler Gábor adataival [192]. Legfeljebb 2%-os az eltérés a japán és szegedi kollégák által meghatározott stabilitási állandók között, mindkét analízis ESR-rel mért adatokra illesztett szimulációkkal készült.



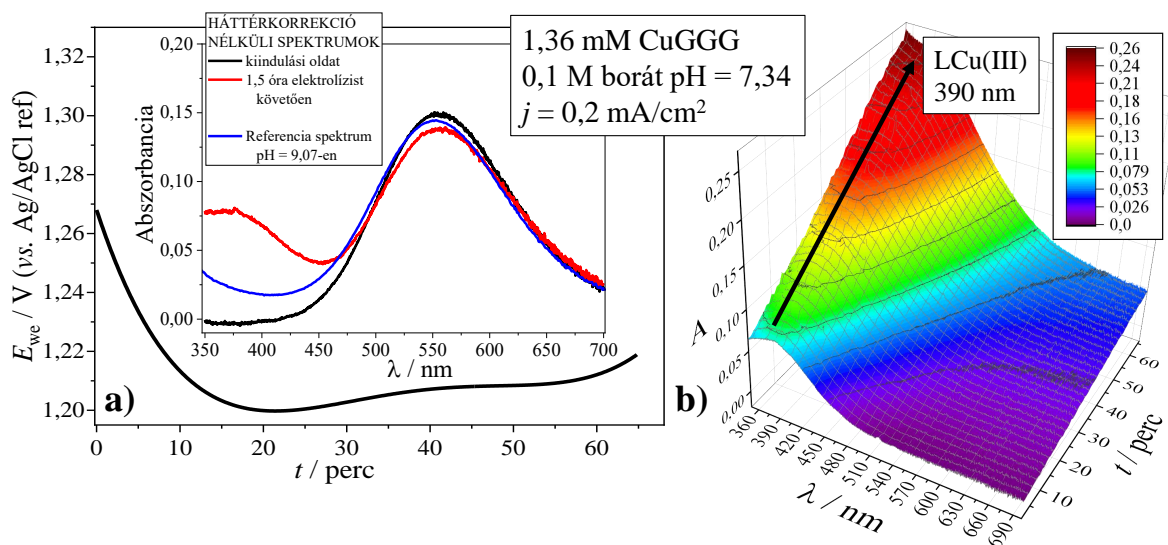
III.47. ábra. A CuGGG koncentrációeloszlása 0,025 mM és 1,9 mM CuGGG-t tartalmazó oldatban ESR mérések adataira illesztett stabilitási és a ligandum savi disszociációs állandói alapján több irodalmi érték elemzésével [192], [204]–[206]. A feltüntetett szerkezetek Hanaki cikkéből valók [204]



Ami a pH-fotometriás titrálásból kiderült, hogy a {3N,O} ekvatoriális donorkörnyezet domináns 7-es és 11-es pH között. Ebből az valószínűsíthető, hogy a mérés időtartama alatt a CuLH_2 komplex protonálódásával és vízmolekula koordinációjával kialakuló {2N,2O} környezet létrejötte oldatfázisban elhanyagolható. Ugyancsak lényeges jelenség, hogy míg más peptideknél proton felvételekor a víz ligandumcsere sebessége a meghatározó, a CuGGG esetében azonban 1-2 nagyságrenddel gyorsabban áll be az egyensúly. Ennek magyarázata pedig a protontranszfer hatására a karboxilcsoport megmaradó, de már axiális koordinációjára épül [206]–[208]. A borát pufferben még szélsőségesebb a jelenség, ugyanis összevetve más pufferek hatásával, már korábban kiderült, hogy borát/bórsav rendszerben kiemelten lassú a protonálódás sebessége, míg a deprotonálódásé gyors [208]. Pagenkopf és Margerum munkája ([208]/4-es ábra) alapján levonható, hogy a protonálódás Brönsted sav jelenlétében kedvező, míg tetrahydroxo-borát gyorsíthatja a deprotonálódást, különösképpen akkor, ha az koordinál a rézcentrumhoz – az utóbbi tényét a munkám elektrokémiai vizsgálati igazolják.

A kiindulási Cu(II)-triglicin komplex rendszerben az egyszerű sav-bázis folyamatok kinetikáját is befolyásolja az alkalmazott puffer. (Megjegyzés: a protonálódó peptidcsoport esetén annak oxigénje lesz a donor, lásd: a III.47. ábra alján.) A 9-es pH-n megvalósuló prekürzióhoz vezető folyamatok feltérképezéséhez először érdemes értékelnünk a pH megváltoztatásakor tapasztalt eseményeket.

Az, hogy közel semleges közegben is képes gyenge katalízisre, már korábban bizonyosságot nyert (III.35. ábra) de ennél precízebben a III.48. a) ábrán látható spektrofotometriás követés igazolja, hogy a katalízis nincs összefüggésben a CuLH_1 forma létrejöttével, mert a tömbfázis spektruma a teljes elektrolízis során a CuLH_2 -ra, illetve annak {3N,O} ekvatoriális környezetére jellemző.



III.48. ábra. Alacsony pH-n végzett kronopotenciometriás elektrolízis 1,36 mM CuGGG, $j = 0,42 \text{ mA/cm}^2$ a) voltammogram és spektrális háttérstabilitás; b) háttérkorrekcióval nyert spektrum-idő görbe a 390 nm-es maximummal rendelkező köztitermék megjelenésével

Magas, 11-es pH felett a réz-tetraglicin esetében – a 4 deprotonált peptid-nitrogén ellenére – úgyszintén ekvatoriálisan koordinált hidroxid van jelen [192], [195], [204]. Ez az egyik kulcsa annak, miért tudtak 11-es pH-jú és 0,2 mol/l koncentrációjú foszfát pufferben a CuGGG-re tökéletes proton csatolt elektrontranszfert mérni és miképp működött a jól mérhető, homogén vízoxidációs katalízis [116].



Ugyanezen okból kifolyólag valószínűsítem, hogy korábban a III.36. ábrán bemutatott, a CuGGG-vel 11-es pH-n végzett katalízist is elsősorban molekuláris folyamatok vezérlik és csak másodsorban, a buborékok által a konvekcióval szemben árnyékolt térrészekben, a lokális pH-csökkenés révén bomlik el a komplex spektrálisan láthatatlan mennyiségű része – amit szemmel is követhetünk az előbb említett ábrán.

Az egyszeresen oxidált forma Cu(III) centrumot tartalmaz, jellemző rá a síknégyszetes geometria és semleges közegben való stabilitás, viszont sav és bázis jelenlétére érzékeny [112], [185]. A peptidek metilén-hidrogénjének metilcsoportra cserélésével olyan mértékben növelhető a savakkal szembeni tolerancia, hogy az α -aminoizovajsavakból képzett Cu(III)(Aib)₃ tripeptid 0,1 mol/l-es perklórsavban is stabil [112], [184]. Ebből levonható, hogy sav és bázis jelenlétére a rézion oxidálni képes a ligandumot és a gyökös folyamatban kitüntetett szerep jut a metilénhidrogéneknek [186]. Habár a Cu(III)-triglicin lúgos közegben képes oxidálni önnön C-terminális karboxilcsoportját, fényérzékeny is, de 9-es pH-n a felezési ideje még mindig percekben mérhető, ami az elektrokémiai reakciók időskáláján stabilnak nevezhető [184], [209]. Ezzel együtt, ha a Cu(I) jelenlétére sem ad választ, természetesen figyelembe kell vennünk, hogy a Cu(III)GGG forma spontán bomlásra is képes.

Végül, ugyan a síknégyszetes geometria a kedvezményezett Cu(III)-tripeptidek esetén, *mivel a triglicinnek csak metilén-csoportjai vannak, melyeken a hidrogének térkitöltése kevésbé meghatározó, az axiális irányú koordináció lehetősége és ezzel a stabilitás megváltozása egyértelműen nem zárható ki.*

Az első elektronátmenetek

A pH-független első elektronátmenet egyértelműen a Cu(II) centrum oxidálásának standardpotenciáljával megfelelő 0,70-0,75 V közötti érték, ami az irodalmi adatokkal egyezik [112]. A III.48. **b**) ábrán, közel semleges kémhatású elektrolitban kialakuló, 390 nm-es lokális maximummal rendelkező Cu(III) forma ugyancsak a Cu(III)-tripeptidekre jellemző 380-400 nm tartományba esik (megjegyzés: 260-280 nm-nél is van éles elnyelésük, de technikai okok miatt, vagyis az ITO üveg hordozója miatt nem tudtuk mérni) [184]. Az előbb említett elnyelési tartományon kívül kiugró értéként 365 nm-t is mértek de kizárólag ciklikus Cu(III)-tetrapeptidek esetén [186].

A 9-es pH-n végzett szekvenciás spektroelektrokémiai mérésekben – még a küszöbpotenciál elérése előtt – 355 nm-en mutatott elnyelési maximumot az anódközelben kialakuló köztitermék (III.41. ábra). Mivel a Cu(III)GGG elnyelését 380-400 nm között váránk, ez az oxidált forma biztosan nem Cu(III)GGG alakú. Az egyetlen ésszerű magyarázat, hogy Cu(III)-at tartalmazó komplex $B(OH)_4^-$ anionnal koordinált formája is jelen van.

Tehát a borát puffert tartalmazó rendszerben – amennyiben a tömbfázisban $CuLH_2$ és $B(OH)_4^-$ egyaránt jelen van – kényszerfeszültség hatására *a borátmentes és a tetrahidroxoboráttal koordinált speciesz oxidált formája is megfigyelhető.*

Az alacsony pH-n végzett elektrolízis spektrofotometriás követésekor 390 nm-en maximálódó spektrumot láthattunk a III.48. **b**) ábrán. A $B(OH)_4^-$ ion aránya 7,34-es pH-n mindössze 1,54% – VII.1. ábra koncentrációeloszlása alapján számolva – tehát nagyságrendileg összemérhető a koncentrációja magával a komplexszel. A koordinált és a szabad forma közti egyensúly itt az utóbbi forma javára eltolt és egész egyszerűen nem képződik annyi a Cu(III)GGG-borát komplexből, hogy annak magas moláris abszorptivitása 355 nm-en felülmúlja a Cu(III)GGG szabad ionét. Megjegyzés: a III.48. **b**) ábrán bő egy óra elteltével kezd plató kialakulni 360-390 nm között, ami utalhat a koordinált forma gyenge dúsulására.

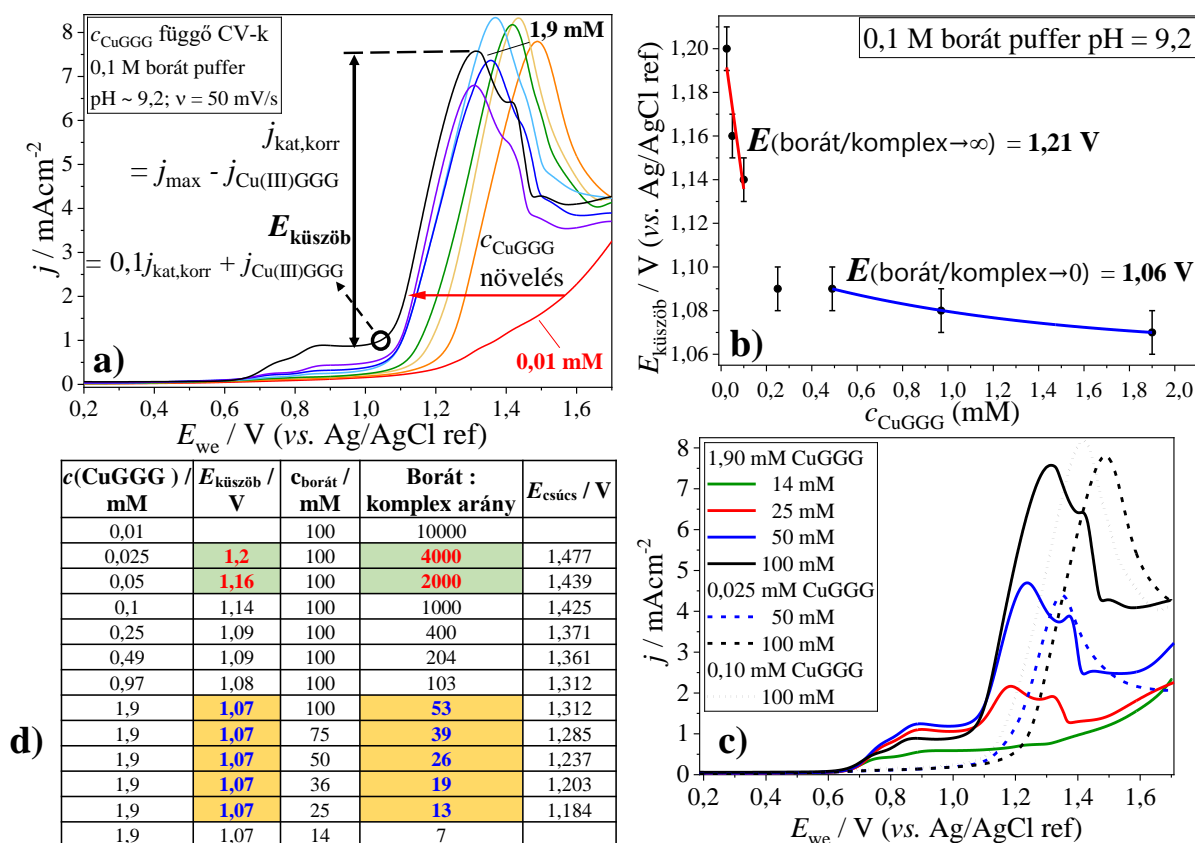
A 7,34-es pH-n végzett kísérletek lényeges információt hordoznak: *alacsony Cu(III)-borát képződése esetén a molekuláris mechanizmus a meghatározó.*



Küszöbpotenciálok és áramsűrűség-küszöbértékek

A javasolt mechanizmus felállításához vezető út következő lépése, hogy a CuGGG-vel 9–9,2-es pH-n készített, három kiemelt vizsgálatban keresztkapcsolatokat találjunk, melyek a következők: komplexkoncentráció-függő voltammogramok 0,1 mol/l borát pufferben (III.30. ábra), valamint a borát puffer koncentrációjának változása 0,025 mmol/l (III.32. ábra), illetve 1,9 mmol/l alkalmazott CuGGG koncentráció mellett (III.33. ábra).

A III.49. ábrán összefoglalom a fő jelenségeket.



III.49. ábra. A komplex koncentrációjának **a)** változása 0,1 mol/l borát pufferben – $E_{\text{küszöb}}$ meghatározása; **b)** a küszöbpotenciálra való hatása; **c)** a maximális áramsűrűségtől való függetlensége és a voltammogram megváltozása 14 mM és 25 mM borátkoncentráció között. Továbbá **d)** összefoglaló táblázat származtatott értékekről

A III.49. **a)** ábra megmutatja, hogy 50–4000-szeres pufferfelesleg-tartományon a voltammogram áramsűrűség-maximuma jó közelítéssel változatlan. Azonban ehhez a maximumhoz tartozó küszöbpotenciál értéke a komplex koncentrációjának növelésével csökken. A jelenség maga, hogy a puffer-komplex arány növelése csökkenti a küszöbpotenciál környezetében a katalitikus teljesítményt adó Cu(III)-oxilgyök mennyiségét ellentmond a proton csatolt transzfer effektusának. De ahogy már korábban kiderült, a komplex első elektronleadásának két terméke van. A boráttal koordinált ($\lambda_{\text{max}} \approx 355 \text{ nm}$) és a borátmentes forma ($\lambda_{\text{max}} \approx 390 \text{ nm}$). Ebből következően a Cu(III)-oxilgyök reaktív intermedierből ugyancsak kétféle lehetséges, az elérhető első oxidációs forma mennyiségétől függően. Magas borát-komplex aránynál a $B(\text{OH})_4^-$ ionnal koordinált formájú reaktív intermedier a meghatározó, míg alacsonyabb pufferfelesleg esetén a megnövekedett borátmentes forma részaránya válik a küszöbpotenciál meghatározójává.



A két összetételhez küszöbpotenciálokat rendeltem a III.49. b) ábrán. A Cu(III)-borát-oxil gyök 1,21 V körül termelődik katalitikusan aktív mennyiségben, míg a Cu(III)-oxil hozzávetőlegesen 1,06 V-on – noha teljesen puffermentes közegben katalízist nem értünk el. Ez utóbbit igazolja, hogy kis pufferfelesleg esetén drasztikusan lecsökken a katalízis, amint az látható a III.49. c) ábrán a 13-1 és 7-1 puffer-komplex aránynál mért voltammogramok eltéréseiben.

A III.49. d) táblázatban két jellemző csoportot emeltem ki. Az egyikben (zöld alapon pirossal) a borátkoordinált forma dominanciájából származó eredmények látszanak, míg a másik halmaz (sárga alapon kékkkel) a minimumát elért küszöbpotenciálhoz tartozó puffer-komplex tartomány, amit a komplexnél egy-másfél nagyságrenddel nagyobb puffertöbblet esetén várhatunk.

Homogén vs. Heterogén folyamatok

A mozaik utolsó darabját az irodalmi ismeretek adják. Ha megnézzük, hogy a borát pufferben fellelhető katalizátorok közül melyekből alakul ki *in situ* heterogén katalizátor, arra a következtetésre juthatunk, hogy az esetek 67%-ában a bemutatott komplexek prekursorként viselkednek (lásd: I.5.5.2. szakasz és a cikkünk [81]). Fordítsuk meg: tegyük fel, hogy a molekuláris viselkedés a különleges és nem a heterogén prekurió! Nézzük meg, mi a homogén mechanizmus szerint működő katalizátorokban a közös. A semleges közeg, magas borát koncentráció együtt garancia a molekuláris működésre ([96]), azonban a pH alapján már nem tehetünk egyértelmű kijelentéseket. Azok viszont, melyek szerkezete kiterjedt aromás gyűrűkkel rendelkezik – így vélhetőleg képesek a párosítatlan elektron delokalizáció útján történő stabilizálására – többségében nem mutatnak bomlást. Egy kivétel van, egy Robson-típusú katalizátor, azonban ebből redukzív bomlással és nem anódon kapták a később vízoxidációra is alkalmas, katalitikusan aktív depozitumot [157], [210]. A bomlásra hajlamos rézkomplexek többségében alkil láncot tartalmaznak vagy szervesen sók. A glicilglicin bár kétfogú ligandum ([211]) *bisz*-komplexe szintén heterogén prekursor [162]. Csupán irodalmi anyagokra alapozva tegyük fel, hogy a párosítatlan elektron delokalizációja a bomlás ellen hat.

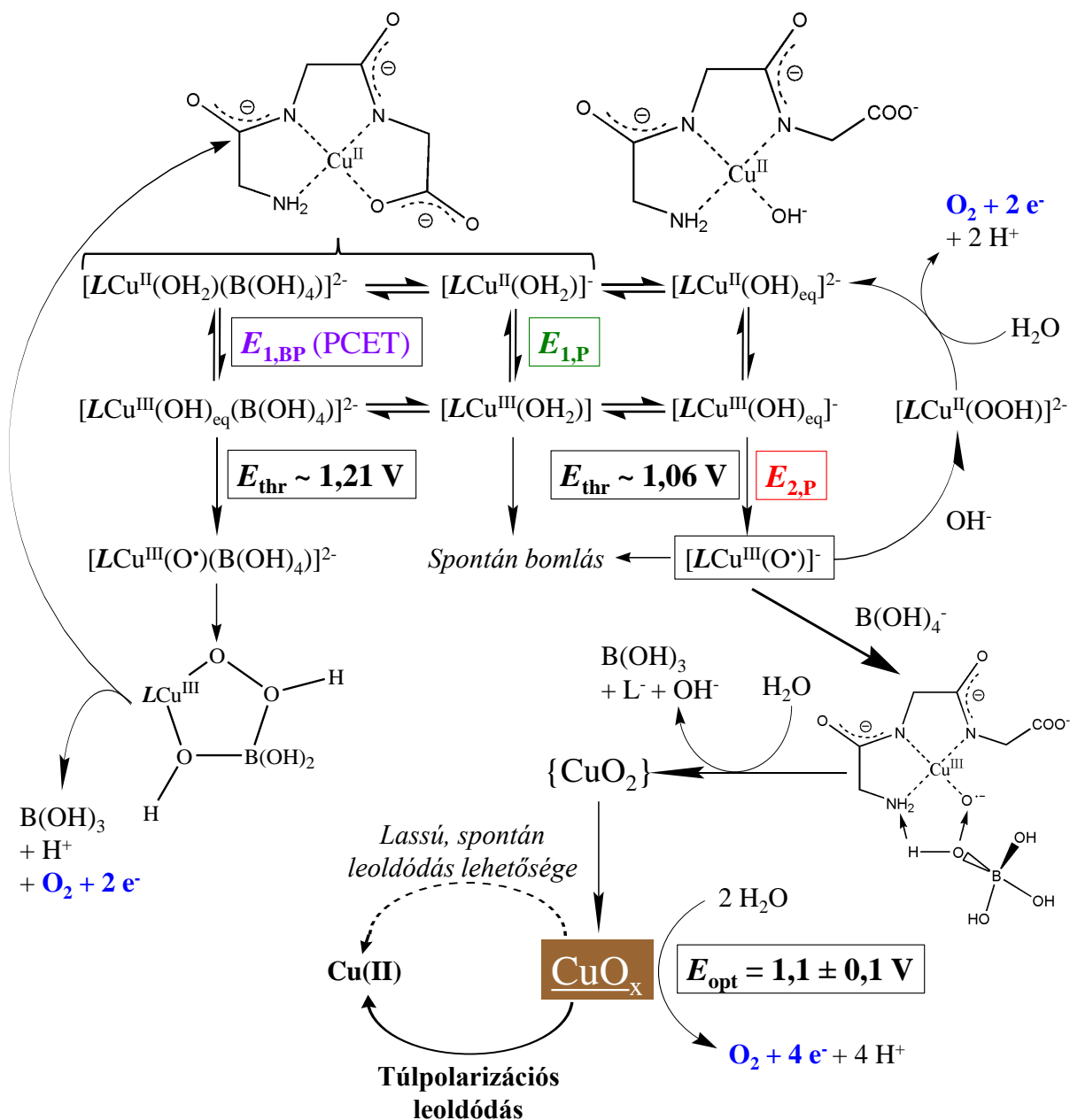
A víz oxidációjának első lépése a hidroxilgyök képződése, katalizátormentes környezetben a további folyamatokat ez határozza meg. A $B(OH)_4^- + e^- \rightleftharpoons B(OH)_4$ folyamat standard-elektrodpotenciálja 1,4 V ([212]), míg a szabad hidroxid anioné 2,02 V (vs. SHE) (lásd: I.1. táblázat). A komplexek kételektronos oxidációjával kapott erősen elektrofil Cu(III)-oxilgyök reaktív intermedierhez való affinitása a tetrahydroxoborát anionnak várhatóan nagyobb lesz, mint a hidroxidionnak vagy a vízmolekulának. Az utóbbiból 3-4 nagyságrenddel több áll rendelkezésre, így az affinitás csak részben használható fel a mechanizmus tárgyalásakor. Azonban annak, hogy olyan ligandumokat tartalmazó komplexek bomlanak, ahol a párosítatlan elektron előfordulási valószínűsége a Cu(III)-oxil oxigénjén a legmagasabb, talán van releváns hatása.

A bomláskor képződő depozitumról már korábban kiderült, hogy Cu(I) formát is tartalmazó, amorf struktúra (III.42. és a VII.16. ábrák). A peroxoborátok illetve hidrogén-peroxid és borát egyensúlyát már mások alaposan vizsgálták [187]. Mivel rossz nukleofil vegyület, így kialakulását követően a rézcentrumról való spontán disszociációja sem kizárható [213]. Viszont konkrétan oszcillációs reakciókban kimutattak már Cu(I)-re utaló jeleket perborát jelenlétében [214]. De ha másképp közelítjük meg, a Haber-Weiss ciklusban is kialakul, ha a rezet többnyire csak lábjegyzetekben említik is [215], [216]. Ezen felül pedig a Cu(II)-rodanid-peroxid oszcillációs rendszer vizsgálata ([217]) megkívánta a lúgos közegű Cu(II)-H₂O₂ vizsgálatát, ahol Epstein is valószínűsítette a réz-peroxid barnás csapadék képződését [218].

Itt ragadnám meg az alkalmat arra, hogy hivatkozzak a réz-szulfát komplexszel való gyűrűs peroxo-intermedier számolására, ahol a komplex teljes mennyisége végig koordinált pufferaniont tartalmazott [96]. A kérdésre pedig, hogy lehetséges-e más pufferanionokkal gyűrűs peroxo-intermedier képződése egy tartalmas könyvszelet ad választ: a peroxokarbonát, peroxoszulfát, peroxofoszfát, peroxonitrát, peroxokarboxilát létező vegyületek [219].



A III.50. ábrán a fenti megfontolások alapján feltételezhető teljes mechanizmus: a CuGGG reaktív köztiterméke intermolekuláris nukleofil addíciós reakcióban perborát-származékot képez, nagyon rövid idő alatt képes tönkretenni a termodinamikailag stabil komplexet, míg a koordinált B(OH)_4^- -ot tartalmazó intramolekuláris addíció molekuláris katalízishez vezet. A dekomplexálás legegyszerűbb módja, ha az egyik nitrogéndonor a réz-peroxid képződésével szimultán protonálódik és disszociál.



III.50. ábra. A CuGGG komplex vízóxidációs katalizátor működésének feltételezett mechanizmusa a 7,3–11-es pH-tartományon, a megfontolások alapján. Az áttekinthetőség miatt L jelöli az $[\text{LH}_2]^{3-}$ formájú ligandumot; a heterogén katalízis a barnával kiemelt CuO_x -on történik

IV. fejezet

Összefoglalás

Molekuláris katalitikus rendszerek

Az irodalom meglehetősen gazdag különböző vízoxidációs katalizátor komplexet képző ligandumokban, melyek – pár hatalmas ionerősségű, korrozív közegben létező halogenidkomplextet leszámítva – a rézionhoz vagy nitrogén vagy oxigén donoratomon keresztül koordinálnak. A ligandumok az egyszerűtől a bonyolultig általában egy vagy több kelátgyűrűt képeznek a Cu(II)ionnal.

Tegyük fel, hogy van egy olyan ligandumunk, ami a szokványostól eltérően több rézkötő karral rendelkezik !

A nem-szokványos ligandum egy csomóponti elágazásból 3 olyan ágat is tartalmaz, melyek kizárólagos módon képes fémion megkötésére, azaz 1 ligandum egyszerre csak 1 fémiont köt. Az elágazást a diaminopropionsav molekula biztosítja, ami 2 aminosavat azok C-terminálisán és 1-et annak N-terminálisán keresztül képes amidkötéssel dokkolni. Az N-terminálison kötött aminosav karboxilát végét amidálva annak további koordinációja erősen legyengíthető. Az így kialakuló mesterséges tripeptid 5 és 6 tagú kelátciklusokat képes létrehozni a fémionnal. A kiinduló egyensúlyi rendszer összetételét elsősorban a fémion-ligandum aránnyal és pH-val befolyásolhatjuk, azaz relatíve kevés változónk van.

A létrejött komplexek vízoldhatósága kiváló, ami azt jelenti, hogy mmol/l koncentrációjú puffermentes, lúgos oldatok napokig eltarthatóak, a szűk keresztmetszetet a rendelkezésre álló anyag mennyisége jelenti.

Az első komplexképző ligandumokat az egyszerűség (glicin) és a biológia méme (hisztidin, aszparaginsav) inspirálta. Kiderült, hogy jó homogén vízoxidációs katalizátorok, továbbá polielektrolitokkal felületen heterogenizálhatóak, azaz kirétegezhetőek. Nagyjából ennek megismerése végén kapcsolódtam be a kutatásba.

Az első közösen dokumentált, publikált kutatásunk anyaga jó modellrendszernek bizonyult, megismerhettem rajta alapvető jelenségeket: különváló, jól azonosítható áramcsúcsok, egyszerű UV-látható spektrum, szépen követhető katalízis, ahogy a háttértől messze eltávolodnak a komplexet tartalmazó oldat voltammogramjai és a szakirodalomban a hatékonyság jellemzésére bevált, származtatott paraméterek is meghatározhatóak. Ez volt az első közös publikációnk és ez adta az első tézispontomat. A vizsgált egycentrumú homogén katalizátor egyik különlegessége a magas kloridion toleranciája – ami nem jellemző a réztartalmú katalizátorokra –, cserébe a puffer szerepét is betöltő foszfát-anion inhibíciós hatással rendelkezik [172].

A kreatív és egyedi ligandumszerkezet, a lúgos közeg, a homogén katalízis, a jó vízoldhatóság és a stabilitás elég jól áttekinthető paraméterteret teremt.



A későbbi generációs szerkezetek már három diaminopropionsav alegységet tartalmaztak, így a komplex már három fémion megkötésére lett képes. A hátról két zseb egymáshoz képest szuverén alegységként katalizálja a vízbontást, azonban a harmadik kötőhelyet betöltő fémion valamelyik alegységgel mindig együttműködik. Ennek köszönhetően jelentős aktivitásnövekedést, valamint a túlfeszültség csökkenését is tapasztaltuk. Ennek sikere és a belőle készült publikáció alapozta meg a második tézispontomat [180].

Az, hogy homogén vagy heterogén a katalízis – avagy a makromechanizmus – többnyire szemmel eldönthető: az *ex situ* létrehozott katalitikus bevonat nem oldódik be vagy egy film képződik az anódon elektrolízis közben. A folyamat mikéntje, azaz a mikromechanizmus már sokkal rejtélyesebb. 2010-es évek óta formálódik, hozzárakunk és elveszünk belőle de az összes eddig közölt cikkben az első lépés a Cu(II) fémion oxidációja. Logikusan ha tehát biztos talajról akarunk indulni, megpróbálunk összefüggést találni az első lépés és a katalitikus aktivitás között. Lehetséges-e a Cu(II)/(III) átmenet energiájának finomhangolásával befolyásolni a túlfeszültséget vagy a katalitikus teljesítményt?

Több DAP kapcsolóegységet tartalmazó és két makrociklusos peptidkomplex közös paraméterterben való vizsgálatához borát puffer használatára volt szükség, ezzel a pH is változott és az ionösszetétel. Kiválóan sikerült a finomhangolás: a legkisebb és legnagyobb Cu(II)/(III) formálpotenciál között 800 mV eltérés van! De ez önmagában kevés a csodához, mert megjelent a puffernek nem csak a pH-stabilizációs, de a katalízist befolyásoló szerepe is. Ez egy kulcsfontosságú ismeret volt, megtudtuk, hogy nem tervezhetünk két lépéssel előre akkor sem, ha olyan kiindulási termodinamikailag stabil rendszerünk van, amely Cu(III) formát tartalmaz. Erről poszterbeszámolót készítettem és ez adja a harmadik tézispontomat.

Ismeretlen paraméterter

A borát puffer vonalán továbbhaladva, tegyük fel, hogy koordinál, inhibeál, vagy „nem végzi az általunk előírt dolgot”. Mit tehetnénk? Meg kell változtatnunk a ligandumot – amit már valójában elkezdünk a makrociklusos változatok vizsgálatával. Azonban ellenkező irányban: a lehetséges donatorok számát csökkentenünk kell. Így kerültek terítékre a lineáris peptid ligandumok.

Ezek a komplexek rendkívül „furcsák” voltak. A tesztanyagok egy része eleve nehezen vizsgálható, de a stabil, izomerszegény komplexek a borát pufferben homogén katalízis helyett katalitikus filmet képezve az anódon elbomlottak, míg foszfát pufferben szép, homogén katalitikus hatást mutattak.

Szóval a puffer és pH dönti el, hogy homogén vagy heterogén lesz-e a katalízis? Elfogyott az anyag, de a megismerés épp elég volt ahhoz, hogy tudjuk, mivel érdemes folytatnunk a kutatást.

A számos nyitva maradt ajtó miatt ebből nem készítettem tézispontot. De minden tapasztalat ezerszeresen kifizetődött a negyedik tézispont anyagában.

Molekuláris és heterogén katalízis

A korábbi lineáris peptideknél tapasztalt jelenség alapos kivizsgálásához olyan ligandumra volt szükség, ami kereskedelmi forgalomból is beszerezhető, mert anyagigényes mérések következtek.



Rövid megfontolásokat követően a legegyszerűbb, legolcsóbb beszerezhető tripeptid került terítékre. A réz-triglicin komplexnél kimutattuk, hogy molekuláris katalízisre is képes, de belőle ITO, BDD és GC elektródfelületekre a borát maximális pufferekapacitásának pH-ja körül nanostrukturált, vegyes, +1 és +2 oxidációs állapotú rezet is tartalmazó oxid bevonat deponálható, ami a kis felületi érdességű anódokról túlpolarizálással visszaoldható. Azonban, egy ugyancsak nanostrukturált hematit felület képes megvédeni és katalitikusan aktív szuperstruktúrát alkot vele [158]. Habár a heterogén katalizátor amorf szerkezetű, arra a tényre, hogy a Cu(I) stabil lehet aerob közegben Cu(II) mellett, a ritka, fekete színű paramelakonit ásvány (Cu_4O_3) léte a bizonyíték.

A negyedik tézispont alapjául szolgáló cikk és poszter sikere miatt szívből ajánlom a munkám elolvasását.

Kitekintés

Az első három tézispont alapanyagául szolgáló ligandumok használata nem költséghatékony. Alkalmazott kutatás alapjául egyedül a CuGGG szolgálhat, de ehhez találni kell olyan felületet, ami nemcsak képes a polarizáció szemben megvédeni a heterogén katalizátort, de katalitikusan sokkal hatékonyabb, mint az ismertett hematit alapú szuperstruktúra.

Most tegyük fel, hogy a fémion környezetének oxidációs túlfeszültsége alacsonyabb, mint a Cu(II)/(III) átmenet, avagy az első oxidációs lépés egy ligandumcentráltságú folyamat. Így nem irreleváns, hogy a másodsor oxidált forma határszerkezete naszcens oxigént koordinál. Egy dologgal tudom megtámogatni, hogy létezhet ilyen, a Cu(II)/(III) standard-elektrodpotenciáljai azonos a naszcens oxigénével (lásd: I.2. táblázat). A donorkörnyezet erre természetesen hatással van.

Egy $\text{Cu}^{2+}\text{O}_2^0$ szerkezet vízáddíciós PCET folyamatában kétféle terméket kaphatunk, egy Cu^+O_2^- -t és a korábban megismert egyszerű WNA peroxi-intermedierét. Tehát ha létezik olyan ligandum, melyben kedvezőek a ligandumcentráltságú átmenetek, a fémionnak már csak annyi szerepe lesz, hogy Lewis-savként vizet kössön, ne oxidálódjon és gyorsan cserélődjön a koordinált víz. Ezzel visszajutottunk a vízmolekula cserefrekvenciájához és talán oda, hogy mit keres egy kalcium ion a PSII sötétreakciós fázisában – azon kívül, hogy kedvező a mérete. A kalcium különlegessége, hogy nem oxidálható, magas koordinációs számú (a PSII-ben 4 vízmolekula és 3 kubánalkotó atom [12]), a harmadik leggyakoribb fém a földkéregben. Ligandumcentráltságú katalízishez a Ca^{2+} egy tökéletes fémion. Számos publikáció foglalkozik a kalcium szerepével a PSII rendszerben [84], [220]–[222].

És mindig marad rejtély, mert – ahogy az Előszóban említettem – soha nem fogjuk tudni pontosan, hogy milyen mély a nyúl ürege.



Irodalom

- [1] „Statistical Review of World Energy 2022”. en. (2022), cím: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf>.
- [2] J. Mitali, S. Dhinakaran és A. A. Mohamad, „Energy storage systems: A review”, en, *Energy Storage and Saving*, 2022. júl., ISSN: 2772-6835. DOI: 10.1016/j.enSS.2022.07.002.
- [3] A. Steinfeld, „Solar thermochemical production of hydrogen—a review”, en, *Solar Energy, Solar Hydrogen*, 78. évf., 5. sz., 603–615. old., 2005. máj., ISSN: 0038-092X. DOI: 10.1016/j.solener.2003.12.012.
- [4] J. O. Bockris, B. Dandapani, D. Cocke és J. Ghoroghchian, „On the splitting of water”, en, *International Journal of Hydrogen Energy*, 10. évf., 3. sz., 179–201. old., 1985. jan., ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/0360-3199(85)90025-4.
- [5] V. Morosini, T. Chave, M. Viro, P. Moisy és S. I. Nikitenko, „Sonochemical water splitting in the presence of powdered metal oxides”, en, *Ultrasonics Sonochemistry*, 29. évf., 512–516. old., 2016. márc., ISSN: 1350-4177. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2015.11.006.
- [6] I. Roger, S. Rau és C. Streb, „Sonochemical Hydrogen Production as a Potential Interference in Light-Driven Hydrogen Evolution Catalysis”, *ACS Omega*, 5. évf., 33. sz., 21250–21253. old., 2020. aug., Publisher: American Chemical Society. DOI: 10.1021/acsomega.0c03110.
- [7] S. Le Caër, „Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H₂ Production under Ionizing Radiation”, en, *Water*, 3. évf., 1. sz., 235–253. old., 2011. márc., Number: 1, ISSN: 2073-4441. DOI: 10.3390/w3010235.
- [8] J. Ghoroghchian és J. O. Bockris, „Use of a homopolar generator in hydrogen production from water”, en, *International Journal of Hydrogen Energy*, 10. évf., 2. sz., 101–112. old., 1985. jan., ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/0360-3199(85)90042-4.
- [9] A. Nowogrodzki, „The world’s strongest MRI machines are pushing human imaging to new limits”, en, *Nature*, 563. évf., 7729. sz., 24–26. old., 2018. okt. DOI: 10.1038/d41586-018-07182-7.
- [10] N. Serpone, D. Lawless és R. Terzian, „Solar fuels: Status and perspectives”, en, *Solar Energy*, 49. évf., 4. sz., 221–234. old., 1992. okt., ISSN: 0038-092X. DOI: 10.1016/0038-092X(92)90001-Q.
- [11] H. Inoue, T. Shimada, Y. Kou és tsai., „The Water Oxidation Bottleneck in Artificial Photosynthesis: How Can We Get Through It? An Alternative Route Involving a Two-Electron Process”, en, *ChemSusChem*, n/a–n/a., 2011. jan., ISSN: 18645631. DOI: 10.1002/cssc.201000385.



- [12] Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen és N. Kamiya, „Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9 Å”, *Nature*, 473. évf., 7345. sz., 55–60. old., 2011. máj., ISSN: 0028-0836, 1476-4687. DOI: 10.1038/nature09913.
- [13] A. Coehn, „Studien über photochemische Gleichgewichte. IV. Das Lichtgleichgewicht Knallgas-Wasserdampf”, en, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 43. évf., 1. sz., 880–884. old., 1910, ISSN: 1099-0682. DOI: 10.1002/cber.191004301149.
- [14] E. Baur, „Über ein Modell der Kohlensäureassimilation”, de, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 63U évf., 1. sz., 683–710. old., 1908. jún., Publisher: De Gruyter (O), ISSN: 2196-7156. DOI: 10.1515/zpch-1908-6344.
- [15] J. Weiss és D. Porret, „Photochemical Reduction of Ceric Ions by Water”, en, *Nature*, 139. évf., 3528. sz., 1019–1020. old., 1937. jún., Number: 3528 Publisher: Nature Publishing Group, ISSN: 1476-4687. DOI: 10.1038/1391019a0.
- [16] L. J. Heidt és M. E. Smith, „Quantum Yields of the Photochemical Reduction of Ceric Ions by Water and Evidence for the Dimerization of Ceric Ions”, *Journal of the American Chemical Society*, 70. évf., 7. sz., 2476–2481. old., 1948. júl., Publisher: American Chemical Society, ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja01187a050.
- [17] L. J. Heidt és A. F. Mcmillan, „[Conversion of sunlight into chemical energy available in storage for man’s use]”, und, *Science (New York, N.Y.)*, 117. évf., 3030. sz., 75–76. old., 1953. jan., ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.117.3030.75.
- [18] D. Kolp és H. C. Thomas, „Rates of Water Oxidation in Ceric Perchlorate Solutions”, *Journal of the American Chemical Society*, 71. évf., 9. sz., 3047–3049. old., 1949. DOI: 10.1021/ja01177a030.
- [19] R. J. Marcus, „Chemical Conversion of Solar Energy”, *Science*, 123. évf., 3193. sz., 399–405. old., 1956. márc., Publisher: American Association for the Advancement of Science. DOI: 10.1126/science.123.3193.399.
- [20] S. Levine, H. Halter és F. Mannis, „Photochemical aspects of solar energy utilization”, en, *Solar Energy*, 2. évf., 2. sz., 11–21. old., 1958. ápr., ISSN: 0038-092X. DOI: 10.1016/0038-092X(58)90026-4.
- [21] A. Fujishima, K.-i. Honda és S.-i. Kikuchi, „Photosensitized Electrolytic Oxidation on Semiconducting n-Type TiO₂ Electrode”, ja, *The Journal of the Society of Chemical Industry, Japan*, 72. évf., 1. sz., 108–113. old., 1969, ISSN: 0023-2734, 2185-0860. DOI: 10.1246/nikkashi1898.72.108.
- [22] A. Fujishima és K. Honda, „Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode”, en, *Nature*, 238. évf., 5358. sz., 37–38. old., 1972. júl., ISSN: 0028-0836, 1476-4687. DOI: 10.1038/238037a0.
- [23] C. G. Stevens, N. J. Wessman, J. E. Bowman és W. J. Ramsey, „Photolysis of water vapor on titanium/TiO₂ surfaces”, en, *Chemical Physics Letters*, 91. évf., 5. sz., 335–338. old., 1982. szept., ISSN: 0009-2614. DOI: 10.1016/0009-2614(82)83295-8.
- [24] B. P. Sullivan, H. Abruna, H. O. Finklea és tsai., „Multiple emissions from charge transfer excited states of ruthenium(II)—polypyridine complexes”, en, *Chemical Physics Letters*, 58. évf., 3. sz., 389–393. old., 1978. okt., ISSN: 0009-2614. DOI: 10.1016/0009-2614(78)85059-3.



- [25] M. Kirch, J.-M. Lehn és J.-P. Sauvage, „Hydrogen Generation by Visible Light Irradiation of Aqueous Solutions of Metal Complexes. An approach to the photochemical conversion and storage of solar energy”, en, *Helvetica Chimica Acta*, 62. évf., 4. sz., 1345–1384. old., 1979, ISSN: 1522-2675. DOI: <https://doi.org/10.1002/hlca.19790620449>.
- [26] H. Ishida, S. Tobita, Y. Hasegawa, R. Katoh és K. Nozaki, „Recent advances in instrumentation for absolute emission quantum yield measurements”, en, *Coordination Chemistry Reviews*, 18th International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds Sapporo, 2009, 254. évf., 21. sz., 2449–2458. old., 2010. nov., ISSN: 0010-8545. DOI: [10.1016/j.ccr.2010.04.006](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.04.006).
- [27] U. Lachish, M. Ottolenghi és J. Rabani, „Triplet-triplet annihilation of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ in micelle solutions”, *Journal of the American Chemical Society*, 99. évf., 24. sz., 8062–8063. old., 1977. DOI: [10.1021/ja00466a054](https://doi.org/10.1021/ja00466a054).
- [28] N. Sutin, „Light-induced electron transfer reactions”, en, *Journal of Photochemistry*, 10. évf., 1. sz., 19–40. old., 1979. jan., ISSN: 0047-2670. DOI: [10.1016/0047-2670\(79\)80035-0](https://doi.org/10.1016/0047-2670(79)80035-0).
- [29] J. Kiwi és M. Grätzel, „Oxygen Evolution from Water via Redox Catalysis”, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 17. évf., 11. sz., 860–861. old., 1978, eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.197808602>, ISSN: 1521-3773. DOI: [10.1002/anie.197808602](https://doi.org/10.1002/anie.197808602).
- [30] C. P. Anderson, D. J. Salmon, T. J. Meyer és R. C. Young, „Photochemical Generation of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ and O_2^- ”, *Journal of the American Chemical Society*, 99. évf., 6. sz., 1980–1982. old., 1977. márc., Publisher: American Chemical Society, ISSN: 0002-7863. DOI: [10.1021/ja00448a054](https://doi.org/10.1021/ja00448a054).
- [31] Q. G. Mulazzani, S. Emmi, P. G. Fuochi, M. Z. Hoffman és M. Venturi, „On the nature of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(1+) ion in aqueous solution”, *Journal of the American Chemical Society*, 100. évf., 3. sz., 981–983. old., 1978. febr., Publisher: American Chemical Society, ISSN: 0002-7863. DOI: [10.1021/ja00471a059](https://doi.org/10.1021/ja00471a059).
- [32] K. Kalyanasundaram, J. Kiwi és M. Grätzel, „Hydrogen Evolution from Water by Visible Light, a Homogeneous Three Component Test System for Redox Catalysis”, en, *Helvetica Chimica Acta*, 61. évf., 7. sz., 2720–2730. old., 1978, ISSN: 1522-2675. DOI: [10.1002/hlca.19780610740](https://doi.org/10.1002/hlca.19780610740).
- [33] A. R. Parent, T. P. Brewster, W. De Wolf, R. H. Crabtree és G. W. Brudvig, „Sodium Periodate as a Primary Oxidant for Water-Oxidation Catalysts”, *Inorganic Chemistry*, 51. évf., 11. sz., 6147–6152. old., 2012. jún., Publisher: American Chemical Society, ISSN: 0020-1669. DOI: [10.1021/ic300154x](https://doi.org/10.1021/ic300154x).
- [34] Y. Pellegrin és F. Odobel, „Sacrificial electron donor reagents for solar fuel production”, en, *Comptes Rendus Chimie*, Artificial photosynthesis / La photosynthèse artificielle, 20. évf., 3. sz., 283–295. old., 2017. márc., ISSN: 1631-0748. DOI: [10.1016/j.crci.2015.11.026](https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.11.026).
- [35] C. Ottone, S. Hernández, M. Armandi és B. Bonelli, „Sacrificial Oxidants as a Means to Study the Catalytic Activity of Water Oxidation Catalysts”, en, *Testing Novel Water Oxidation Catalysts for Solar Fuels Production*, PoliTO Springer Series sor., C. Ottone, S. Hernández, M. Armandi és B. Bonelli, szerk., Cham: Springer International Publishing, 2019, 29–47. old., ISBN: 978-3-030-12712-1. DOI: [10.1007/978-3-030-12712-1_3](https://doi.org/10.1007/978-3-030-12712-1_3).



- [36] Z. Mazloomi, J. Margalef, M. Gil-Sepulcre és tsai., „Effect of Ligand Chelation and Sacrificial Oxidant on the Integrity of Triazole-Based Carbene Iridium Water Oxidation Catalysts”, *Inorganic Chemistry*, 59. évf., 17. sz., 12337–12347. old., 2020. szept., Publisher: American Chemical Society, ISSN: 0020-1669. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c01439.
- [37] R. de Levie, „The electrolysis of water”, en, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 476. évf., 1. sz., 92–93. old., 1999. okt., ISSN: 1572-6657. DOI: 10.1016/S0022-0728(99)00365-4.
- [38] H. Berg, „Johann Wilhelm Ritter - The Founder of Scientific Electrochemistry”, *Review of Polarography*, 54. évf., 2. sz., 99–103. old., 2008, Polarography Lounge. DOI: 10.5189/revpolarography.54.99.
- [39] W. Kreuter és H. Hofmann, „Electrolysis: The important energy transformer in a world of sustainable energy”, en, *International Journal of Hydrogen Energy*, 23. évf., 8. sz., 661–666. old., 1998. aug., ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/S0360-3199(97)00109-2.
- [40] J.-C. Millet, „Cellules d'électrolyse chlore-soude”, fr, *Technique de l'ingénieur*, J 4 804 évf., 1–16. old., 2008. jún. DOI: 10.51257/a-v1-j4804.
- [41] M. Chatenet, B. G. Pollet, D. R. Dekel és tsai., „Water electrolysis: from textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments”, en, *Chemical Society Reviews*, 51. évf., 11. sz., 4583–4762. old., 2022. jún., Publisher: The Royal Society of Chemistry, ISSN: 1460-4744. DOI: 10.1039/D0CS01079K.
- [42] A. Buttler és H. Spliethoff, „Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review”, en, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82. évf., 2440–2454. old., 2018. febr., ISSN: 1364-0321. DOI: 10.1016/j.rser.2017.09.003.
- [43] „Hydrogen market attractiveness rating (HYMAR) report – october 2021”. en. (2021), cím: <https://auroraer.com/insight/investing-in-european-hydrogen-which-are-the-most-attractive-markets/>.
- [44] M. F. Kaya, N. Demir, N. V. Rees és A. El-Kharouf, „Improving PEM water electrolyser's performance by magnetic field application”, en, *Applied Energy*, 264. évf., 114721. old., 2020. ápr., ISSN: 0306-2619. DOI: 10.1016/j.apenergy.2020.114721.
- [45] M. F. Kaya, N. Demir, M. S. Albawabiji és M. Taş, „Investigation of alkaline water electrolysis performance for different cost effective electrodes under magnetic field”, en, *International Journal of Hydrogen Energy*, Special Issue on The 4th European Conference on Renewable Energy Systems (ECRES 2016), 28-31 August 2016, Istanbul, Turkey, 42. évf., 28. sz., 17583–17592. old., 2017. júl., ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.039.
- [46] A. E. Angulo, D. Frey és M. A. Modestino, „Understanding Bubble-Induced Overpotential Losses in Multiphase Flow Electrochemical Reactors”, *Energy & Fuels*, 36. évf., 14. sz., 7908–7914. old., 2022. júl., Publisher: American Chemical Society, ISSN: 0887-0624. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.2c01543.
- [47] N. S. M. Yusof, S. Anandan, P. Sivashanmugam, E. M. M. Flores és M. Ashokkumar, „A correlation between cavitation bubble temperature, sonoluminescence and interfacial chemistry – A minireview”, en, *Ultrasonics Sonochemistry*, 85. évf., 105988. old., 2022. ápr., ISSN: 1350-4177. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2022.105988.



- [48] F. Cao, R. Ding, Z. Rui és tsai., „Advances in Low Pt Loading Membrane Electrode Assembly for Proton Exchange Membrane Fuel Cells”, en, *Molecules*, 28. évf., 2. sz., 773. old., 2023. jan., Publisher: Multidisciplinary Digital Publishing Institute, ISSN: 1420-3049. DOI: 10.3390/molecules28020773.
- [49] A. Mayyas és M. Mann, „Manufacturing competitiveness analysis for hydrogen refueling stations”, en, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44. évf., 18. sz., 9121–9142. old., 2019. ápr., ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.02.135.
- [50] F. L. Bard A.J., *Electrochemical methods*. Wiley, 2001, ISBN: 0471043729.
- [51] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, en. CRC Press, 2016. jún., Google-Books-ID: VVezDAAAQBAJ, ISBN: 978-1-4987-5429-3.
- [52] R. C. Bray, „Free-radical intermediates in the reduction of oxygen.”, *Biochemical Journal*, 117. évf., 2. sz., 13P–14P., 1970. ápr., ISSN: 0264-6021.
- [53] J. L. Falconer, „Glossary of Terminology Used in Catalysis”, *Catalysis*, J. R. Anderson és M. Boudart, szerk., 10. köt., Series Title: CATALYSIS—Science and Technology, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1996, 177–209. old., ISBN: 978-3-642-61005-9. DOI: 10.1007/978-3-642-61005-9_2.
- [54] F. Liu, J. J. Concepcion, J. W. Jurss, T. Cardolaccia, J. L. Templeton és T. J. Meyer, „Mechanisms of Water Oxidation from the Blue Dimer to Photosystem II”, *Inorganic Chemistry*, 47. évf., 6. sz., 1727–1752. old., 2008. márc., Publisher: American Chemical Society, ISSN: 0020-1669. DOI: 10.1021/ic701249s.
- [55] M. M. Najafpour, R. B. Aghakhanpour, S. Madadkhani, R. Bagheri és Z. Song, „Nanosized rhodium oxide for water oxidation: An organometallic precursor for the preparation of rhodium oxide”, en, *Applied Organometallic Chemistry*, 32. évf., 3. sz., e4118., 2018, ISSN: 1099-0739. DOI: 10.1002/aoc.4118.
- [56] S. Klaus, L. Trotochaud, M.-J. Cheng, M. Head-Gordon és A. T. Bell, „Experimental and Computational Evidence of Highly Active Fe Impurity Sites on the Surface of Oxidized Au for the Electrocatalytic Oxidation of Water in Basic Media”, en, *ChemElectroChem*, 3. évf., 1. sz., 66–73. old., 2016, ISSN: 2196-0216. DOI: 10.1002/celec.201500364.
- [57] M. Salmanion és M. M. Najafpour, „Oxygen-evolution reaction by gold and cobalt in iron and nickel free electrolyte”, en, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46. évf., 2. sz., 1509–1516. old., 2021. jan., ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.10.092.
- [58] W. Wang, Q. Zhao, J. Dong és J. Li, „A novel silver oxides oxygen evolving catalyst for water splitting”, en, *International Journal of Hydrogen Energy*, Hysydays, 36. évf., 13. sz., 7374–7380. old., 2011. júl., ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.03.096.
- [59] T. Nakagawa, N. S. Bjorge és R. W. Murray, „Electrogenerated IrO_x Nanoparticles as Dissolved Redox Catalysts for Water Oxidation”, *Journal of the American Chemical Society*, 131. évf., 43. sz., 15578–15579. old., 2009. nov., Publisher: American Chemical Society, ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja9063298.
- [60] L. Francàs, S. Corby, S. Selim és tsai., „Spectroelectrochemical study of water oxidation on nickel and iron oxyhydroxide electrocatalysts”, en, *Nature Communications*, 10. évf., 1. sz., 5208. old., 2019. nov., Number: 1 Publisher: Nature Publishing Group, ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1038/s41467-019-13061-0.



- [61] R. L. Doyle, I. J. Godwin, M. P. Brandon és M. E. G. Lyons, „Redox and electrochemical water splitting catalytic properties of hydrated metal oxide modified electrodes”, en, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15. évf., 33. sz., 13737–13783. old., 2013. júl., Publisher: The Royal Society of Chemistry, ISSN: 1463-9084. DOI: 10.1039/C3CP51213D.
- [62] R. Pokhrel, M. K. Goetz, S. E. Shaner, X. Wu és S. S. Stahl, „The “Best Catalyst” for Water Oxidation Depends on the Oxidation Method Employed: A Case Study of Manganese Oxides”, *Journal of the American Chemical Society*, 137. évf., 26. sz., 8384–8387. old., 2015. júl., Publisher: American Chemical Society, ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/jacs.5b05093.
- [63] Y. Mousazade, M. M. Najafpour, R. Bagheri és tsai., „A manganese(II) phthalocyanine under water-oxidation reaction: new findings”, en, *Dalton Transactions*, 48. évf., 32. sz., 12147–12158. old., 2019, ISSN: 1477-9234. DOI: 10.1039/C9DT01790A.
- [64] Y. Pan, X. Xu, Y. Zhong és tsai., „Direct evidence of boosted oxygen evolution over perovskite by enhanced lattice oxygen participation”, en, *Nature Communications*, 11. évf., 1. sz., 2002. old., 2020. ápr., Number: 1 Publisher: Nature Publishing Group, ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1038/s41467-020-15873-x.
- [65] C.-F. Chen, G. King, R. M. Dickerson és tsai., „Oxygen-deficient BaTiO_{3-x} perovskite as an efficient bifunctional oxygen electrocatalyst”, en, *Nano Energy*, 13. évf., 423–432. old., 2015. ápr., ISSN: 2211-2855. DOI: 10.1016/j.nanoen.2015.03.005.
- [66] J. Zhang, Z. Zhao, Z. Xia és L. Dai, „A metal-free bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions”, en, *Nature Nanotechnology*, 10. évf., 5. sz., 444–452. old., 2015. máj., Number: 5 Publisher: Nature Publishing Group, ISSN: 1748-3395. DOI: 10.1038/nnano.2015.48.
- [67] S. W. Gersten, G. J. Samuels és T. J. Meyer, „Catalytic oxidation of water by an oxo-bridged ruthenium dimer”, en, *Journal of the American Chemical Society*, 104. évf., 14. sz., 4029–4030. old., 1982. júl., ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja00378a053.
- [68] R. Matheu, M. Z. Ertem, J. Benet-Buchholz és tsai., „Intramolecular Proton Transfer Boosts Water Oxidation Catalyzed by a Ru Complex”, eng, *Journal of the American Chemical Society*, 137. évf., 33. sz., 10786–10795. old., 2015. aug., ISSN: 1520-5126. DOI: 10.1021/jacs.5b06541.
- [69] R. Matheu, M. Z. Ertem, C. Gimbert-Suriñach, X. Sala és A. Llobet, „Seven Coordinated Molecular Ruthenium-Water Oxidation Catalysts: A Coordination Chemistry Journey”, eng, *Chemical Reviews*, 119. évf., 6. sz., 3453–3471. old., 2019. márc., ISSN: 1520-6890. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00537.
- [70] J. F. Hull, D. Balcells, J. D. Blakemore és tsai., „Highly Active and Robust Cp* Iridium Complexes for Catalytic Water Oxidation”, en, *Journal of the American Chemical Society*, 131. évf., 25. sz., 8730–8731. old., 2009. júl., ISSN: 0002-7863, 1520-5126. DOI: 10.1021/ja901270f.
- [71] J. D. Blakemore, R. H. Crabtree és G. W. Brudvig, „Molecular Catalysts for Water Oxidation”, en, *Chemical Reviews*, 115. évf., 23. sz., 12974–13005. old., 2015. dec., ISSN: 0009-2665, 1520-6890. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00122.
- [72] T. Liu, B. Zhang és L. Sun, „Iron-Based Molecular Water Oxidation Catalysts: Abundant, Cheap, and Promising”, en, *Chemistry – An Asian Journal*, 14. évf., 1. sz., 31–43. old., 2019, ISSN: 1861-471X. DOI: 10.1002/asia.201801253.



- [73] P. Garrido-Barros, S. Grau, S. Drouet, J. Benet-Buchholz, C. Gimbert-Suriñach és A. Llobet, „Can Ni Complexes Behave as Molecular Water Oxidation Catalysts?”, *ACS Catalysis*, 9. évf., 5. sz., 3936–3945. old., 2019. máj., Publisher: American Chemical Society. DOI: 10.1021/acscatal.8b03953.
- [74] J. W. Vickers, H. Lv, J. M. Sumliner és tsai., „Differentiating Homogeneous and Heterogeneous Water Oxidation Catalysis: Confirmation that $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ Is a Molecular Water Oxidation Catalyst”, *Journal of the American Chemical Society*, 135. évf., 38. sz., 14110–14118. old., 2013. szept., Publisher: American Chemical Society, ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja4024868.
- [75] B. Chakraborty, G. Gan-Or, M. Raula, E. Gadot és I. A. Weinstock, „Design of an inherently-stable water oxidation catalyst”, en, *Nature Communications*, 9. évf., 1. sz., 4896. old., 2018. nov., Number: 1 Publisher: Nature Publishing Group, ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1038/s41467-018-07281-z.
- [76] S. Tanaka, M. Annaka és K. Sakai, „Visible light-induced water oxidation catalyzed by molybdenum-based polyoxometalates with mono- and dicobalt(III) cores as oxygen-evolving centers”, en, *Chemical Communications*, 48. évf., 11. sz., 1653–1655. old., 2012. jan., Publisher: The Royal Society of Chemistry, ISSN: 1364-548X. DOI: 10.1039/C2CC16821A.
- [77] H. Li, F. Xie és M.-T. Zhang, „Metal-Free Electrocatalyst for Water Oxidation Initiated by Hydrogen Atom Transfer”, *ACS Catalysis*, 11. évf., 1. sz., 68–73. old., 2021. jan., Publisher: American Chemical Society. DOI: 10.1021/acscatal.0c04606.
- [78] K. A. Stoerzinger, O. Diaz-Morales, M. Kolb és tsai., „Orientation-Dependent Oxygen Evolution on RuO_2 without Lattice Exchange”, *ACS Energy Letters*, 2. évf., 4. sz., 876–881. old., 2017. ápr., Publisher: American Chemical Society. DOI: 10.1021/acsenenergylett.7b00135.
- [79] J. S. Yoo, X. Rong, Y. Liu és A. M. Kolpak, „Role of Lattice Oxygen Participation in Understanding Trends in the Oxygen Evolution Reaction on Perovskites”, *ACS Catalysis*, 8. évf., 5. sz., 4628–4636. old., 2018. máj., Publisher: American Chemical Society. DOI: 10.1021/acscatal.8b00612.
- [80] D. R. Weinberg, C. J. Gagliardi, J. F. Hull és tsai., „Proton-Coupled Electron Transfer”, en, *Chemical Reviews*, 112. évf., 7. sz., 4016–4093. old., 2012. júl., ISSN: 0009-2665, 1520-6890. DOI: 10.1021/cr200177j.
- [81] D. Lukács, Ł. Szyrwił és J. Pap, „Copper Containing Molecular Systems in Electrocatalytic Water Oxidation—Trends and Perspectives”, en, *Catalysts*, 9. évf., 1. sz., 83. old., 2019. jan., ISSN: 2073-4344. DOI: 10.3390/catal9010083.
- [82] K. Kurnia, D. E. Giles, P. M. May, P. Singh és G. T. Hefter, „Cyanide thermodynamics 2. Stability constants of copper(I) cyanide complexes in aqueous acetonitrile mixtures”, eng, *Talanta*, 43. évf., 12. sz., 2045–2051. old., 1996. dec., ISSN: 0039-9140. DOI: 10.1016/S0039-9140(96)01875-9.
- [83] T. McCormick, W.-L. Jia és S. Wang, „Phosphorescent Cu(I) Complexes of 2-(2'-pyridylbenzimidazolyl)benzene: Impact of Phosphine Ancillary Ligands on Electronic and Photophysical Properties of the Cu(I) Complexes”, en, *Inorganic Chemistry*, 45. évf., 1. sz., 147–155. old., 2006. jan., ISSN: 0020-1669, 1520-510X. DOI: 10.1021/ic051412h.



- [84] J. S. Vrettos, D. A. Stone és G. W. Brudvig, „Quantifying the ion selectivity of the Ca^{2+} site in photosystem II: evidence for direct involvement of Ca^{2+} in O_2 formation”, eng, *Biochemistry*, 40. évf., 26. sz., 7937–7945. old., 2001. júl., ISSN: 0006-2960. DOI: 10.1021/bi010679z.
- [85] J. R. Winkler és H. B. Gray, „Electronic Structures of Oxo-Metal Ions”, en, *Molecular Electronic Structures of Transition Metal Complexes I*, Structure and Bonding sor., D. M. P. Mingos, P. Day és J. P. Dahl, szerk., Berlin, Heidelberg: Springer, 2012, 17–28. old., ISBN: 978-3-642-27370-4. DOI: 10.1007/430_2011_55.
- [86] R. S. Hay-Motherwell, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates és M. B. Hursthouse, „Synthesis and X-ray crystal structure of oxotrimesityliridium(V)”, en, *Polyhedron*, 12. évf., 16. sz., 2009–2012. old., 1993. aug., ISSN: 0277-5387. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)81474-6.
- [87] E. Poverenov, I. Efremenko, A. I. Frenkel és tsai., „Evidence for a terminal Pt(IV)-oxo complex exhibiting diverse reactivity”, en, *Nature*, 455. évf., 7216. sz., 1093–1096. old., 2008. okt., Bandiera_abtest: a Cg_type: Nature Research Journals Number: 7216 Primary_atype: Research Publisher: Nature Publishing Group, ISSN: 1476-4687. DOI: 10.1038/nature07356.
- [88] K. P. O’Halloran, C. Zhao, N. S. Ando és tsai., „Revisiting the Polyoxometalate-Based Late-Transition-Metal-Oxo Complexes: The “Oxo Wall” Stands”, en, *Inorganic Chemistry*, 51. évf., 13. sz., 7025–7031. old., 2012. júl., ISSN: 0020-1669, 1520-510X. DOI: 10.1021/ic2008914.
- [89] D. Delony, M. Kinauer, M. Diefenbach és tsai., „A Terminal Iridium Oxo Complex with a Triplet Ground State”, en, *Angewandte Chemie International Edition*, 58. évf., 32. sz., 10971–10974. old., 2019, ISSN: 1521-3773. DOI: 10.1002/anie.201905325.
- [90] W. H. Und és R. Hoppe, „Vierwertiges Kupfer: $\text{Cs}_2[\text{CuF}_6]$ ”, en, *Angewandte Chemie*, 85. évf., 13. sz., 590–590. old., 1973, ISSN: 1521-3757. DOI: 10.1002/ange.19730851312.
- [91] J. P. Snyder, „Elusiveness of Cu^{III} Complexation; Preference for Trifluoromethyl Oxidation in the Formation of $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CF}_3)_4]^-$ Salts”, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34. évf., 1. sz., 80–81. old., 1995, ISSN: 1521-3773. DOI: 10.1002/anie.199500801.
- [92] R. C. Walroth, J. T. Lukens, S. N. MacMillan, K. D. Finkelstein és K. M. Lancaster, „Spectroscopic Evidence for a $3d^{10}$ Ground State Electronic Configuration and Ligand Field Inversion in $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]^{1-}$ ”, *Journal of the American Chemical Society*, 138. évf., 6. sz., 1922–1931. old., 2016. febr., Publisher: American Chemical Society, ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/jacs.5b10819.
- [93] I. M. DiMucci, J. T. Lukens, S. Chatterjee és tsai., „The Myth of d^8 Copper(III)”, *Journal of the American Chemical Society*, 141. évf., 46. sz., 18508–18520. old., 2019. nov., Publisher: American Chemical Society, ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/jacs.9b09016.
- [94] L. Zhu, J. Du, S. Zuo és Z. Chen, „Cs(I) Cation Enhanced Cu(II) Catalysis of Water Oxidation”, en, *Inorganic Chemistry*, 55. évf., 14. sz., 7135–7140. old., 2016. júl., ISSN: 0020-1669, 1520-510X. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01122.



- [95] S. G. Winikoff és C. J. Cramer, „Mechanistic analysis of water oxidation catalyzed by mononuclear copper in aqueous bicarbonate solutions”, en, *Catal. Sci. Technol.*, 4. évf., 8. sz., 2484–2489. old., 2014, ISSN: 2044-4753, 2044-4761. DOI: 10.1039/C4CY00500G.
- [96] H.-H. Huang, J.-W. Wang, P. Sahoo, D.-C. Zhong és T.-B. Lu, „Electrocatalytic water oxidation by Cu(II) ions in a neutral borate buffer solution”, en, *Chemical Communications*, 53. évf., 67. sz., 9324–9327. old., 2017, ISSN: 1359-7345, 1364-548X. DOI: 10.1039/C7CC04834C.
- [97] K. J. Fisher, K. L. Materna, B. Q. Mercado, R. H. Crabtree és G. W. Brudvig, „Electrocatalytic Water Oxidation by a Copper(II) Complex of an Oxidation-Resistant Ligand”, en, *ACS Catalysis*, 7. évf., 5. sz., 3384–3387. old., 2017. máj., ISSN: 2155-5435, 2155-5435. DOI: 10.1021/acscatal.7b00494.
- [98] P. Garrido-Barros, C. Gimbert-Suriñach, D. Moonshiram és tsai., „Electronic π - Delocalization Boosts Catalytic Water Oxidation by Cu(II) Molecular Catalysts Heterogenized on Graphene Sheets”, en, *Journal of the American Chemical Society*, 139. évf., 37. sz., 12907–12910. old., 2017. szept., ISSN: 0002-7863, 1520-5126. DOI: 10.1021/jacs.7b06828.
- [99] P. Garrido-Barros, I. Funes-Ardoiz, S. Drouet, J. Benet-Buchholz, F. Maseras és A. Llobet, „Redox Non-innocent Ligand Controls Water Oxidation Overpotential in a New Family of Mononuclear Cu-Based Efficient Catalysts”, en, *Journal of the American Chemical Society*, 137. évf., 21. sz., 6758–6761. old., 2015. jún., ISSN: 0002-7863, 1520-5126. DOI: 10.1021/jacs.5b03977.
- [100] C. Lu, J. Du, X.-J. Su és tsai., „Cu(II) Aliphatic Diamine Complexes for Both Heterogeneous and Homogeneous Water Oxidation Catalysis in Basic and Neutral Solutions”, en, *ACS Catalysis*, 6. évf., 1. sz., 77–83. old., 2016. jan., ISSN: 2155-5435, 2155-5435. DOI: 10.1021/acscatal.5b02173.
- [101] L.-Z. Fu, T. Fang, L.-L. Zhou és S.-Z. Zhan, „A mononuclear copper electrocatalyst for both water reduction and oxidation”, en, *RSC Adv.*, 4. évf., 96. sz., 53674–53680. old., 2014, ISSN: 2046-2069. DOI: 10.1039/C4RA07211A.
- [102] S. M. Barnett, K. I. Goldberg és J. M. Mayer, „A soluble copper–bipyridine water-oxidation electrocatalyst”, en, *Nature Chemistry*, 4. évf., 6. sz., 498–502. old., 2012. jún., ISSN: 1755-4330, 1755-4349. DOI: 10.1038/nchem.1350.
- [103] P. Patnaik, *Handbook of inorganic chemicals* (McGraw-Hill handbooks sor.). McGraw-Hill, 2003, ISBN: 978-0070494398.
- [104] Z. Chen és T. J. Meyer, „Copper(II) Catalysis of Water Oxidation”, en, *Angewandte Chemie International Edition*, 52. évf., 2. sz., 700–703. old., 2013. jan., ISSN: 14337851. DOI: 10.1002/anie.201207215.
- [105] I. Funes-Ardoiz, P. Garrido-Barros, A. Llobet és F. Maseras, „Single Electron Transfer Steps in Water Oxidation Catalysis. Redefining the Mechanistic Scenario”, en, *ACS Catalysis*, 7. évf., 3. sz., 1712–1719. old., 2017. márc., ISSN: 2155-5435, 2155-5435. DOI: 10.1021/acscatal.6b03253.
- [106] T. Zhang, C. Wang, S. Liu, J.-L. Wang és W. Lin, „A Biomimetic Copper Water Oxidation Catalyst with Low Overpotential”, en, *Journal of the American Chemical Society*, 136. évf., 1. sz., 273–281. old., 2014. jan., ISSN: 0002-7863, 1520-5126. DOI: 10.1021/ja409267p.



- [107] D. L. Gerlach, S. Bhagan, A. A. Cruce és tsai., „Studies of the Pathways Open to Copper Water Oxidation Catalysts Containing Proximal Hydroxy Groups During Basic Electrocatalysis”, en, *Inorganic Chemistry*, 53. évf., 24. sz., 12689–12698. old., 2014. dec., ISSN: 0020-1669, 1520-510X. DOI: 10.1021/ic501018a.
- [108] L. A. Stott, K. E. Prosser, E. K. Berdichevsky, C. J. Walsby és J. J. Warren, „Lowering water oxidation overpotentials using the ionisable imidazole of copper(2-(2'-pyridyl)imidazole)”, en, *Chemical Communications*, 53. évf., 3. sz., 651–654. old., 2017, ISSN: 1359-7345, 1364-548X. DOI: 10.1039/C6CC09208J.
- [109] T. Ghosh, P. Ghosh és G. Maayan, „A Copper-Peptoid as a Highly Stable, Efficient, and Reusable Homogeneous Water Oxidation Electrocatalyst”, en, *ACS Catalysis*, 8. évf., 11. sz., 10631–10640. old., 2018. nov., ISSN: 2155-5435, 2155-5435. DOI: 10.1021/acscatal.8b03661.
- [110] B. Rudshiteyn, K. J. Fisher, H. M. C. Lant és tsai., „Water-Nucleophilic Attack Mechanism for the Cu^{II}(pyalk)₂ Water-Oxidation Catalyst”, en, *ACS Catalysis*, 8. évf., 9. sz., 7952–7960. old., 2018. szept., ISSN: 2155-5435, 2155-5435. DOI: 10.1021/acscatal.8b02466.
- [111] B. R. Rabin, „The chelation of metal ions by dipeptides and related substances. Part 3.—The sites of co-ordination”, en, *Trans. Faraday Soc.*, 52. évf., 0. sz., 1130–1136. old., 1956, ISSN: 0014-7672. DOI: 10.1039/TF9565201130.
- [112] F. P. Bossu, K. L. Chellappa és D. W. Margerum, „Ligand effects on the thermodynamic stabilization of copper(III)-peptide complexes”, en, *Journal of the American Chemical Society*, 99. évf., 7. sz., 2195–2203. old., 1977. márc., ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja00449a028.
- [113] R. D. Hancock és M. P. Ngwenya, „The effect of increase in chelate ring size beyond six-membered on the metal ion size selectivity patterns of tetra-aza macrocycles”, en, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 12. sz., 2911–2915. old., 1987. jan., Publisher: The Royal Society of Chemistry, ISSN: 1364-5447. DOI: 10.1039/DT9870002911.
- [114] M. P. Youngblood és D. W. Margerum, „Reaction entropies of copper(III,II) peptide and nickel(III,II) peptide redox couples and the role of axial solvent coordination”, en, *Inorganic Chemistry*, 19. évf., 10. sz., 3068–3072. old., 1980. okt., ISSN: 0020-1669, 1520-510X. DOI: 10.1021/ic50212a048.
- [115] H. Sigel és R. B. Martin, „Coordinating properties of the amide bond. Stability and structure of metal ion complexes of peptides and related ligands”, en, *Chemical Reviews*, 82. évf., 4. sz., 385–426. old., 1982. aug., ISSN: 0009-2665, 1520-6890. DOI: 10.1021/cr00050a003.
- [116] M.-T. Zhang, Z. Chen, P. Kang és T. J. Meyer, „Electrocatalytic Water Oxidation with a Copper(II) Polypeptide Complex”, en, *Journal of the American Chemical Society*, 135. évf., 6. sz., 2048–2051. old., 2013. febr., ISSN: 0002-7863, 1520-5126. DOI: 10.1021/ja3097515.
- [117] A. Trapaidze, C. Hureau, W. Bal, M. Winterhalter és P. Faller, „Thermodynamic study of Cu²⁺ binding to the DAHK and GHK peptides by isothermal titration calorimetry (ITC) with the weaker competitor glycine”, en, *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 17. évf., 1. sz., 37–47. old., 2012. jan., ISSN: 0949-8257, 1432-1327. DOI: 10.1007/s00775-011-0824-5.



- [118] Ł. Szyrwił, Ł. Szczukowski, J. S. Pap, B. Setner, Z. Szewczuk és W. Malinka, „The Cu²⁺ Binding Properties of Branched Peptides Based on L-2,3-Diaminopropionic Acid”, en, *Inorganic Chemistry*, 53. évf., 15. sz., 7951–7959. old., 2014. aug., ISSN: 0020-1669, 1520-510X. DOI: 10.1021/ic5007428.
- [119] J. S. Pap, Ł. Szyrwił, D. Srankó és tsai., „Electrocatalytic water oxidation by Cu^{II} complexes with branched peptides”, en, *Chemical Communications*, 51. évf., 29. sz., 6322–6324. old., 2015, ISSN: 1359-7345, 1364-548X. DOI: 10.1039/C5CC00926J.
- [120] Ł. Szyrwił, J. S. Pap, Ł. Szczukowski és tsai., „Branched peptide with three histidines for the promotion of Cu^{II} binding in a wide pH range – complementary potentiometric, spectroscopic and electrochemical studies”, en, *RSC Advances*, 5. évf., 70. sz., 56922–56931. old., 2015, ISSN: 2046-2069. DOI: 10.1039/C5RA08602G.
- [121] J. Reedijk, „Pyrazoles and imidazoles as ligands: Part I. Some simple metal(II) perchlorates and tetrafluoroborates solvated by neutral pyrazole and imidazole”, en, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 88. évf., 12. sz., 1451–1470. old., 1969, ISSN: 0165-0513. DOI: 10.1002/recl.19690881210.
- [122] E. Farkas, D. Srankó, Z. Kerner és tsai., „Self-assembled, nanostructured coatings for water oxidation by alternating deposition of Cu-branched peptide electrocatalysts and polyelectrolytes”, en, *Chemical Science*, 7. évf., 8. sz., 5249–5259. old., 2016, ISSN: 2041-6520, 2041-6539. DOI: 10.1039/C6SC00595K.
- [123] J. Vörös, J. J. Ramsden, G. Csúcs és tsai., „Optical grating coupler biosensors”, en, *Biomaterials*, 23. évf., 17. sz., 3699–3710. old., 2002. szept., ISSN: 0142-9612. DOI: 10.1016/S0142-9612(02)00103-5.
- [124] J. A. De Feijter, J. Benjamins és F. A. Veer, „Ellipsometry as a tool to study the adsorption behavior of synthetic and biopolymers at the air-water interface”, en, *Biopolymers*, 17. évf., 7. sz., 1759–1772. old., 1978. júl., ISSN: 0006-3525, 1097-0282. DOI: 10.1002/bip.1978.360170711.
- [125] J. S. Pap és Ł. Szyrwił, „On the Cu(III)/Cu(II) Redox Chemistry of Cu-Peptide Complexes to Assist Catalyst Design”, en, *Comments on Inorganic Chemistry*, 37. évf., 2. sz., 59–77. old., 2017. márc., ISSN: 0260-3594, 1548-9574. DOI: 10.1080/02603594.2016.1192541.
- [126] F. Yu, F. Li, J. Hu, L. Bai, Y. Zhu és L. Sun, „Electrocatalytic water oxidation by a macrocyclic Cu(II) complex in neutral phosphate buffer”, en, *Chemical Communications*, 52. évf., 68. sz., 10377–10380. old., 2016, ISSN: 1359-7345, 1364-548X. DOI: 10.1039/C6CC04884F.
- [127] M.-C. Kafentzi, R. Papadakis, F. Gennarini és tsai., „Electrochemical Water Oxidation and Stereoselective Oxygen Atom Transfer Mediated by a Copper Complex”, en, *Chemistry - A European Journal*, 24. évf., 20. sz., 5213–5224. old., 2018. ápr., ISSN: 09476539. DOI: 10.1002/chem.201704613.
- [128] S. Nestke, E. Ronge és I. Siewert, „Electrochemical water oxidation using a copper complex”, en, *Dalton Transactions*, 47. évf., 31. sz., 10737–10741. old., 2018, ISSN: 1477-9226, 1477-9234. DOI: 10.1039/C8DT01323C.
- [129] R. Terao, T. Nakazono, A. R. Parent és K. Sakai, „Photochemical Water Oxidation Catalyzed by a Water-Soluble Copper Phthalocyanine Complex”, en, *ChemPlusChem*, 81. évf., 10. sz., 1064–1067. old., 2016. okt., ISSN: 21926506. DOI: 10.1002/cplu.201600263.



- [130] M. K. Coggins, M.-T. Zhang, Z. Chen, N. Song és T. J. Meyer, „Single-Site Copper(II) Water Oxidation Electrocatalysis: Rate Enhancements with HPO_4^{2-} as a Proton Acceptor at pH 8”, en, *Angewandte Chemie International Edition*, 53. évf., 45. sz., 12226–12230. old., 2014. nov., ISSN: 14337851. DOI: 10.1002/anie.201407131.
- [131] R.-J. Xiang, H.-Y. Wang, Z.-J. Xin és tsai., „A Water-Soluble Copper-Polypyridine Complex as a Homogeneous Catalyst for both Photo-Induced and Electrocatalytic O_2 Evolution”, en, *Chemistry - A European Journal*, 22. évf., 5. sz., 1602–1607. old., 2016. jan., ISSN: 09476539. DOI: 10.1002/chem.201504066.
- [132] J. Shen, M. Wang, P. Zhang, J. Jiang és L. Sun, „Electrocatalytic water oxidation by copper(II) complexes containing a tetra- or pentadentate amine-pyridine ligand”, en, *Chemical Communications*, 53. évf., 31. sz., 4374–4377. old., 2017, ISSN: 1359-7345, 1364-548X. DOI: 10.1039/C7CC00332C.
- [133] X.-J. Su, M. Gao, L. Jiao és tsai., „Electrocatalytic Water Oxidation by a Dinuclear Copper Complex in a Neutral Aqueous Solution”, en, *Angewandte Chemie International Edition*, 54. évf., 16. sz., 4909–4914. old., 2015. ápr., ISSN: 14337851. DOI: 10.1002/anie.201411625.
- [134] X.-J. Su, C. Zheng, Q.-Q. Hu, H.-Y. Du, R.-Z. Liao és M.-T. Zhang, „Bimetallic cooperative effect on O–O bond formation: copper polypyridyl complexes as water oxidation catalyst”, en, *Dalton Transactions*, 47. évf., 26. sz., 8670–8675. old., 2018, ISSN: 1477-9226, 1477-9234. DOI: 10.1039/C8DT01675E.
- [135] L.-L. Zhou, T. Fang, J.-P. Cao, Z.-H. Zhu, X.-T. Su és S.-Z. Zhan, „A dinuclear copper(II) electrocatalyst both water reduction and oxidation”, en, *Journal of Power Sources*, 273. évf., 298–304. old., 2015. jan., ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.09.075.
- [136] Q.-Q. Hu, X.-J. Su és M.-T. Zhang, „Electrocatalytic Water Oxidation by an Unsymmetrical Di-Copper Complex”, en, *Inorganic Chemistry*, 57. évf., 17. sz., 10481–10484. old., 2018. szept., ISSN: 0020-1669, 1520-510X. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b01173.
- [137] S. J. Koepke, K. M. Light, P. E. VanNatta, K. M. Wiley és M. T. Kieber-Emmons, „Electrocatalytic Water Oxidation by a Homogeneous Copper Catalyst Disfavors Single-Site Mechanisms”, en, *Journal of the American Chemical Society*, 139. évf., 25. sz., 8586–8600. old., 2017. jún., ISSN: 0002-7863, 1520-5126. DOI: 10.1021/jacs.7b03278.
- [138] V. K. K. Praneeth, M. Kondo, P. M. Woi, M. Okamura és S. Masaoka, „Electrocatalytic Water Oxidation by a Tetranuclear Copper Complex”, en, *ChemPlusChem*, 81. évf., 10. sz., 1123–1128. old., 2016. okt., ISSN: 21926506. DOI: 10.1002/cplu.201600322.
- [139] T.-T. Li és Y.-Q. Zheng, „Electrocatalytic water oxidation using a chair-like tetranuclear copper(II) complex in a neutral aqueous solution”, en, *Dalton Transactions*, 45. évf., 32. sz., 12685–12690. old., 2016, ISSN: 1477-9226, 1477-9234. DOI: 10.1039/C6DT01891B.
- [140] X. Jiang, J. Li, B. Yang és tsai., „A Bio-inspired Cu_4O_4 Cubane: Effective Molecular Catalysts for Electrocatalytic Water Oxidation in Aqueous Solution”, en, *Angewandte Chemie International Edition*, 57. évf., 26. sz., 7850–7854. old., 2018. jún., ISSN: 14337851. DOI: 10.1002/anie.201803944.



- [141] H. Lee, X. Wu és L. Sun, „Copper-based homogeneous and heterogeneous catalysts for electrochemical water oxidation”, en, *Nanoscale*, 12. évf., 7. sz., 4187–4218. old., 2020. febr., Publisher: The Royal Society of Chemistry, ISSN: 2040-3372. DOI: 10.1039/C9NR10437B.
- [142] S. Ikeda, T. Takata, T. Kondo és tsai., „Mechano-catalytic overall water splitting”, en, *Chemical Communications*, 20. sz., 2185–2186. old., 1998. jan., Publisher: The Royal Society of Chemistry, ISSN: 1364-548X. DOI: 10.1039/A804549F.
- [143] M. Hara, T. Kondo, M. Komoda és tsai., „Cu₂O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation”, en, *Chemical Communications*, 3. sz., 357–358. old., 1998. jan., Publisher: The Royal Society of Chemistry, ISSN: 1364-548X. DOI: 10.1039/A707440I.
- [144] H. R. Schöppel és H. Gerischer, „Die kathodische Reduktion von Cu-I-oxid-Elektroden als Beispiel für den Mechanismus der Reduktion eines Halbleiter-Kristalls”, de, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 75. évf., 11. sz., 1237–1239. old., 1971, ISSN: 0005-9021. DOI: 10.1002/bbpc.19710751114.
- [145] P. E. d. Jongh, D. Vanmaekelbergh és J. J. Kelly, „Cu₂O: a catalyst for the photochemical decomposition of water?”, en, *Chemical Communications*, 12. sz., 1069–1070. old., 1999. jan., Publisher: The Royal Society of Chemistry, ISSN: 1364-548X. DOI: 10.1039/A901232J.
- [146] Y. Wang, P. Miska, D. Pilloud, D. Horwat, F. Mücklich és J. F. Pierson, „Transmittance enhancement and optical band gap widening of Cu₂O thin films after air annealing”, *Journal of Applied Physics*, 115. évf., 7. sz., 73505. old., 2014, Publisher: American Institute of Physics, ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.4865957.
- [147] C.-C. Hou, W.-F. Fu és Y. Chen, „Self-Supported Cu-Based Nanowire Arrays as Noble-Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Evolution”, en, *ChemSusChem*, 9. évf., 16. sz., 2069–2073. old., 2016. aug., ISSN: 18645631. DOI: 10.1002/cssc.201600592.
- [148] J. Du, Z. Chen, S. Ye, B. J. Wiley és T. J. Meyer, „Copper as a Robust and Transparent Electrocatalyst for Water Oxidation”, en, *Angewandte Chemie International Edition*, 54. évf., 7. sz., 2073–2078. old., 2015. febr., ISSN: 14337851. DOI: 10.1002/anie.201408854.
- [149] Z. Chen, P. Kang, M.-T. Zhang, B. R. Stoner és T. J. Meyer, „Cu(II)/Cu(0) electrocatalyzed CO₂ and H₂O splitting”, en, *Energy & Environmental Science*, 6. évf., 3. sz., 813–817. old., 2013. febr., Publisher: The Royal Society of Chemistry, ISSN: 1754-5706. DOI: 10.1039/C3EE24487C.
- [150] S. Cui, X. Liu, Z. Sun és P. Du, „Noble Metal-Free Copper Hydroxide as an Active and Robust Electrocatalyst for Water Oxidation at Weakly Basic pH”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4. évf., 5. sz., 2593–2600. old., 2016. máj., Publisher: American Chemical Society. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00067.
- [151] B. Wicikowska, A. P. Nowak, K. Trzeciński és A. Lisowska-Oleksiak, „Electrochemical Activity of Electrode Material Consisting of Porous Copper and Silica Aerogel”, en, *Procedia Engineering*, Selected papers from 11th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, ISSFIT 11, 25-29 June 2014, Gdańsk-Sobieszewo, Poland, 98. évf., 42–45. old., 2014, ISSN: 1877-7058. DOI: 10.1016/j.proeng.2014.12.485.



- [152] S. Cui, M. Qian, X. Liu, Z. Sun és P. Du, „A Copper Porphyrin-Based Conjugated Mesoporous Polymer-Derived Bifunctional Electrocatalyst for Hydrogen and Oxygen Evolution”, en, *ChemSusChem*, 9. évf., 17. sz., 2365–2373. old., 2016. szept., ISSN: 18645631. DOI: 10.1002/cssc.201600452.
- [153] A. D. Handoko, S. Deng, Y. Deng és tsai., „Enhanced activity of H₂O₂-treated copper(II) oxide nanostructures for the electrochemical evolution of oxygen”, en, *Catalysis Science & Technology*, 6. évf., 1. sz., 269–274. old., 2016, ISSN: 2044-4753, 2044-4761. DOI: 10.1039/C5CY00861A.
- [154] H. Chen, Y. Gao, Z. Lu, L. Ye és L. Sun, „Copper Oxide Film In-situ Electrodeposited from Cu(II) Complex as Highly Efficient Catalyst for Water Oxidation”, en, *Electrochimica Acta*, 230. évf., 501–507. old., 2017. márc., ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.01.187.
- [155] M. Amiri, M. Fallahi, A. Bezaatpour és tsai., „Solution Processable Cu(II) macrocycle for the Formation of Cu₂O Thin Film on Indium Tin Oxide and Its Application for Water Oxidation”, en, *The Journal of Physical Chemistry C*, 122. évf., 29. sz., 16510–16518. old., 2018. júl., ISSN: 1932-7447, 1932-7455. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b02808.
- [156] T.-T. Li, S. Cao, C. Yang, Y. Chen, X.-J. Lv és W.-F. Fu, „Electrochemical Water Oxidation by *In Situ* -Generated Copper Oxide Film from [Cu(TEOA)(H₂O)₂][SO₄] Complex”, en, *Inorganic Chemistry*, 54. évf., 6. sz., 3061–3067. old., 2015. márc., ISSN: 0020-1669, 1520-510X. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00266.
- [157] S. Majumder, A. Abdel Haleem, P. Nagaraju és Y. Naruta, „A new preparation of a bifunctional crystalline heterogeneous copper electrocatalyst by electrodeposition using a Robson-type macrocyclic dinuclear copper complex for efficient hydrogen and oxygen evolution from water”, en, *Dalton Transactions*, 46. évf., 28. sz., 9131–9139. old., 2017, ISSN: 1477-9226, 1477-9234. DOI: 10.1039/C7DT01594A.
- [158] D. Lukács, M. Németh, Ł. Szyrwił és tsai., „Behavior of a Cu-Peptide complex under water oxidation conditions – Molecular electrocatalyst or precursor to nanostructured CuO films?”, en, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 201. évf., 110079. old., 2019. okt., ISSN: 09270248. DOI: 10.1016/j.solmat.2019.110079.
- [159] A. Prevedello, I. Bazzan, N. Dalle Carbonare és tsai., „Heterogeneous and Homogeneous Routes in Water Oxidation Catalysis Starting from Cu^{II} Complexes with Tetraaza Macrocyclic Ligands”, en, *Chemistry - An Asian Journal*, 11. évf., 8. sz., 1281–1287. old., 2016. ápr., ISSN: 18614728. DOI: 10.1002/asia.201501446.
- [160] X. Liu, H. Jia, Z. Sun, H. Chen, P. Xu és P. Du, „Nanostructured copper oxide electrodeposited from copper(II) complexes as an active catalyst for electrocatalytic oxygen evolution reaction”, en, *Electrochemistry Communications*, 46. évf., 1–4. old., 2014. szept., ISSN: 13882481. DOI: 10.1016/j.elecom.2014.05.029.
- [161] X. Liu, H. Zheng, Z. Sun, A. Han és P. Du, „Earth-Abundant Copper-Based Bifunctional Electrocatalyst for Both Catalytic Hydrogen Production and Water Oxidation”, en, *ACS Catalysis*, 5. évf., 3. sz., 1530–1538. old., 2015. márc., ISSN: 2155-5435, 2155-5435. DOI: 10.1021/cs501480s.
- [162] C. Lu, J. Wang és Z. Chen, „Water Oxidation by Copper-Amino Acid Catalysts at Low Overpotentials”, en, *ChemCatChem*, 8. évf., 12. sz., 2165–2170. old., 2016. jún., ISSN: 18673880. DOI: 10.1002/cctc.201600261.



- [163] X. Liu, S. Cui, Z. Sun, Y. Ren, X. Zhang és P. Du, „Self-Supported Copper Oxide Electrocatalyst for Water Oxidation at Low Overpotential and Confirmation of Its Robustness by Cu K-Edge X-ray Absorption Spectroscopy”, en, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120. évf., 2. sz., 831–840. old., 2016. jan., ISSN: 1932-7447, 1932-7455. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b09818.
- [164] C. J. Cramer és W. B. Tolman, „Mononuclear Cu–O₂ Complexes: Geometries, Spectroscopic Properties, Electronic Structures, and Reactivity”, *Accounts of Chemical Research*, 40. évf., 7. sz., 601–608. old., 2007. júl., Publisher: American Chemical Society, ISSN: 0001-4842. DOI: 10.1021/ar700008c.
- [165] N. Gagnon és W. B. Tolman, „[CuO]⁺ and [CuOH]²⁺ Complexes: Intermediates in Oxidation Catalysis?”, *Accounts of Chemical Research*, 48. évf., 7. sz., 2126–2131. old., 2015. júl., Publisher: American Chemical Society, ISSN: 0001-4842. DOI: 10.1021/acs.accounts.5b00169.
- [166] R. Jurgeleit, B. Grimm-Lebsanft, B. M. Flöser és tsai., „Catalytic Oxygenation of Hydrocarbons by Mono- μ -oxo Dicopper(II) Species Resulting from O–O Cleavage of Tetranuclear CuI/CuII Peroxo Complexes”, en, *Angewandte Chemie International Edition*, 60. évf., 25. sz., 14154–14162. old., 2021, ISSN: 1521-3773. DOI: 10.1002/anie.202101035.
- [167] P. Haack és C. Limberg, „Molecular Cu^{II}–O–Cu^{II} Complexes: Still Waters Run Deep”, en, *Angewandte Chemie International Edition*, 53. évf., 17. sz., 4282–4293. old., 2014, ISSN: 1521-3773. DOI: 10.1002/anie.201309505.
- [168] R. M. Reeves, „Electrochemical Studies on Different Glassy Carbon Electrodes II. Corrosion and Double Layer Characteristics”,
- [169] J. E. B. Randles, „A cathode ray polarograph. Part II.—The current-voltage curves”, en, *Transactions of the Faraday Society*, 44. évf., 0. sz., 327–338. old., 1948. jan., Publisher: The Royal Society of Chemistry, ISSN: 0014-7672. DOI: 10.1039/TF9484400327.
- [170] A. Ševčík, „Oscillographic polarography with periodical triangular voltage”, en, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 13. évf., 349–377. old., 1948, Publisher: Institute of Organic Chemistry and Biochemistry AS CR, v.v.i., ISSN: 1212-6950, 0010-0765. DOI: 10.1135/cccc19480349.
- [171] C. Costentin és J.-M. Savéant, „Multielectron, Multistep Molecular Catalysis of Electrochemical Reactions: Benchmarking of Homogeneous Catalysts”, en, *ChemElectroChem*, 1. évf., 7. sz., 1226–1236. old., 2014. júl., ISSN: 21960216. DOI: 10.1002/ce1c.201300263.
- [172] Ł. Szyrwił, D. Lukács, D. F. Srankó és tsai., „Armed by Asp? C-terminal carboxylate in a Dap-branched peptide and consequences in the binding of Cu^{II} and electrocatalytic water oxidation”, en, *RSC Advances*, 7. évf., 40. sz., 24657–24666. old., 2017, ISSN: 2046-2069. DOI: 10.1039/C7RA03814C.
- [173] Á. Dancs, N. V. May, K. Selmeczi és tsai., „Tuning the coordination properties of multi-histidine peptides by using a tripodal scaffold: solution chemical study and catechol oxidase mimicking”, en, *New Journal of Chemistry*, 41. évf., 2. sz., 808–823. old., 2017. jan., Publisher: The Royal Society of Chemistry, ISSN: 1369-9261. DOI: 10.1039/C6NJ03126A.



- [174] A. Lakatos, B. Gyurcsik, N. V. Nagy és tsai., „Histidine-rich branched peptides as Cu(II) and Zn(II) chelators with potential therapeutic application in Alzheimer’s disease”, en, *Dalton Transactions*, 41. évf., 6. sz., 1713–1726. old., 2012. jan., Publisher: The Royal Society of Chemistry, ISSN: 1477-9234. DOI: 10.1039/C1DT10989H.
- [175] C. Hureau, H. Eury, R. Guillot és tsai., „X-ray and Solution Structures of CuIIGHK and CuIIDAHK Complexes: Influence on Their Redox Properties”, en, *Chemistry - A European Journal*, 17. évf., 36. sz., 10151–10160. old., 2011. aug., ISSN: 09476539. DOI: 10.1002/chem.201100751.
- [176] J.-W. Wang, X.-Q. Zhang, H.-H. Huang és T.-B. Lu, „A Nickel(II) Complex as a Homogeneous Electrocatalyst for Water Oxidation at Neutral pH: Dual Role of HPO_4^{2-} in Catalysis”, en, *ChemCatChem*, 8. évf., 20. sz., 3287–3293. old., 2016, ISSN: 1867-3899. DOI: 10.1002/cctc.201600796.
- [177] H. Zhao, J. Chang, A. Boika és A. J. Bard, „Electrochemistry of High Concentration Copper Chloride Complexes”, *Analytical Chemistry*, 85. évf., 16. sz., 7696–7703. old., 2013. aug., Publisher: American Chemical Society, ISSN: 0003-2700. DOI: 10.1021/ac4016769.
- [178] N. Raseda, S. Hong, O. Y. Kwon és K. Ryu, „Kinetic evidence for the interactive inhibition of laccase from *Trametes versicolor* by pH and chloride”, eng, *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 24. évf., 12. sz., 1673–1678. old., 2014. dec., ISSN: 1738-8872. DOI: 10.4014/jmb.1408.08012.
- [179] A. de Poulpiquet, C. H. Kjaergaard, J. Rouhana és tsai., „Mechanism of Chloride Inhibition of Bilirubin Oxidases and Its Dependence on Potential and pH”, *ACS Catalysis*, 7. évf., 6. sz., 3916–3923. old., 2017. jún., Publisher: American Chemical Society. DOI: 10.1021/acscatal.7b01286.
- [180] Ł. Szyrwił, D. Lukács, T. Ishikawa és tsai., „Electrocatalytic water oxidation influenced by the ratio between Cu^{2+} and a multiply branched peptide ligand”, en, *Catalysis Communications*, 122. évf., 5–9. old., 2019. márc., ISSN: 15667367. DOI: 10.1016/j.catcom.2019.01.004.
- [181] J. Peisach és W. E. Blumberg, „Structural implications derived from the analysis of electron paramagnetic resonance spectra of natural and artificial copper proteins”, en, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 165. évf., 2. sz., 691–708. old., 1974, ISSN: 0003-9861. DOI: 10.1016/0003-9861(74)90298-7.
- [182] G. Csire, S. Timári, J. Asztalos, J. M. Király, M. Kiss és K. Várnagy, „Coordination, redox properties and SOD activity of Cu(II) complexes of multihistidine peptides”, en, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 177. évf., 198–210. old., 2017. dec., ISSN: 1873-3344. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2017.08.033.
- [183] C. Kállay, Z. Nagy, K. Várnagy, G. Malandrinos, N. Hadjiliadis és I. Sóvágó, „Thermodynamic and Structural Characterization of the Copper(II) Complexes of Peptides Containing Both Histidyl and Aspartyl Residues”, en, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2007. évf., e30394., 2007. dec., Publisher: Hindawi, ISSN: 1565-3633. DOI: 10.1155/2007/30394.
- [184] S. T. Kirksey, T. A. Neubecker és D. W. Margerum, „Thermally stable copper(III)- and nickel(III)-tripeptide complexes and their photochemical decomposition in acid solution”, *Journal of the American Chemical Society*, 101. évf., 6. sz., 1631–1633. old., 1979, Publisher: American Chemical Society, ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja00500a063.



- [185] J. S. Rybka, J. L. Kurtz, T. A. Neubecker és D. W. Margerum, „Reactions of copper(III) tetraglycine”, en, *Inorganic Chemistry*, 19. évf., 9. sz., 2791–2796. old., 1980. szept., ISSN: 0020-1669, 1520-510X. DOI: 10.1021/ic50211a059.
- [186] J. S. Rybka és D. W. Margerum, „Reactions of the trivalent copper complex of a macrocyclic tetrapeptide, cyclo-(8-alanylglycyl-β-alanylglycyl)”, *Inorganic Chemistry*, 20. évf., 5. sz., 1453–1458. old., 1981. máj., Publisher: American Chemical Society, ISSN: 0020-1669. DOI: 10.1021/ic50219a025.
- [187] R. Pizer és C. Tihal, „Peroxoborates. Interaction of boric acid and hydrogen peroxide in aqueous solution”, en, *Inorganic Chemistry*, 26. évf., 21. sz., 3639–3642. old., 1987. okt., ISSN: 0020-1669, 1520-510X. DOI: 10.1021/ic00268a046.
- [188] G. Ruan, P. Ghosh, N. Fridman és G. Maayan, „A Di-Copper-Peptoid in a Noninnocent Borate Buffer as a Fast Electrocatalyst for Homogeneous Water Oxidation with Low Overpotential”, *Journal of the American Chemical Society*, 143. évf., 28. sz., 10614–10623. old., 2021. júl., Publisher: American Chemical Society, ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/jacs.1c03225.
- [189] A. K. Covington, M. Paabo, R. A. Robinson és R. G. Bates, „Use of the glass electrode in deuterium oxide and the relation between the standardized pD (paD) scale and the operational pH in heavy water”, *Analytical Chemistry*, 40. évf., 4. sz., 700–706. old., 1968, Publisher: American Chemical Society, ISSN: 0003-2700. DOI: 10.1021/ac60260a013.
- [190] J. S. Pap, Ł. Szyrwił, D. Lukács és tsai., „Cu-peptide catalysts for water oxidation in borate buffer – approaches to advanced electrochemical measurements in the eye of a student”, *Advanced Cu-peptide design for the efficient electrocatalytic production of O₂*, P75 évf., Poszter., 2018. ápr.
- [191] A. P. Brunetti, M. C. Lim és G. H. Nancollas, „Thermodynamics of ion association. XVII. Copper complexes of diglycine and triglycine”, *Journal of the American Chemical Society*, 90. évf., 19. sz., 5120–5126. old., 1968. szept., Publisher: American Chemical Society, ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja01021a012.
- [192] N. V. Nagy, T. Szabó-Plánka, A. Rockenbauer, G. Peintler, I. Nagypál és L. Korecz, „Great Structural Variety of Complexes in Copper(II)-Oligoglycine Systems: Microspeciation and Coordination Modes as Studied by the Two-Dimensional Simulation of Electron Paramagnetic Resonance Spectra”, *Journal of the American Chemical Society*, 125. évf., 17. sz., 5227–5235. old., 2003. ápr., ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja021245+.
- [193] A. Stanila, A. Marcu, D. Rusu, M. Rusu és L. David, „Spectroscopic studies of some copper(II) complexes with amino acids”, en, *Journal of Molecular Structure, Molecular spectroscopy and molecular structure 2006*, 834-836. évf., 364–368. old., 2007. máj., ISSN: 0022-2860. DOI: 10.1016/j.molstruc.2006.11.048.
- [194] M. Yokota, S. Kikuchi, J. Sen, T. Kamei és N. Doki, „Cu(II) Complex of L-Leucine Favor a Different Type of Crystal Structure from Cu(II)-L-Val and Cu(II)-L-Ile”, en, *Advances in Chemical Engineering and Science*, 6. évf., 1. sz., 62–66. old., 2015. nov., Number: 1 Publisher: Scientific Research Publishing. DOI: 10.4236/aces.2016.61007.
- [195] M. K. Kim és A. E. Martell, „Copper(II) Complexes of Triglycine and Tetraglycine”, en, *Journal of the American Chemical Society*, 88. évf., 5. sz., 914–918. old., 1966. márc., ISSN: 0002-7863, 1520-5126. DOI: 10.1021/ja00957a009.



- [196] E. I. Solomon, J. W. Ginsbach, D. E. Heppner és tsai., „Copper dioxygen (bio)inorganic chemistry”, en, *Faraday Discuss.*, 148. évf., 11–39. old., 2011, ISSN: 1359-6640, 1364-5498. DOI: 10.1039/C005500J.
- [197] C. E. Elwell, N. L. Gagnon, B. D. Neisen és tsai., „Copper–Oxygen Complexes Revisited: Structures, Spectroscopy, and Reactivity”, en, *Chemical Reviews*, 117. évf., 3. sz., 2059–2107. old., 2017. febr., ISSN: 0009-2665, 1520-6890. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00636.
- [198] Y. Wang, S. Lany, J. Ghanbaja és tsai., „Electronic structures of Cu_2O , Cu_4O_3 , and CuO : A joint experimental and theoretical study”, en, *Physical Review B*, 94. évf., 24. sz., 245418. old., 2016. dec., ISSN: 2469-9950, 2469-9969. DOI: 10.1103/PhysRevB.94.245418.
- [199] D. S. Murali, S. Kumar, R. J. Choudhary, A. D. Wadikar, M. K. Jain és A. Subrahmanyam, „Synthesis of Cu_2O from CuO thin films: Optical and electrical properties”, en, *AIP Advances*, 5. évf., 4. sz., 47143. old., 2015. ápr., ISSN: 2158-3226. DOI: 10.1063/1.4919323.
- [200] P. Sawicka-Chudy, M. Sibiński, G. Wisz, E. Rybak-Wilusz és M. Cholewa, „Numerical analysis and optimization of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, CuO/TiO_2 , heterojunction solar cells using SCAPS”, en, *Journal of Physics: Conference Series*, 1033. évf., 1. sz., 12002. old., 2018, Publisher: IOP Publishing, ISSN: 1742-6596. DOI: 10.1088/1742-6596/1033/1/012002.
- [201] A. Visibile, R. B. Wang, A. Vertova és tsai., „Influence of Strain on the Band Gap of Cu_2O ”, *Chemistry of Materials*, 31. évf., 13. sz., 4787–4792. old., 2019. júl., Publisher: American Chemical Society, ISSN: 0897-4756. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b01122.
- [202] S. Sagadevan, K. Pal és Z. Z. Chowdhury, „Fabrication of CuO nanoparticles for structural, optical and dielectric analysis using chemical precipitation method”, en, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28. évf., 17. sz., 12591–12597. old., 2017. szept., ISSN: 1573-482X. DOI: 10.1007/s10854-017-7083-3.
- [203] P. Kubelka és F. Munk, *Zeitschrift für technische Physik*, német. 1931, 12. köt.
- [204] A. Hanaki, T. Kawashima, T. Konishi és tsai., „Copper(II)–tripeptide complexes in aqueous solution. Effects of the C-terminal chelate ring size on the coordination structure of doubly deprotonated complex species”, en, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 77. évf., 3. sz., 147–155. old., 1999. nov., ISSN: 0162-0134. DOI: 10.1016/S0162-0134(99)00184-1.
- [205] I. Sóvágó, D. Sanna, A. Dessí, K. Várnagy és G. Micera, „EPR and potentiometric reinvestigation of copper(II) complexation with simple oligopeptides and related compounds”, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 63. évf., 2. sz., 99. old., 1996, ISSN: 0162-0134. DOI: 10.1016/0162-0134(95)00185-9.
- [206] O. Yamauchi, Y. Nakao és A. Nakahara, „Stability of Fused Rings in Metal Chelates. X. Structures and Stability Constants of the Copper (II) Complexes of Tripeptides Composed of Glycine and/or β -Alanine”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 46. évf., 7. sz., 2119–2124. old., 1973. júl., Publisher: The Chemical Society of Japan, ISSN: 0009-2673. DOI: 10.1246/bcsj.46.2119.



- [207] A. Zuberbühler és T. Kaden, „Formation and dissociation mechanism of amide complexes III. Water substitution as the rate limiting factor for the interconversion of Cu^{2+} complexes with neutral and deprotonated amide groups”, en, *Helvetica Chimica Acta*, 55. évf., 2. sz., 623–629. old., 1972, ISSN: 1522-2675. DOI: 10.1002/hlca.19720550235.
- [208] G. K. Pagenkopf és D. W. Margerum, „Mechanism for the proton-transfer reactions of a peptide hydrogen in copper(II) triglycine”, *Journal of the American Chemical Society*, 90. évf., 25. sz., 6963–6967. old., 1968. dec., Publisher: American Chemical Society, ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja01027a012.
- [209] S. T. Kirksey, „The divalent and trivalent copper complexes of peptides of alpha-aminoisobutyric acid and the oxidative decarboxylation of glyoxylate ion by a deprotonated amine copper(III) peptide complex.”, *Theses and Dissertations Available from ProQuest*, 1–140. old., 1978. jan.
- [210] N. Pilkington és R. Robson, „Complexes of binucleating ligands. III. Novel complexes of a macrocyclic binucleating ligand”, en, *Australian Journal of Chemistry*, 23. évf., 11. sz., 2225. old., 1970, ISSN: 0004-9425. DOI: 10.1071/CH9702225.
- [211] M. M. Darj és E. R. Malinowski, „Complexation between Copper(II) and Glycine in Aqueous Acid Solutions by Window Factor Analysis of Visible Spectra”, eng, *Analytical Chemistry*, 68. évf., 9. sz., 1593–1598. old., 1996. máj., ISSN: 0003-2700. DOI: 10.1021/ac951172v.
- [212] S. Padmaja, V. Ramakrishnan, J. Rajaram és J. C. Kuriacose, „Redox and acidic properties of the borate radical $\text{B}(\text{OH})_4$ A flash photolysis study”, en, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 85. évf., 8. sz., 2249–2254. old., 1989. jan., Publisher: The Royal Society of Chemistry, ISSN: 0300-9599. DOI: 10.1039/F19898502249.
- [213] M. Deary, „Peroxide bleach activation: kinetics and mechanisms of some acyl transfer reactions”, en, doctoral, Newcastle-upon-Tyne Polytechnic, 1990. nov.
- [214] K. Kurin-Csörgei, E. Poros-Tarcali, I. Molnár, M. Orbán és I. Szalai, „Chemical Oscillations With Sodium Perborate as Oxidant”, *Frontiers in Chemistry*, 8. évf., 561788. old., 2020. szept., ISSN: 2296-2646. DOI: 10.3389/fchem.2020.561788.
- [215] S. I. Liochev és I. Fridovich, „The Haber-Weiss cycle—70 years later: an alternative view”, *Redox Report*, 7. évf., 1. sz., 55–57. old., 2002. febr., Publisher: Taylor & Francis, ISSN: 1351-0002. DOI: 10.1179/135100002125000190.
- [216] L. C. Carvalho do Lago, A. C. Matias, C. S. Nomura és G. Cerchiaro, „Radical production by hydrogen peroxide/bicarbonate and copper uptake in mammalian cells: Modulation by $\text{Cu}(\text{II})$ complexes”, en, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 105. évf., 2. sz., 189–194. old., 2011. febr., ISSN: 0162-0134. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2010.10.017.
- [217] Y. Luo, M. Orban, K. Kustin és I. R. Epstein, „Mechanistic study of oscillations and bistability in the copper(II)-catalyzed reaction between hydrogen peroxide and potassium thiocyanate”, *Journal of the American Chemical Society*, 111. évf., 13. sz., 4541–4548. old., 1989. jún., Publisher: American Chemical Society, ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja00195a001.
- [218] Y. Luo, K. Kustin és I. R. Epstein, „Systematic design of chemical oscillators. 44. Kinetics and mechanism of hydrogen peroxide decomposition catalyzed by copper(2+) in alkaline solution”, *Inorganic Chemistry*, 27. évf., 14. sz., 2489–2496. old., 1988. júl., Publisher: American Chemical Society, ISSN: 0020-1669. DOI: 10.1021/ic00287a023.



- [219] B. John és H. Colin D., „Chapter Six - Catalysis or Convenience? Perborate in Context”, en, *Advances in Inorganic Chemistry*, Homogeneous Catalysis sor., R. van Eldik és C. D. Hubbard, szerk., 65. köt., Academic Press, 2013. jan., 217–310. old. DOI: 10.1016/B978-0-12-404582-8.00006-7.
- [220] J. J. Brand és D. W. Becker, „Evidence for direct roles of calcium in photosynthesis”, en, *Journal of Bioenergetics and Biomembranes*, 16. évf., 4. sz., 239–249. old., 1984. aug., ISSN: 1573-6881. DOI: 10.1007/BF00744278.
- [221] D. F. Ghanotakis, G. T. Babcock és C. F. Yocum, „Calcium reconstitutes high rates of oxygen evolution in polypeptide depleted Photosystem II preparations”, en, *FEBS Letters*, 167. évf., 1. sz., 127–130. old., 1984. febr., ISSN: 0014-5793. DOI: 10.1016/0014-5793(84)80846-7.
- [222] N. Tamura, Y. Inoue és G. M. Cheniae, „Photoactivation of the water-oxidizing complex in Photosystem II membranes depleted of Mn, Ca and extrinsic proteins: II. Studies on the functions of Ca²⁺”, en, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, 976. évf., 2. sz., 173–181. old., 1989. szept., ISSN: 0005-2728. DOI: 10.1016/S0005-2728(89)80227-0.
- [223] N. Ingri, G. Lagerström, M. Frydman és L. G. Sillén, „Equilibrium Studies of Polyanions. II. Polyborates in NaClO₄ Medium.”, en, *Acta Chemica Scandinavica*, 11. évf., 1034–1058. old., 1957, ISSN: 0904-213X. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.11-1034.
- [224] L. Maya, „Identification of polyborate and fluoropolyborate ions in solution by Raman spectroscopy”, en, *Inorganic Chemistry*, 15. évf., 9. sz., 2179–2184. old., 1976. szept., ISSN: 0020-1669, 1520-510X. DOI: 10.1021/ic50163a036.
- [225] F. Yu, F. Li, B. Zhang, H. Li és L. Sun, „Efficient Electrocatalytic Water Oxidation by a Copper Oxide Thin Film in Borate Buffer”, en, *ACS Catalysis*, 5. évf., 2. sz., 627–630. old., 2015. febr., ISSN: 2155-5435, 2155-5435. DOI: 10.1021/cs501510e.
- [226] X. Liu, S. Cui, M. Qian, Z. Sun és P. Du, „In situ generated highly active copper oxide catalysts for the oxygen evolution reaction at low overpotential in alkaline solutions”, en, *Chemical Communications*, 52. évf., 32. sz., 5546–5549. old., 2016, ISSN: 1359-7345, 1364-548X. DOI: 10.1039/C6CC00526H.
- [227] C. J. van der Ham, F. Işık, T. W. Verhoeven, J. (Niemantsverdriet és D. G. Hetterscheid, „Activation pathways taking place at molecular copper precatalysts for the oxygen evolution reaction”, en, *Catalysis Today*, 290. évf., 33–38. old., 2017. júl., ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.12.042.

Ábrák jegyzéke

I.1.	A Föld primer energiatermelésének forrásai 2017–2021 között a BP adatai alapján [1]	9
I.2.	A megújuló energiaforrások megoszlása 2021-ben, a BP adatai alapján [1] . . .	10
I.3.	A bal oldali ábrán a fotonabszorpcióért felelős 350 kDa molekulatömegű II. fotokémiai rendszer (PSII) belsejének hidrogén-hidas szerkezeti képe látható, a <i>DI</i> fehérje belső felszíni fázisa zölddel, a <i>PsbV</i> fehérje halvány rózsaszínnel jelölve. A jobb oldali ábrán az előbbinek részét képező vízbontó centrumot, a Mn_4CaO_5 klasztert tüntettem fel [12]	12
I.4.	A <i>trisz</i> -bipiridil-ruténiummal történt vizsgálatok összefoglalása (1977–1979) .	14
I.5.	Ritter vízelektrolizáló cellája [38]	15
I.6.	A vízelektrolizálók öt fő típusa ([41]/3-as ábra alapján)	16
I.7.	Az elterjedt vízelektrolizálók ([41]/156-os ábra alapján)	16
I.8.	A PEM vízelektrolizáló felépítése ([48]/1a ábra alapján)	17
I.9.	Potenciálgradiensek sematikus rajza és cellafelépítés a) kételektrodos és b) háromelektrodos cellákban. <i>E</i> : alkalmazott potenciálkülönbség, ϵ_{we} : munkaelektrod potenciálja, ϵ_r : referenciaelektrod potenciálja, ϵ_c : ellenelektrod potenciálja, iR_S : oldatellenállás, iR_{r-w} : munka- és referenciaelektrod közötti ellenállás, iR_{r-c} : ellen- és referenciaelektrod közötti ellenállás, A : ampermérő, U : feszültségmérő	18
I.10.	Illusztráció a modellről. A Helmholtz és Gouy–Chapman modellek demonstrálására azok hullámfüggvényként való ábrázolása és a belőle kettős integrálással nyert 1D oldattér-potenciálprofil látható	21
I.11.	Katalizátorok négy csoportos osztályozása	23
I.12.	Vízoxidációs katalizátorok sematikus működési mechanizmusa ([41]/1. ábra; [81]/18. ábra). A párhuzamok lila és piros buborékkal kiemelve. Jelölések: LOM (lattice oxygen mechanism), WNA (water nucleophile attack), SET-WNA (single electron transfer water nucleophile attack), I2M (interaction of two metals) . . .	25
I.13.	A Werner és a Snyder-típusú komplex MO diagramjai [91]	27
I.14.	Réz-komplexek vizsgálatához használt közegek megoszlása az irodalomban . .	29
I.15.	Redox-kooperatív ligandumú katalizátorok [98], [99], [101]	31
I.16.	A 2,2'-bipiridil rézkomplexének pH-függése [102]	31
I.17.	Cu-bpy származékok javasolt katalitikus ciklusa [105], [106]	33
I.18.	A Cu-bpy komplexek korlátairól [110]	33
I.19.	A réz-triglicilglicin komplex [116]	35
I.20.	Réz-triglicilglicin vízoxidációs katalízisének feltételezett mechanizmusa [116] .	35
I.21.	Réz-triglicilglicin számolt koncentrációeloszlás-görbéi	36
I.22.	a) Cu3G, és b) Cu2GH komplexek [118]	37
I.23.	Az OWLS technika működési vázlata, valamint a Cu3G és Cu2GH heterogénizációja polielektrolitokkal	38



I.24. a) Cu(TMC)(OH ₂) komplex (TMC: 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciklo-tetradekán) [126]; b) a Simaan–Réglie komplex [127]	39
I.25. Rézfólián növesztett Cu(OH) ₂ nanohuzalok SEM (a) és b)) és HR-TEM (c) és d)) képei [147]	40
I.26. Rézfólián növesztett nanohuzalok/nanofű SEM képei [148]	41
I.27. Réz-porfirin komplexből hevítéssel kapott mezopórusos mátrix SEM képei [152]	41
I.28. Prekursorokból képződött filmek SEM felvételei: a) [154]; b₁) [160]; b₂) [160]; c) [148]; d) [159]; e) [161]; f) [155]; g) [162]; h) [156]; i) [157]; j) [158]; k) [163]	42
II.1. Mérési módszerek profiljai és paraméterei a) Lineáris pásztázó voltammetria (LSV); b) Ciklikus voltammetria (CV); c) Négyszöghullám voltammetria (SWV); d) Kronoamperometria (CA); e) Krono- potenciometria (CP)	45
III.1. DAP alapú oligopeptidek szerkezete. Kékkel a DAP egység, piros téglalappal jelölve a lehetséges fémionkötőhelyek (a kapcsolt aminosav oldalláncok – R ₁ , R ₂ és R ₃ – donoratomain kívül)	54
III.2. A 2GD ligandum, az aszparaginsav pirossal kiemelt metilkarboxilát funkciójával	55
III.3. Cu(2GD) koncentrációeloszlása (L = 2GD ligandum deprotonált karbonsav oldallánccal)	55
III.4. a) Kísérleti X-sávós ESR spektrumok és szimulációk a Cu ₂ GD komplexre különböző pH-kon; b) szimulált spektrumok Cu(2GD)H ₂ és Cu(2GD)H ₃ egyensúlyi összetételhez 11,02-es pH-n	56
III.5. a) a 0,57 mM Cu ₂ GD 0,1 M NaClO ₄ -os oldatának pH-titrálása négyszöghullám voltammetriás méréssel (25 mV pulzusmagasság, 1 mV potenciállépcső és 50 Hz pulzusfrekvencia, GC elektród); b) a SW voltammogramokból készített Pourbaix diagram	57
III.6. a) pufferkoncentráció-függés vizsgálata 11-es pH-jú, 0,57 mM Cu ₂ GD-t tartalmazó (folytonos görbék), valamint komplexmentes (szaggatott görbék) oldatban mért ciklikus voltammogramok anódos ágainak feltüntetésével; b) a komplexkoncentráció-függés és az áramsűrűség-koncentráció linearitásának megállapítása 1,27 V-on. A mérések 25 mV/s pásztázási sebességgel, GC elektródon történtek	58
III.7. a) a 0,57 mM Cu ₂ GD tartalmú 0,2 mol/l foszfát pufferben mért voltammogramok 11,02-es pH-n {-0,5 V : +0,75V} (narancssárga színű, folyamatos görbe) és {-0,5 V : +1,3 V} (zöldeskék színű, folyamatos görbe) tartományon; b) az a) -ból kinagyított spektrumrészlet különböző tartományokon {0,3 V : 0,8V} (zöld színű, folyamatos görbe) CV-vel kiegészítve, alattuk négyszöghullám voltammogramok: foszfátmentes (folyamatos, fekete színnel) és foszfát tartalmú (kék szaggatott görbe) közegben mérve; c) számolt és mért CV-k összevetése. A CV mérések 25 mV/s pásztázási sebességgel, GC elektródon történtek. Az SWV paraméterei: 25 mV pulzusmagasság, 0,4 mV potenciállépcső és 25 Hz pulzusfrekvencia. A CV-szimulációt Pap József Sándor végezte	59
III.8. Foszfátkoordinációs és Cu(II)/(III) elektrontranszfer folyamatok, számolt egyensúlyi állandókkal	59



III.9. a) Cu ₂ GD elektrolízis voltammogramjai 1,2 V-on (vs. Ag/AgCl ref) 0,2 mol/l, 11-es pH-jú foszfát pufferben 25 °C-on, feketével a 0,57 mmol/l Cu ₂ GD-t tartalmazó, narancssárgával a komplexmentes háttér, pirossal az öblítéseszt; b) oldott oxigénkoncentráció elektrolízis közben; c) a folyamat hatása a látható spektrumra, valamint egy felvétel az elektrolízisről, az ITO lapon képződő buborékokkal . . .	60
III.10a Cu ₂ GD kloridtoleranciájáról készült 25 mV/s pásztázási sebességű ciklikus voltammogramjai (0,57 mmol/l komplexkoncentráció mellett 11-es pH-jú, 0,2 mol/l foszfát pufferben, szénüveg elektród)	61
III.11 Cu ₂ GD feltételezett vízoxidációs mechanizmusa	61
III.12 Az a) 3G; b) 3DAPG ligandum azonos (kék) és eltérő (piros) donorkörnyezetű fémionkötőhelyei – a környezetet meghatározó DAP kapcsolóegységek kiemelésével	62
III.13 A Cu ₃ DAPG rézkomplexeinek 11-es pH-jú oldatokban mért a) spektrofotometriás felvételei (szaggatott vonallal a Cu ₃ L és Cu ₂ L spektrumának különbsége); b) elektronspinrezonancia-spektrumai kifagyasztott sómentes, etilénlikolos mintákban – a szimulált spektrumokkal (fekete görbék)	63
III.14 Réztartalomra 0,1–1,2 mmol/l koncentrációjú Cu ₃ DAPG 5 mV/s pásztázási sebességű ciklikus voltammogramjai 10,92-es pH-jú, 0,2 mol/l nátrium-foszfát pufferben szénüveg elektródon, 25 °C-on, argon gáz alatt. Kék árnyalataival az a). ábrán a 2,8 ekvivalens rezet tartalmazó, bordó színekkel a b). ábrán az 1,8 ekvivalens réziontartalmú komplex CV-i. Összehasonlításképp a 0,54 mmol/l Cu(3GH ₂) voltammogramja bézzsel	64
III.15 A 2,9 eq. fémiont tartalmazó Cu ₃ DAPG stabilitásának és katalitikus hatásának bizonyítékai. A 30 perces kronoamperometriás mérési eredményei 1,05 V-on, ITO elektródon, 0,2 M foszfát pufferben, 11-es pH-n többletáramot mutatnak az öblített elektród tiszta pufferben végzett elektrolíziséhez képest. A komplex stabilitását az elektrolízis előtt és után mért spektrumok mutatják	65
III.16 Összefogó ábra a Cu ₃ DAPG vízoxidációs katalizátor kétféle lehetséges részmechanizmusáról. A kék és vörös színek eltérő donorkörnyezetet jelölnek	66
III.17 A Cu(II)/(III) átmenet csökkentése és a túlfeszültség kapcsolatának vizsgálatához használt 4 ligandum: a) 3G; b) 3Aib; c) C13; d) C14	68
III.18 A Cu ₃ Aib-foszfát rendszer a) komplexkoncentráció b) pufferkoncentráció függése 25 mV/s pásztázási sebességű ciklikus voltammogramjai, pH ≈ 11, GC elektródon	69
III.19 A CuC13, CuC14, Cu ₃ Aib és Cu ₃ G komplex moláris abszorbanciái 0,1 M borát pufferben, pH ≈ 9	69
III.20 A négy, 0,3 mM koncentrációjú választott komplex 15 mV/s pásztázási sebességű ciklikus voltammogramja (a külső ábrán csak az anódos ág feltüntetésével) 0,1 mol/l borát pufferben, pH ≈ 9,2, GC elektródon	70
III.21 A rézkomplexekhez használt, amidált C-terminálisú tripeptid ligandumok	73
III.22 A voltammogramok CuGβAD koncentrációjától való függése a) 8,25-ös pH-jú, 0,1 mol/l borát b) 11-es pH-jú, 0,2 mol/l foszfát pufferben, 15 mV/s pásztázási sebesség mellett, GC elektródon (<i>Megjegyzés: a két ábra két különböző pufferben, nagyon eltérő pH-n készült, így a skála – a reprezentatív bemutatás miatt – szándékosan nem azonos</i>)	74
III.23 CuGβAD komplex SW voltammogramjain meghatározott csúcsok felbontása 8,2–8,3 pH-n a) 0,1 mol/l NaClO ₄ és b) 0,1 mol/l borát pufferben, GC elektródon	74



III.24	Kronopotenciometriás elektrolízis 0,42 mA/cm ² áramsűrűség mellett, 0,2 mmol/l CuGβAD komplexet tartalmazó, 9,2-es pH-jú, 0,1 mol/l borát pufferben, ITO anódon	75
III.25	Kronopotenciometriás elektrolízis 0,42 mA/cm ² áramsűrűséggel, 0,2 mM CuGβAD koncentráció mellett, 0,1 M foszfát pufferben, 9,1-es pH-n, ITO elektródon . .	76
III.26a)	A CuGGG komplex pH-fotometriás titrálása nátrium-borát és nátrium-perklorát rendszerben; b) moláris abszorbancia 0,1 mM és 4,4 mM komplexet tartalmazó pufferoldatban	77
III.27A	0,49 mmol/l CuGGG komplex pH-függő, alapvonal-korrigált SW voltammogramjai 0,1 mol/l NaClO ₄ -ot tartalmazó oldatban (SWV paraméterek: potenciállépcső 0,5 mV; pulzusfrekvencia: 50 Hz; pulzusmagasság: 28 mV)	78
III.28A	0,49 mmol/l CuGGG komplex pH-függő, alapvonal-korrigált SW voltammogramjai és azok csúcsainak felbontása 0,1 mol/l borát pufferes közegben (SWV paraméterek: potenciállépcső 0,5 mV; pulzusfrekvencia: 50 Hz; pulzusmagasság: 28 mV)	78
III.29A	III.27. és a III.28. ábra alapján készült Pourbaix diagramok és a elektronátmenetek	79
III.30A	CuGGG komplex CV-i, $\nu = 50$ mV/s; pH = 9,2; 0,1 mol/l ionerősségű borát pufferben, GCE	80
III.31A	III.30. ábra alapján a csúcsáramok potenciálértéke a komplexkoncentráció függvényében	80
III.32A	NaClO ₄ -tal 0,1 mol/l-ra állított ionerősségű, 0,025 mmol/l CuGGG komplexet tartalmazó minták a) 50 mV/s pásztázási sebességű CV-i borátfüggése, pH = 9,2 b) ugyanezen adatsor katalitikus maximumai és a hozzájuk tartozó potenciálok	81
III.33A	NaClO ₄ -tal 0,1 mol/l-ra állított ionerősségű, 1,90 mmol/l CuGGG komplexet tartalmazó minták 50 mV/s pásztázási sebességű ciklikus voltammogramjai különböző borát puffer koncentrációk mellett, pH = 9,2; az első és második elektronátmenetek nagyításával	81
III.34a)	Katalitikus áramsűrűség maximumok III.32. és III.33. ábrák alapjá; b) A CuGGG komplex kronopotenciometriás elektrolízise borát pufferben (fekete görbe) és öblítéstesztje (piros görbe). Fent egy kép a katalitikusan aktív depozitumról	82
III.35A	0,5 mmol/l CuGGG 0,1 mol/l borát pufferben mért 50 mV/s pásztázási sebességű ciklikus voltammogramjainak anódos ága GC-n + elektrolízis ITO-n 7,3-as pH-n a) pH < 9 és b) pH > 9 tartományon; GC elektródon	83
III.36A	0,20 mmol/l CuGGG komplex kronopotenciometriás elektrolízise, 9,15-ös pH-jú (kék görbe) és kb. 11-es pH-jú (piros görbe) 0,1 mol/l borát pufferben. Fent két képsorozat az ITO anódokról	84
III.37a)	A CuGGG Pourbaix diagramja 0,1 mol/l foszfát pufferben és 0,1 mol/l NaClO ₄ vezetőssé mellett a VII.18. ábra alapján; b) ionformák – részlet a VII.2. eloszlás-görbéből	84
III.380,9 V-1,3 V között felvett kronoamperometriás elektrolízisek ITO/DRS mérések $Q_{teljes} = 200$ mCcm ⁻² , 2 mmol/l CuGGG komplex 25 mmol/l borát pufferben 87,5 mmol/l NaClO ₄ -tal, 0,1 mol/l ionerősség, pH = 9,2	85	
III.39	Az épített cella a CuGGG spektroelektrokémiai vizsgálataihoz	85
III.40	Az 1 mmol/l CuGGG szekvenciális spektroelektrokémiai mérési felületdiagramja 0,1 mol/l borát pufferben, 9,2-es pH-n. 30 s időtartamú kronoamperometriás impulzusok 0,9 V-tól és (OCP = E_{oc}) szakaszok építik fel a szekvenciát. A nyugalmi és kényszerpotenciál alatti maximumok helyének megváltozása (piros és fekete vetületgörbék)	86



III.41A III.40. és a III.33. ábra összevetésével készült a háttérkorrigált abszorbancia maximumok potenciálfüggéséről 0,1 mol/l borát pufferben, pH = 9,2	87
III.42A 0,5 mM CuGGG komplexet tartalmazó, 9,2-es pH-jú, 0,1 mol/l koncentrációjú borát pufferből 1,1 V-on (vs. Ag/AgCl ref) elektrodeponált réz-oxid bevonat a) SEM képe; b) a SEM-mel felvett terület EDX elemanalízise; c) a réznek az oxigén 1s kötési energiája jelének felbontásakor kapott oxidációs állapotai. <i>A SEM és EDX méréseket Illés Levente, az XPS-t Németh Miklós készítette</i>	88
III.43A réz-oxiddal bevont ITO elektród, 0,1 mol/l, 9,2-es pH-jú borát pufferben a) Lineáris pásztázó voltammogramja 2 mV/s pásztázási sebességgel, illetve b) ugyanennek a Tafel-ábrázolása	89
III.44.Visszaoldódási jelenség: 1,9 mmol/l CuGGG komplexet, 50 mmol/l borát és 75 mmol/l NaClO ₄ -ot tartalmazó 0,1 mol/l ionerősségű elektrolitban 1,10 V-on végzett elektrolízist követő 50 mV/s pásztázási sebességű CV-k láthatóak. Belső ábrán a kronoamperometriás, valamint a szatellitcsúcshoz rendelt fajlagos töltések linearitását láthatjuk	90
III.45Az α -Fe ₂ O ₃ nanostruktúra SEM képe depozíció előtt (a) és után (b); c) a bevont hematit EDX spektruma. <i>A méréseket Illés Levente készítette</i>	91
III.46 a) Az 1,15 V-on (vs. Ag/AgCl ref) végzett kronoamperometriás elektrolízis görbéi: Ti/ α -Fe ₂ O ₃ 0,1 mol/l borát pufferben (kék görbe), a mért áram 3,12 mmol/l CuGGG-t tartalmazó pufferoldatban, depozíciós körülmények között (piros görbe), a szuperstruktúra katalitikus árama 0,1 mol/l tiszta borátban (zöld görbe); b) réz-oxiddal bevont és bevonatmentes elektródon mért CV-k. <i>Az aktív felület ismeretének hiánya miatt áramerősségeket tüntettem fel</i>	91
III.47A CuGGG koncentrációeloszlása 0,025 mM és 1,9 mM CuGGG-t tartalmazó oldatban ESR mérések adataira illesztett stabilitási és a ligandum savi disszociációs állandói alapján több irodalmi érték elemzésével [192], [204]–[206]. A feltüntetett szerkezetek Hanaki cikkéből valók [204]	92
III.48Alacsony pH-n végzett kronopotenciometriás elektrolízis 1,36 mM CuGGG, $j = 0,42 \text{ mA/cm}^2$ a) voltammogram és spektrális háttérstabilitás; b) háttérkorrekcióval nyert spektrum-idő görbe a 390 nm-es maximummal rendelkező köztitermék megjelenésével	93
III.49A komplex koncentrációjának a) változása 0,1 mol/l borát pufferben – $E_{\text{küszöb}}$ meghatározása; b) a küszöbpotenciálra való hatása; c) a maximális áramsűrűségtől való függetlensége és a voltammogram megváltozása 14 mM és 25 mM borátkoncentráció között. Továbbá d) összefoglaló táblázat származtatott értékekről	95
III.50A CuGGG komplex vízoxidációs katalizátor működésének feltételezett mechanizmusa a 7,3–11-es pH-tartományon, a megfontolások alapján. Az áttekinthetőség miatt L jelöli az [LH ₂] ³⁻ formájú ligandumot; a heterogén katalízis a barnával kiemelt <u>CuO_x</u> -on történik	97
VII.1.Koncentrációeloszlás borát pufferben az abszolút koncentrációtól függően [223], [224]	131
VII.2.Koncentrációeloszlás foszfát pufferben [51]	132
VII.3.Koncentrációeloszlás karbonát pufferben [51]	132
VII.4.A spekuláción alapuló rétegelméletben a potenciálegyelés bemutatásához felhasznált hullámfüggvények, lásd: I.3.4. rész. Jelölések: a : amplitúdó, k_0 : hullámszám, β : diszperziós együttható, D : csoportsebesség, ω_0 : körfrekvencia	134
VII.5.A réz-oxigén kapcsolatának lehetséges elektromer határszerkezetei katalízis során	135



VII.6A VII.5. ábra alapján a prekursoroknak nincs az O-O kötés kialakítását követően jövőjük. Az irodalmi feltételezéseket ötvözve a fenti határszerkezetek rendelkeznek egyes mechanizmusokhoz	135
VII.7.ESI tömegspektrumok a) $c_{2GD} = 60 \mu\text{mol/l}$, Cu: 2GD = 0,8: 1; b) a tömegspektrum Cu: 2GD = 1: 1 nagyított része és alatta a szimulált spektrum; c) a tömegspektrum Cu: 2GD = 2: 2 nagyított része és alatta a szimulált spektrum; d) a teljes tömegspektrum, a monomerhez és a dimerhez tartozó két csúcscsoport (az alkalmazott 5 eV ütközési energia lehetővé teszi a dimer disszociációját)	138
VII.8 a) a 3G és a 2GD illetve b) az AADA és a 2GD ligandum versenye a rézionért	139
VII.9.Cu(2GD)H ₂ lehetséges szerkezeti izomerei (kékkel és feketén szedve az N-terminálisok, pirossal a C-terminális rész)	139
VII.10.DAPG = L molekula és 3 rézkomplexeinek tömegspektrumai (az alkalmazott ligandum feleslege okozza a jelkeveredést)	141
VII.11.Cu3DAPG peptidkoncentrációra normált cirkuláris dikroizmus spektrumok 11-es pH-jú komplex oldatokban	141
VII.12A Cu3DAPG 5 mV/s pásztázási sebességű ciklikus voltammogramjai 2,8 eq. fémion esetén, 0,54 mmol/l összfézion-koncentráció mellett, 0,2 mol/l nátrium-foszfát pufferben, 25 °C-on, argon gáz alatt, GC elektródon	142
VII.13A Cu3DAPG 5 mV/s pásztázási sebességű CV (felső) és SWV (alsó) görbéi 2,8 eq. (kék görbék) és 1,8 eq. (piros görbék) Cu ²⁺ : L arányoknál 0,21 mmol/l összfézion-koncentráció, 10,92-es pH-jú 0,2 mol/l nátrium-foszfát pufferben, 25 °C-on, argon atmoszféra, GCE. A SWV paraméterei: 20 mV pulzusmagasság, 0,5 mV potenciállépcső és 25 Hz pulzusfrekvencia	142
VII.14A Cu3G komplex 25 mV/s pásztázási sebességű ciklikus voltammogramjai 0,2 mol/l foszfát pufferben, pH ≈ 11, GC elektródon	143
VII.15.Kinetikus izotópeffektusok bemutatása 15 mV/s pásztázási sebességű ciklikus voltammétriás mérésekkel a CuC13, CuC14, Cu3G és Cu3Aib komplexek borát pufferében (nehésvizes pH-k a próciumra viszonyított pD értékekkel), GC elektródon	143
VII.16.KPS mérésekből meghatározott Cu 2p kötési és kinetikus energia értékei a lineáris peptidok rézkomplexeinek elektrolízisével kapott rétegben három depozíciós minta kiemelésével – és ezek összevetése irodalmi értékekkel. a) egyszerűsített grafikonon szemléltethető vegyes oxidációs állapotú rézformák a rétegekben (piros ellipszis); b) a grafikonhoz tartozó adatok táblázatosan. <i>A grafikon és az irodalmi értékek összefoglalása Németh Miklós munkája</i>	144
VII.17 a) a 0,49 mmol/l CuGGG borát pufferes oldatában felbontott pH-titrálási SWV csúcsok területe a pH függvényében (III.28. ábra adatai alapján). A csúcsterületek összege 9,4-es pH felett csökken, azokat nem vettem számításba a koordináció megállapításakor; b) a borát koncentrációeloszlása 0,1 mol/l oldatában (lásd: VII.1. ábra)	144
VII.18A 0,49 mmol/l CuGGG komplex SW voltammogramjainak hőterképe 0,1 mol/l-es perklorát-foszfát-borát összehasonlításban (potenciállépcső 0,5 mV; pulzusfrekvencia: 50 Hz; pulzusmagasság: 28 mV); első és második átmenet perklorátban (rendre: fekete $E_{1,p}$ és piros $E_{2,p}$), első, második és harmadik átmenet foszfátban (rendre: zöld $E_{1,ff}$, magenta $E_{2,ff}$ és kék $E_{2,ff}$)	145
VII.19A CuGGG-ből képzett amorf, félvezető réz-oxid tiltott sáv energiájának meghatározása Kubelka és Munk módszerével	145

V. fejezet

Tézispontok

I. tézispont

Bizonyítottam az elágazó láncú, diaminopropionsav kapcsolómolekulán két glicint és egy aszparaginsavat tartalmazó, mesterséges tripoid ligandum (2GD) rézkomplexének vízoxidációban, 10-es pH felett mutatott tisztán homogén katalitikus aktivitását, a foszfátanion katalízist segítő protonakceptor szerepe mellett mutatott inhibíciós hatását és a katalizátor kloridionnal szembeni toleranciáját.

II. tézispont

Bizonyítottam a többszörösen elágazó, legfeljebb három rézion megkötésére képes 3DAPG ligandum mesterséges rézkomplexeinek 11-es pH-jú foszfátpufferben mutatott tisztán homogén katalitikus aktivitását. Megállapítottam, hogy két ekvivalens rézion megkötéséig független, egycentrumú katalizátorként működő komplexben a harmadik rézion egy már meglévő centrummal antiferromágneses kölcsönhatásban kooperatív kétcentrumú katalizátorként funkcionál.



III. tézispont

Bizonyítottam két, a DAP kapcsolómolekulán kívül csak glicint (3G) vagy csak aminoizovajsavat (3Aib) tartalmazó, továbbá két, egyenként tizenhármas (C13) és tizennégyes (C14) gyűrűtagszámú makrociklusos peptid rézkomplexének vizsgálatával, hogy 9,2-es pH-jú borát pufferben a Cu(II)/Cu(III) átmenet formálpotenciálja a ligandum megválasztásával finoman hangolható, azonban a katalízis küszöbpotenciálja alig változtatható meg, ami protontranszfer-gátláshoz köthető.

IV. tézispont

Elsőként fedeztem fel a réz-triglicin heterogén vízoxidációs katalizátor prekursor viselkedését borát pufferben. Megállapítottam, hogy a komplex pH = 9,2 borát pufferben oxidáció hatására amorf réz-oxidot hoz létre az anódfelületen, mely erélyesebb oxidáló körülményeket teremtve ITO, BDD és GC elektródokról *operando* visszaoldódik az elektrolitba. A depozíció nanostrukturált α -Fe₂O₃-on is elvégezhető és a réteg a polarizációs visszaoldódással szemben ellenállóvá válik.

VI. fejezet

Theses

1st thesis

I proved that the copper complex of H-Gly-DAP(H-Gly)-Asp-NH₂ (2GD), an artificial, branched peptide was active in clearly homogeneous water oxidation catalysis above pH 10 in phosphate buffer. I proposed an assistance-inhibition dualism for PO₄³⁻ anion and high tolerancy of the complex to the presence of chloride.

2nd thesis

I proved that the copper complexes of the multiply branched H-Gly-DAP(H-Gly)-DAP(H-Gly-DAP(H-Gly))-Gly-NH₂ artificial peptide (3DAPG) that is able to bind at most three cupric sites are active in clearly homogeneous water oxidation catalysis at high pH in phosphate buffer. The insertion of the third copper ion antiferromagnetically coupled by an already existing cupric center revealed a more efficient copper-copper cooperative mechanism compared to the 2: 1 metal-to-ligand stoichiometry.



3rd thesis

By the investigation of the copper complexes of four different

- H-Gly-DAP(H-Gly)-Gly-NH₂ (3G)
- H-Aib-DAP(H-Aib)-Aib-NH₂ (3Aib)
- N-(3-{9-[(1H-imidazole-4-yl)methyl]-2,5,8,11-tetraoxo-1,4,7,10-tetraazacyclotetradecane-3-yl}propenyl)guanidine (C13)
- N-(3-{9-[(1H-imidazole-4-yl)methyl]-3,7,10,14-tetraoxo-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane-2-yl}propenyl)guanidine (C14)

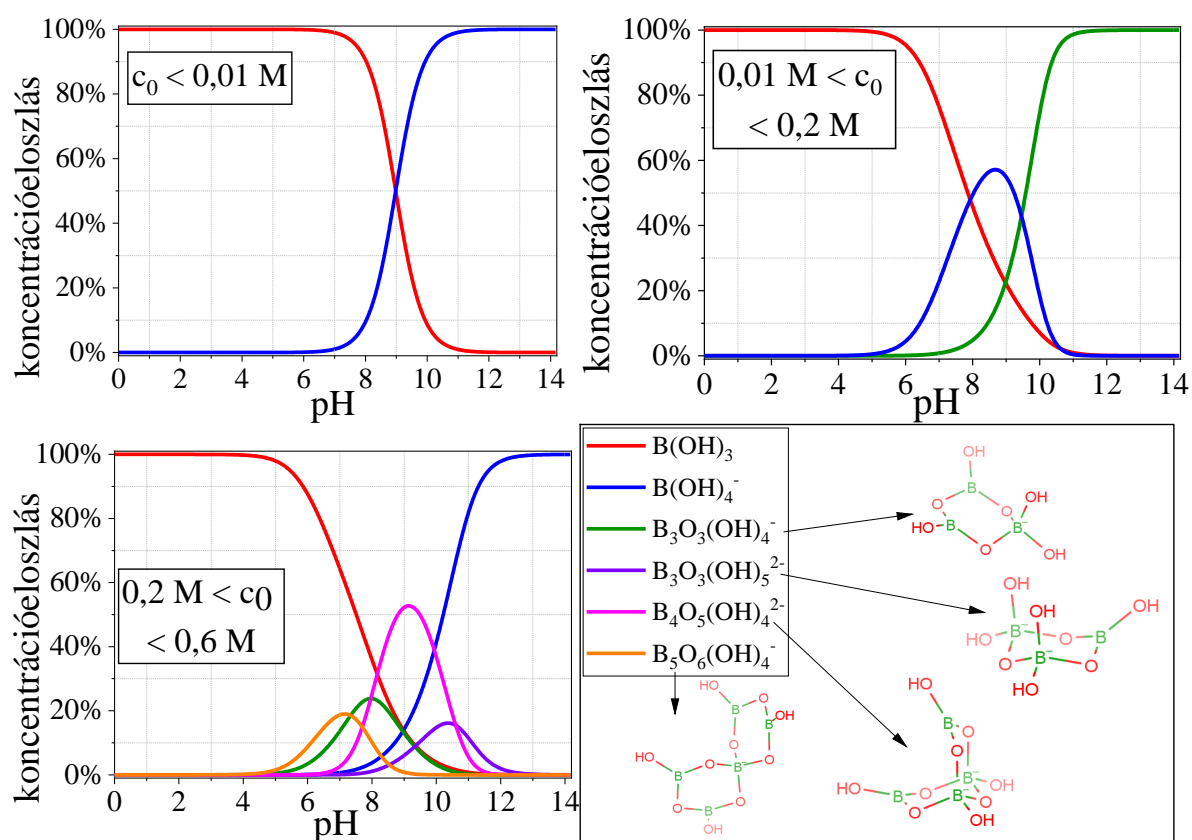
(Aib = amino-isobutyric acid) ligands at pH 9 in sodium borate the buffer control phenomenon was revealed. I proved that the overpotential and the turnover frequency of water oxidation catalysis cannot be effected significantly by the fine tuning of the first, reversible redox Cu(II)/Cu(III) transition, due to the decreased rate of proton transfer.

4th thesis

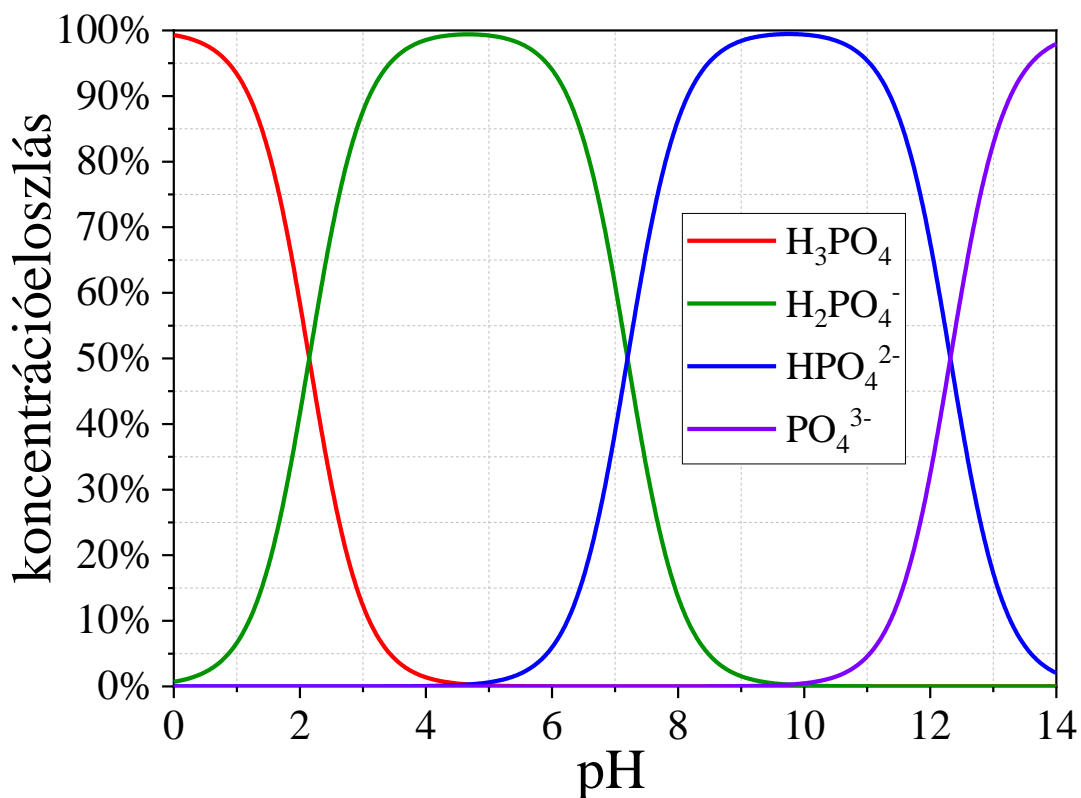
Copper-triglicine found to be heterogeneous water oxidation molecular precursor in aqueous borate buffer medium at pH 9.2. Under bias the complex decomposes to form nanostructured CuO_x coating on the anodic surface. The real catalyst has proven to be sensitive to higher potential and its redissolution occurs. However, under deposition on nanostructured α -Fe₂O₃ the surface ad-layer shows excellent resistance to extreme bias.

VII. fejezet

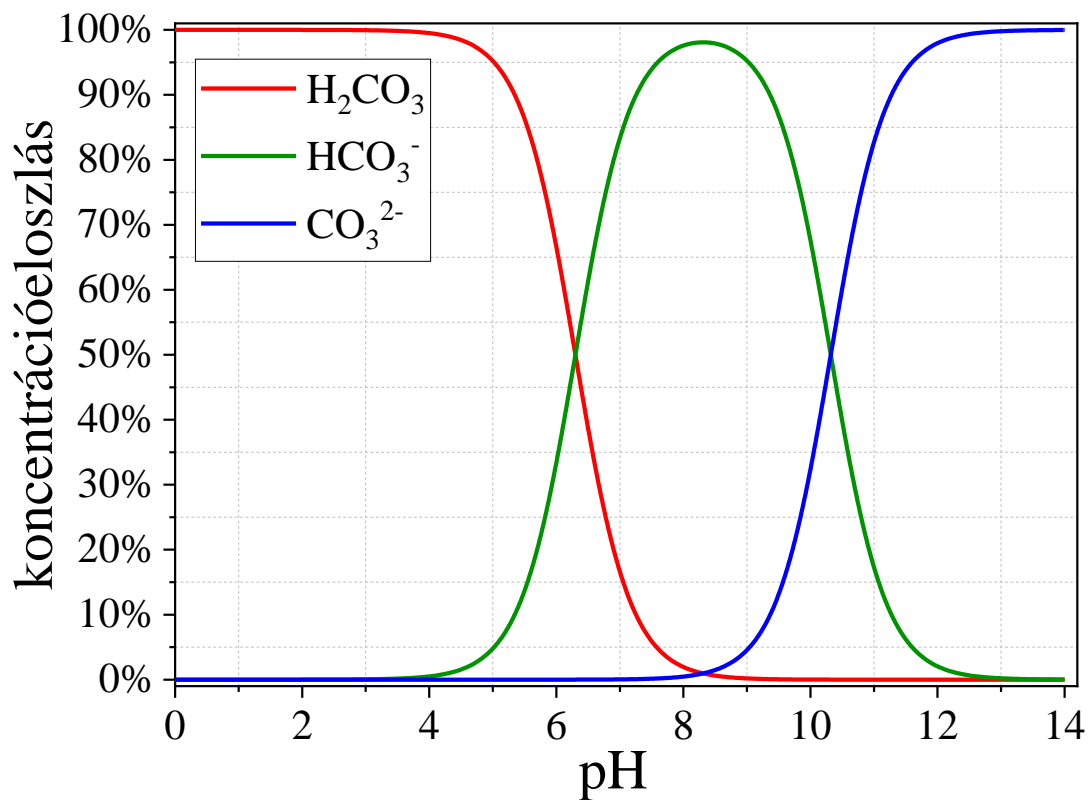
Függelék: Koncentrációeloszlások és egyéb kiegészítő ábrák



VII.1. ábra. Koncentrációeloszlás borát pufferben az abszolút koncentrációtól függően [223], [224]



VII.2. ábra. Koncentrációeloszlás foszfát pufferben [51]



VII.3. ábra. Koncentrációeloszlás karbonát pufferben [51]



VII.1. táblázat. A vízelektrolizálók öt fő típusának felépítése ([41]/1-es alapján). A mozaiksza-
vak magyarázatát a rövidítésjegyzékben találjuk

	Lúgos elektrolizáló	Protoncserélő membrános	Anioncserélő membrános	Szilárd oxid cellás	Protonvezető kerámia cellás
Működési hőmérséklet	70–90 °C	50–80 °C	40–60 °C	700–850 °C	300–600 °C
Nyomás	1-30 bar	< 70 bar	< 35 bar	1 bar	1 bar
Elektrolit	5–7 M KOH	PFSA membránok	1 M KOH / NaHCO ₃ DVB hordozón	YSZ kerámia	(Y,Yb)-dópolt Ba(Ce,Zr)O _{3-δ}
Szeptátor	PPS stabilizált ZrO ₂	szilárd elektrolit	szilárd elektrolit	szilárd elektrolit	szilárd elektrolit
OER katalizátor	Ni-bevonatú perforált rozsdamentes acél	íridium-oxid	nagy felületű Ni vagy NiFeCo ötvözet	perovszkit típusú (pl. LSCF, LSM)	perovszkit típusú (pl. LSCF, LSM)
HER katalizátor	Ni-bevonatú perforált rozsdamentes acél	Pt/C	nagy felületű Ni	Ni/YSZ	Ni/YSZ, Ni/BZY/LSC, BCFYZ
Diffúziós réteg (anód)	Ni-háló (ahol van)	Pt-bevonatú porózus Ti	Ni hab	durva Ni-háló vagy hab	durva Ni-háló vagy hab
Diffúziós réteg (katód)	Ni-háló	porózus Ti vagy szénszövet	Ni hab vagy szénszövet	nincs	nincs
Bipoláris anódlemez	Ni-bevonatú rozsdamentes acél	Pt-bevonatú Ti	Ni-bevonatú rozsdamentes acél	nincs	nincs
Bipoláris katódlemez	Ni-bevonatú rozsdamentes acél	Au-bevonatú Ti	Ni-bevonatú rozsdamentes acél	Co-bevonatú rozsdamentes acél	Co-bevonatú rozsdamentes acél
Váz és tömítés	PSU, PTFE, EPDM	PSU, PTFE, ETFE	PTFE, szilikon	üvegkerámia	üvegkerámia

Az elektródtérből érkező hullámcsomag hullámfüggvénye

$$\Psi_{RE,1}(x, t) = e^{-\frac{a(x-Dt)^2}{4(a^2+\beta^2t^2)}} \left(\frac{\left(\frac{a}{2\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \sqrt{\frac{a}{2} + \frac{\sqrt{a^2+\beta^2t^2}}{2}}}{\frac{a}{2} + \frac{\sqrt{a^2+\beta^2t^2}}{2} + \frac{\beta^2t^2}{4\left(\frac{a}{2} + \frac{\sqrt{a^2+\beta^2t^2}}{2}\right)}} \cos\left(k_0x - \omega_0t + \frac{\beta t(x-Dt)^2}{4(a^2+\beta^2t^2)}\right) + \frac{\left(\frac{a}{2\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{\beta t}{2\sqrt{\frac{a}{2} + \frac{\sqrt{a^2+\beta^2t^2}}{2}}}}{\frac{a}{2} + \frac{\sqrt{a^2+\beta^2t^2}}{2} + \frac{\beta^2t^2}{4\left(\frac{a}{2} + \frac{\sqrt{a^2+\beta^2t^2}}{2}\right)}} \sin\left(k_0x - \omega_0t + \frac{\beta t(x-Dt)^2}{4(a^2+\beta^2t^2)}\right) \right)$$

$$\Psi_{IM,1}(x, t) = e^{-\frac{a(x-Dt)^2}{4(a^2+\beta^2t^2)}} \left(\frac{\left(\frac{a}{2\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \sqrt{\frac{a}{2} + \frac{\sqrt{a^2+\beta^2t^2}}{2}}}{\frac{a}{2} + \frac{\sqrt{a^2+\beta^2t^2}}{2} + \frac{\beta^2t^2}{4\left(\frac{a}{2} + \frac{\sqrt{a^2+\beta^2t^2}}{2}\right)}} \sin\left(k_0x - \omega_0t + \frac{\beta t(x-Dt)^2}{4(a^2+\beta^2t^2)}\right) - \frac{\left(\frac{a}{2\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{\beta t}{2\sqrt{\frac{a}{2} + \frac{\sqrt{a^2+\beta^2t^2}}{2}}}}{\frac{a}{2} + \frac{\sqrt{a^2+\beta^2t^2}}{2} + \frac{\beta^2t^2}{4\left(\frac{a}{2} + \frac{\sqrt{a^2+\beta^2t^2}}{2}\right)}} \cos\left(k_0x - \omega_0t + \frac{\beta t(x-Dt)^2}{4(a^2+\beta^2t^2)}\right) \right)$$

Az elektródból érkező fantom hullámcsomag hullámfüggvénye

$$\Psi_{RE,2}(x, t) = e^{-\frac{a(-x-Dt)^2}{4(a^2+\beta^2t^2)}} \left(\frac{\left(\frac{a}{2\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \sqrt{\frac{a}{2} + \frac{\sqrt{a^2+\beta^2t^2}}{2}}}{\frac{a}{2} + \frac{\sqrt{a^2+\beta^2t^2}}{2} + \frac{\beta^2t^2}{4\left(\frac{a}{2} + \frac{\sqrt{a^2+\beta^2t^2}}{2}\right)}} \cos\left(-k_0x - \omega_0t + \frac{\beta t(-x-Dt)^2}{4(a^2+\beta^2t^2)}\right) + \frac{\left(\frac{a}{2\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{\beta t}{2\sqrt{\frac{a}{2} + \frac{\sqrt{a^2+\beta^2t^2}}{2}}}}{\frac{a}{2} + \frac{\sqrt{a^2+\beta^2t^2}}{2} + \frac{\beta^2t^2}{4\left(\frac{a}{2} + \frac{\sqrt{a^2+\beta^2t^2}}{2}\right)}} \sin\left(-k_0x - \omega_0t + \frac{\beta t(-x-Dt)^2}{4(a^2+\beta^2t^2)}\right) \right)$$

$$\Psi_{IM,2}(x, t) = e^{-\frac{a(-x-Dt)^2}{4(a^2+\beta^2t^2)}} \left(\frac{\left(\frac{a}{2\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \sqrt{\frac{a}{2} + \frac{\sqrt{a^2+\beta^2t^2}}{2}}}{\frac{a}{2} + \frac{\sqrt{a^2+\beta^2t^2}}{2} + \frac{\beta^2t^2}{4\left(\frac{a}{2} + \frac{\sqrt{a^2+\beta^2t^2}}{2}\right)}} \sin\left(-k_0x - \omega_0t + \frac{\beta t(-x-Dt)^2}{4(a^2+\beta^2t^2)}\right) - \frac{\left(\frac{a}{2\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{\beta t}{2\sqrt{\frac{a}{2} + \frac{\sqrt{a^2+\beta^2t^2}}{2}}}}{\frac{a}{2} + \frac{\sqrt{a^2+\beta^2t^2}}{2} + \frac{\beta^2t^2}{4\left(\frac{a}{2} + \frac{\sqrt{a^2+\beta^2t^2}}{2}\right)}} \cos\left(-k_0x - \omega_0t + \frac{\beta t(-x-Dt)^2}{4(a^2+\beta^2t^2)}\right) \right)$$

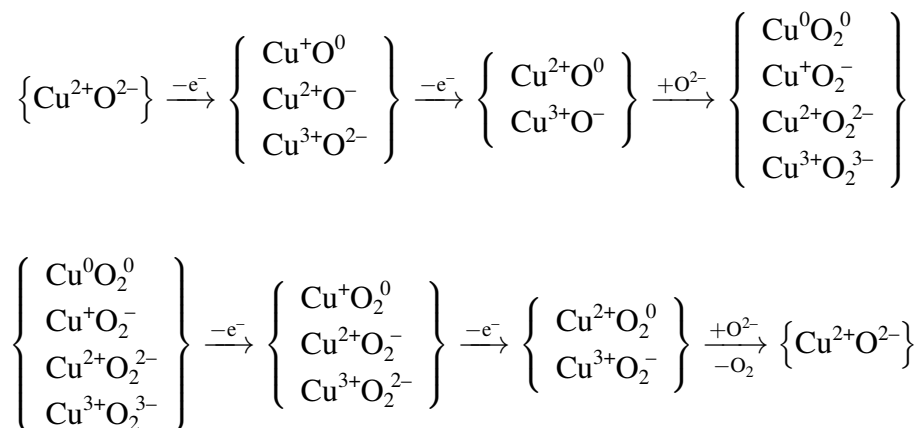
Félvégteleenre normált hullámfüggvények a potenciálprofil leírásához

$$\Psi_{RE} = \Psi_{RE,1}(x, t) - \Psi_{RE,2}(x, t)$$

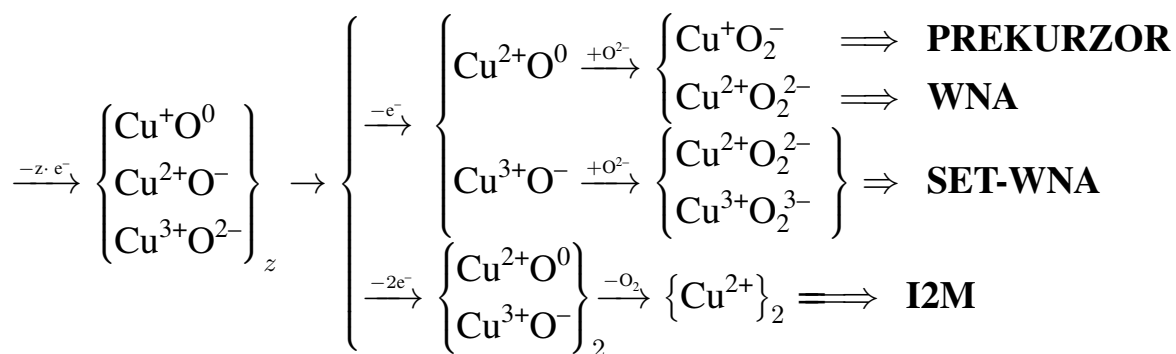
$$\Psi_{IM} = \Psi_{IM,1}(x, t) - \Psi_{IM,2}(x, t)$$

VII.4. ábra. A spekuláción alapuló rétegelméletben a potenciáleloszlás bemutatásához felhasznált hullámfüggvények, lásd: I.3.4. rész. Jelölések: a : amplitúdó, k_0 : hullámszám, β : diszperziós együttható, D : csoportsebesség, ω_0 : körfrekvencia





VII.5. ábra. A réz-oxigén kapcsolatának lehetséges elektromer határszerkezetei katalízis során



VII.6. ábra. A VII.5. ábra alapján a prekursoroknak nincs az O-O kötés kialakítását követően jövőjük. Az irodalmi feltételezéseket ötvözve a fenti határszerkezetek rendelhetőek egyes mechanizmusokhoz



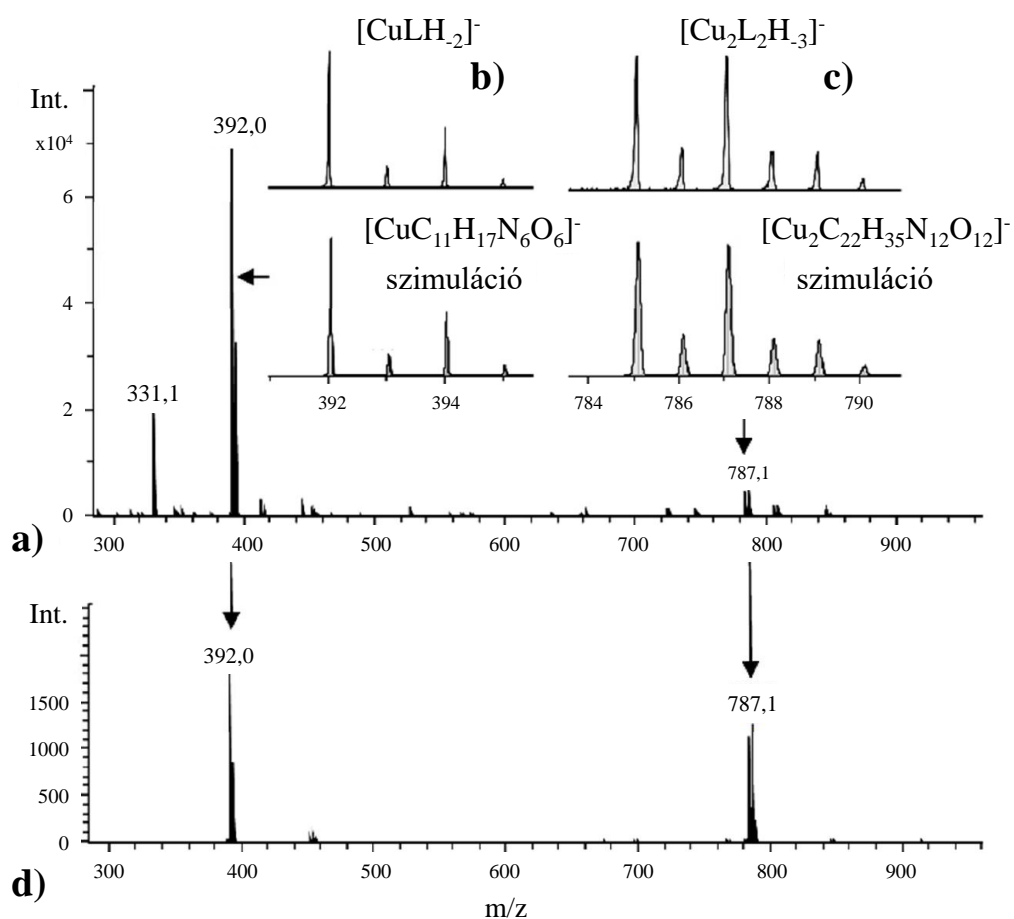
VII.2. táblázat. Összefoglaló táblázat réztartalmú molekuláris katalizátorokról

Katalizátor	pH	Elektrolit	TOF (s ⁻¹)	η (mV)	Ref.
[(bpy)Cu(OH ₂)]	12,8	0,1 M NaOH/NaOAc	100	750	[102]
[(6,6'-(O) ₂ -bpy) ₂ Cu(OH) ₂] ²⁻	12,6	0,1 M NaOH/NaOAc	0,356	477	[107]
[Cu(pim)(OH ₂)(OH)]	12,5	0,1 M NaOH/NaOAc	35	300	[108]
[(BPT)Cu(OH) ₂]	11,5	0,1 M Na-foszfát	5,8	≈ 800	[109]
[Cu(pyalk) ₂]	12,5	0,1 M KOH/KNO ₃	0,7	≈ 550	[110]
[Cu(GGGG)(OH ₂) ²⁻	11	0,25 M Na-foszfát	33	≈ 650	[116]
[Cu3G/PLL]	11	0,1 M Na-foszfát	24	n.a.	[122]
[Cu2GH/PAH]	11	0,1 M Na-foszfát	53	n.a.	[122]
[Cu(IndPY2)(OH ₂) ₂] ²⁺	7	0,1 M NaNO ₃	0,02	280	[127]
[Cu(L _{OH})(OH ₂) ²⁺	12	0,1 M Na-foszfát	0,12	830	[128]
[Cu(PcTS)]	9,5	0,1 M Na-borát	n.a.	≈ 570	[129]
[(Py ₃ P)Cu(OH)] ⁻	8	0,1 / 0,2 M Na-borát	20/38	≈ 500	[130]
[Cu(F ₃ TPA)(OH ₂) ²⁺	8,5	0,1 M Na-borát	0,38	610	[131]
[Cu(bztpen)] ²⁺	11,5	0,1 M Na-foszfát	13,1	440	[132]
[(BPMAN)Cu ₂ (μ-OH)] ³⁺	7,0	0,1 M Na-foszfát	0,6	1050	[133]
[Cu(TPA)(OH ₂) ²⁺	7,0	0,1 M Na-foszfát	0,1	970	[134]
[Cu(Me ₂ oxpn)Cu(OH ₂)]	10,4	0,25 M Na-foszfát	≈ 2,14	636	[135]
[(TPMAN)Cu ₂ (μ-OH)] ³⁺	7,0	0,1 M Na-foszfát	0,78	780	[136]
{[(Me ₂ TMPA)Cu] ₂ - (μ-OH) ₂ } ²⁺	12,5	0,1 M NaOH/NaOTf	33	1007	[137]
[Cu ₄ (H ₂ L _{pa}) ₄] ⁴⁺	12,5	0,1 M NaOH/NaOAc	0,8	500	[138]
[Cu ₄ (bpy) ₄ (μ ₂ -OH) ₂ (μ ₃ -OH)(H ₂ O) ₂] ²⁺	7,0	0,1 M Na-foszfát	n.a.	730	[139]
[(L _{Gly} -Cu) ₄]	12,0	0,2 M Na-foszfát	257	620	[140]
[(L _{Glu} -Cu) ₄]	12,0	0,2 M Na-foszfát	105	760	[140]

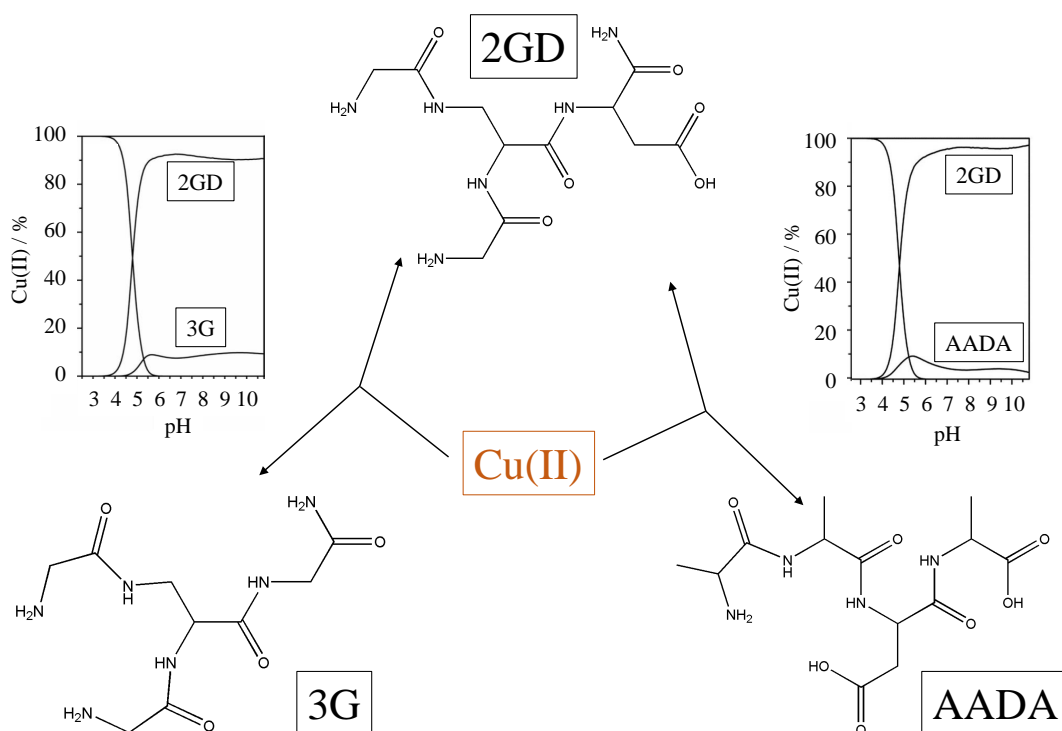


VII.3. táblázat. Összefoglaló táblázat réztartalmú heterogén katalizátorokról

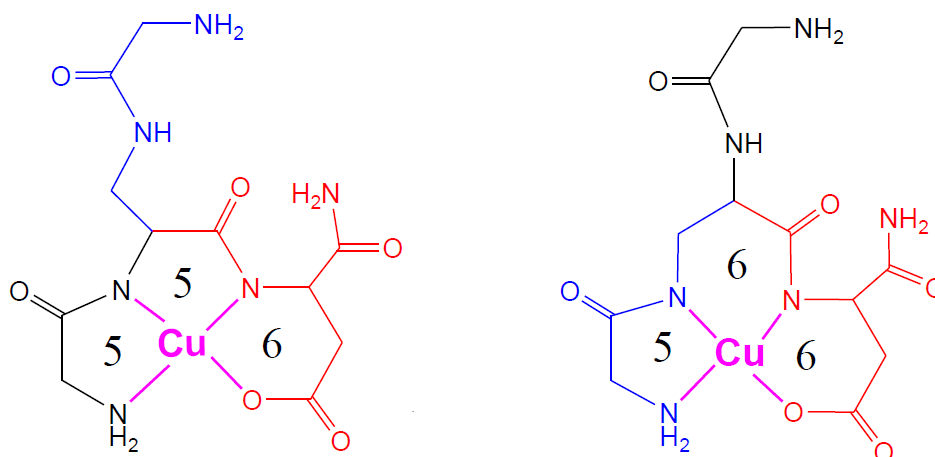
Prekurzor vagy Katalizátor	pH	Elektrolit	Tafel mer. (mV/pH)	η (V)	j ($\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$)	Ref.
Cu-NWAs	12,8	0,1 M NaOH	86	530	10	[147]
Cu-NWAs	10,8	0,1 M Na ₂ CO ₃	90	580	10	[148]
[Cu(OH) ₂]	9,2	0,1 M K-borát	78	550	0,1	[150]
[Cu(Tris)(H ₂ O) ₂] ²⁺	12	0,2 M Na-foszfát	41	390	1	[154]
[Cu(L ^M)] ²⁺	12	0,1 M Na-borát	72	400	1	[155]
[Cu(TEOA)(H ₂ O) ₂] ²⁺	12,4	NaOH/NaOAc	130	550	0,5	[156]
[Cu(MeTPA)(OH ₂ O)] ²⁺	9-11	0,1 M Na-borát	56	600	1	[160]
[Cu(AA) ₂ (OH ₂ O)]	12	0,2 M Na-foszfát	64	450	1	[162]
[Cu/borát]	9	0,2 M Na-borát	89	550	1	[225]
[Cu-CMP]	≈ 14	1,0 M KOH	62	350	1	[152]
[Cu(TPA)(OH ₂)] ²⁺	9,2	0,1 M Na-borát	85	749	1	[161]
[Cu ₂ (L ^R)(Cl ₂)]	9,2	0,1 M Na-borát	71	630	1	[157]
[Cu(en) ₂ (OH ₂) ₂] ²⁺	12	0,2 M Na-foszfát	62	540	1	[100]
[Cu(en) ₂ (OH ₂) ₂] ²⁺	13,6	0,1 M KOH	90	370	1	[226]
[Cu(bdmpza) ₂]	≈ 13	0,1 M NaOH	n.a.	370	n.a.	[227]



VII.7. ábra. ESI tömegspektrumok **a)** $c_{2\text{GD}} = 60 \mu\text{mol/l}$, Cu: 2GD = 0,8: 1; **b)** a tömegspektrum Cu: 2GD = 1: 1 nagyított része és alatta a szimulált spektrum; **c)** a tömegspektrum Cu: 2GD = 2: 2 nagyított része és alatta a szimulált spektrum; **d)** a teljes tömegspektrum, a monomerhez és a dimerhez tartozó két csúcscsoport (az alkalmazott 5 eV ütközési energia lehetővé teszi a dimer disszociációját)



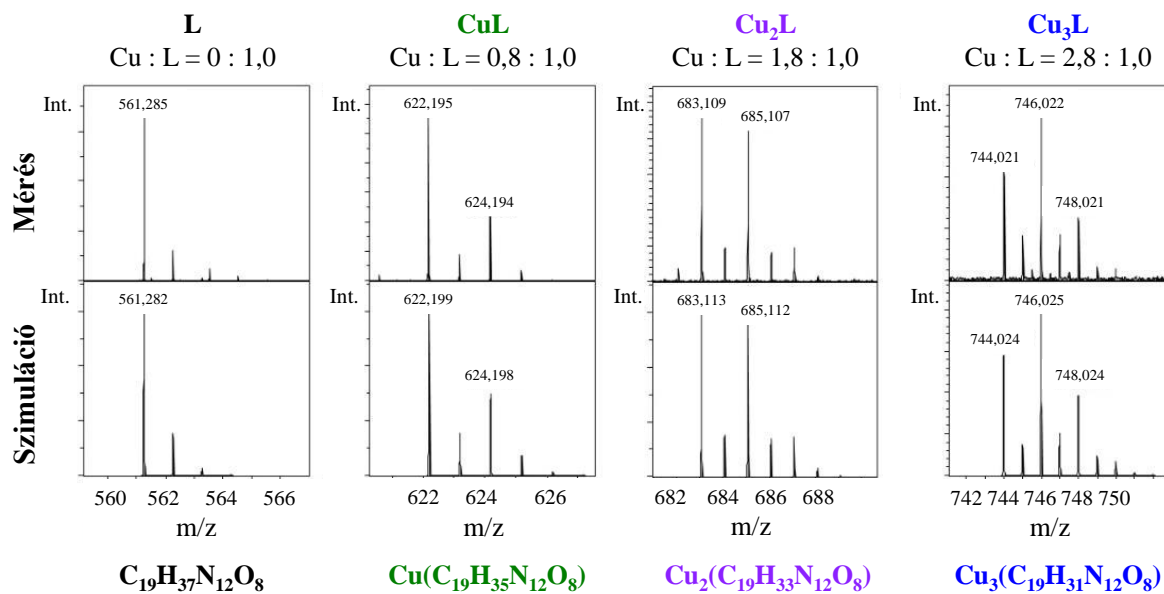
VII.8. ábra. a) a 3G és a 2GD illetve b) az AADA és a 2GD ligandum versenye a rézionért



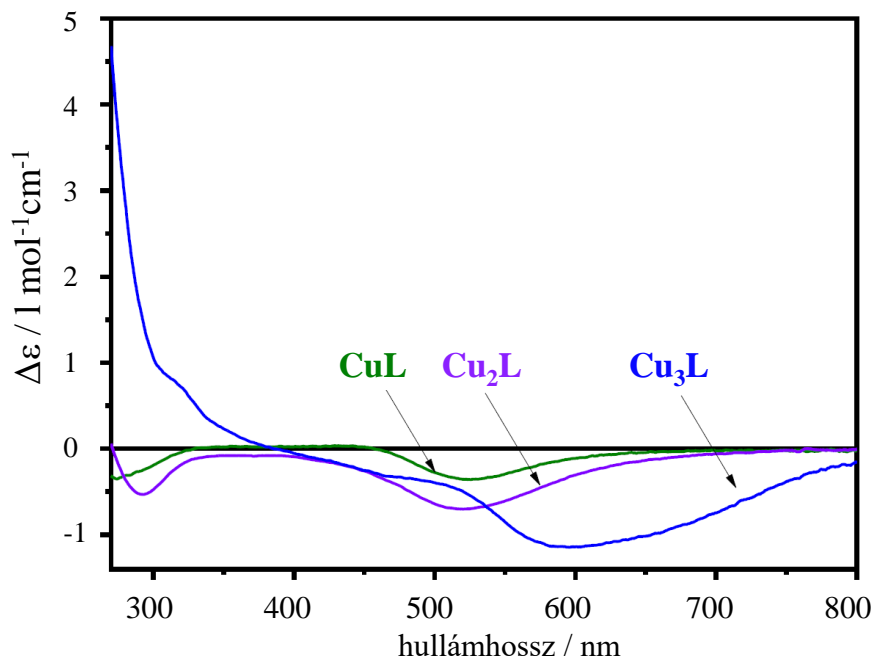
VII.9. ábra. Cu(2GD)H₂ lehetséges szerkezeti izomerei (kézzel és feketén szedve az N-terminálisok, pirossal a C-terminális rész)

VII.4. táblázat. XPS mérések Cu₂GD-t tartalmazó tömbi elektrolízishez használt ITO felületén

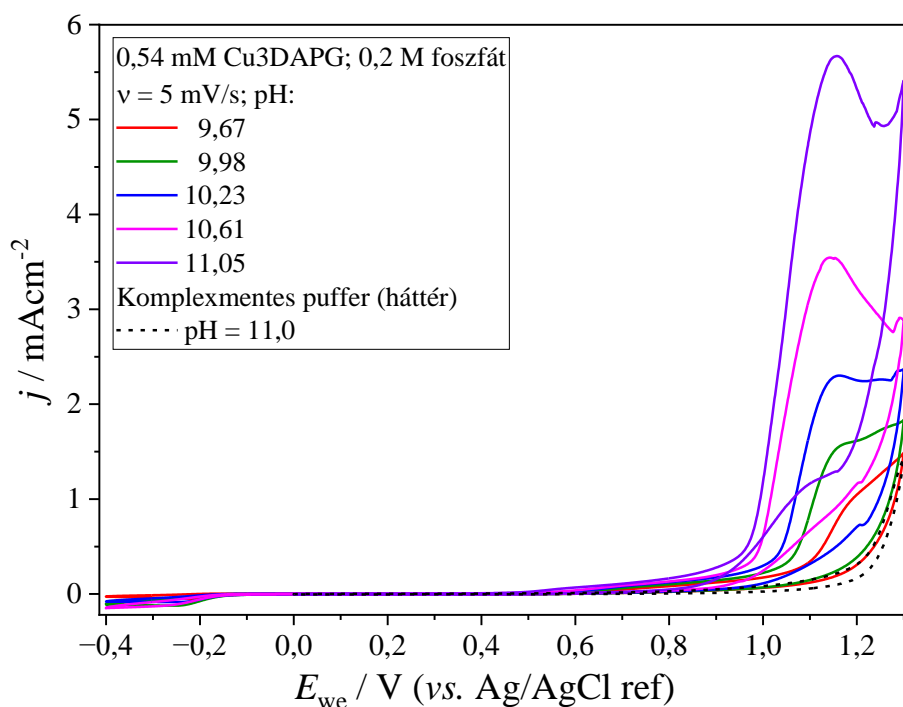
Elemek / csúcsok	Kötési energiák (eV)		Kémiai állapot	Felületi borítottság (atom%)	
	0,5 óra	6,0 óra		0,5 óra	6,0 óra
Cu 2p	933,0	933,0	Cu(I)	0,3	0,7
O 1s	530,1	529,9	oxidok	33,3	25,0
	531,1	530,7	oxidok, hidroxidok, PO ₄ ³⁻	7,8	8,3
	532,0	531,6	C=O	16,0	19,0
	533,5	533,0	C-O	1,8	3,4
Sn 3d	486,7	486,7	SnO, SnO ₂	2,7	2,6
In 3d	444,6	444,7	In ₂ O ₃	19,6	19,5
N 1s	399,1	399,8	peptidek, aminok	0,8	1,7
C 1s	284,8	284,8	C-C, C-H	12,3	14,5
	286,4	286,3	C-O, C-N, C=N	3,6	3,6
	288,4	288,6	C=O	0,8	1,4
	289,4	290,6	O-C=O, π - π^* szatellit	0,7	0,3
P 2p	133,2	133,2	PO ₄ ³⁻	0,3	0,2



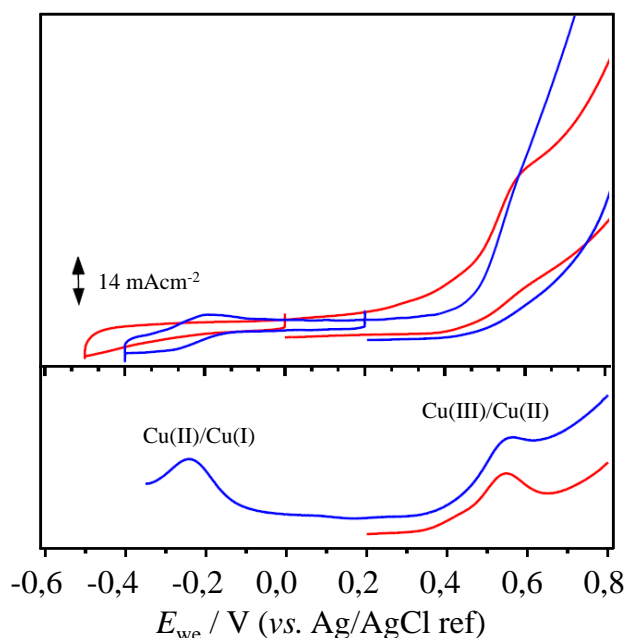
VII.10. ábra. 3DAPG = L molekula és 3 rézkomplexeinek tömegspektrumai (az alkalmazott ligandum feleslege okozza a jelkeveredést)



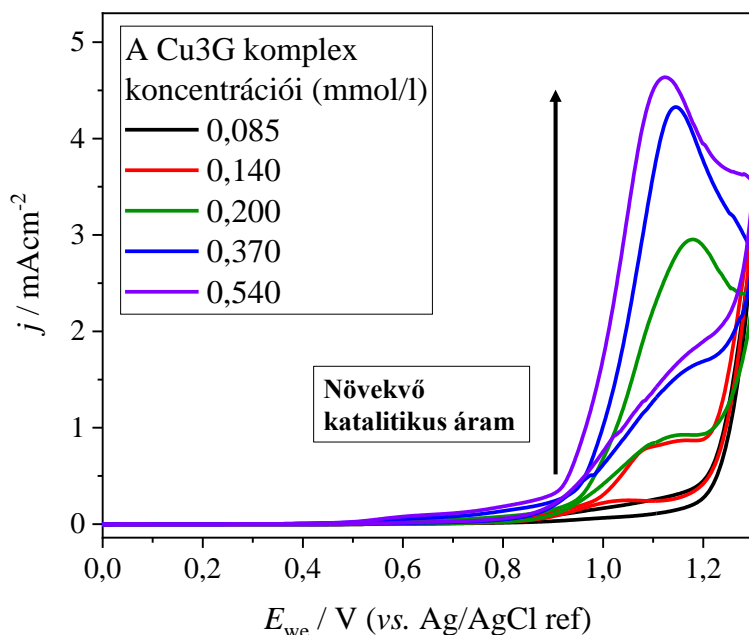
VII.11. ábra. Cu₃DAPG peptidkoncentrációra normált cirkuláris dikroizmus spektrumok 11-es pH-jú komplex oldatokban



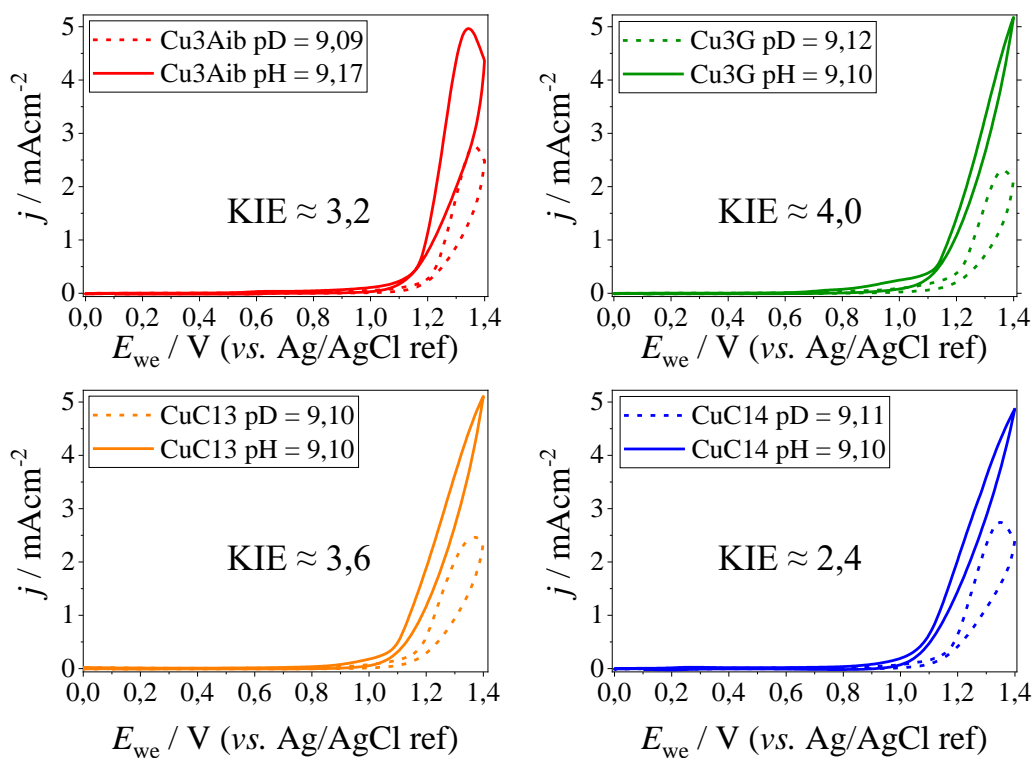
VII.12. ábra. A Cu3DAPG 5 mV/s pásztázási sebességű ciklikus voltammogramjai 2,8 eq. fémion esetén, 0,54 mmol/l összfémoon-koncentráció mellett, 0,2 mol/l nátrium-foszfát pufferben, 25 °C-on, argon gáz alatt, GC elektródon



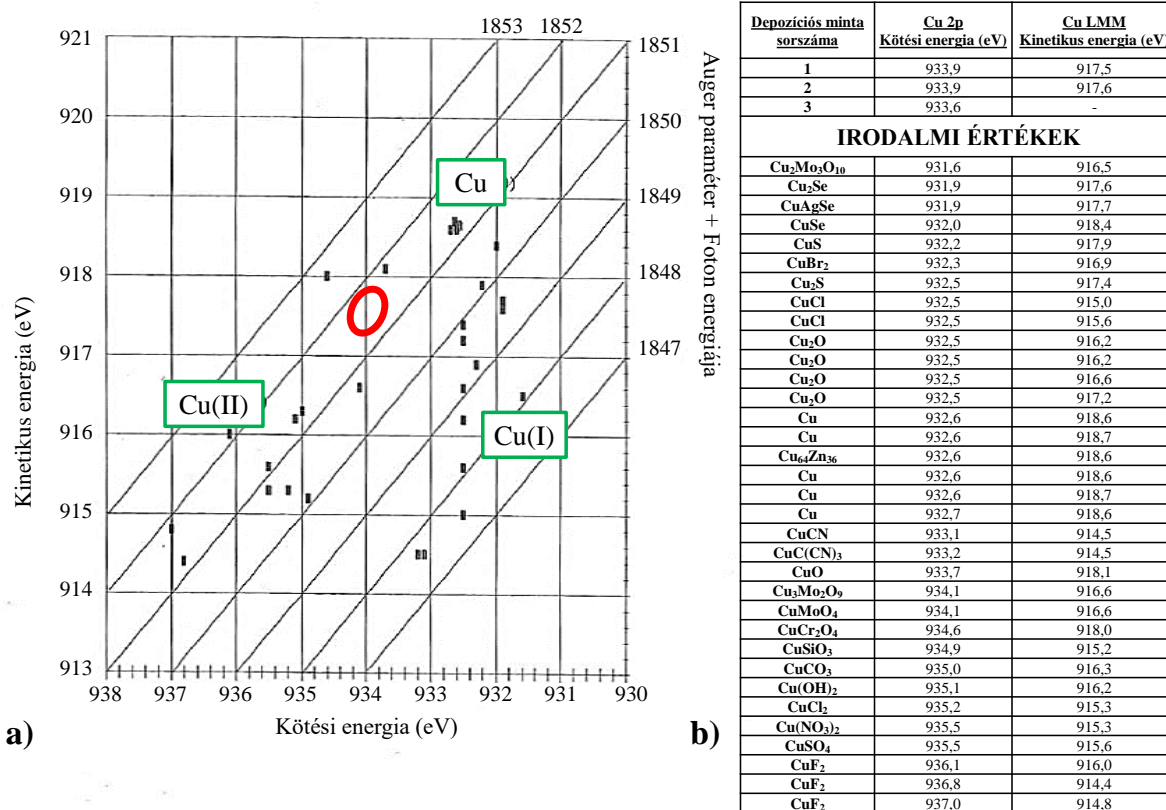
VII.13. ábra. A Cu3DAPG 5 mV/s pásztázási sebességű CV (felső) és SWV (alsó) görbéi 2,8 eq. (kék görbék) és 1,8 eq. (piros görbék) Cu²⁺: L arányoknál 0,21 mmol/l összfémoon-koncentráció, 10,92-es pH-jú 0,2 mol/l nátrium-foszfát pufferben, 25 °C-on, argon atmoszféra, GCE. A SWV paraméterei: 20 mV pulzusmagasság, 0,5 mV potenciállépcső és 25 Hz pulzusfrekvencia



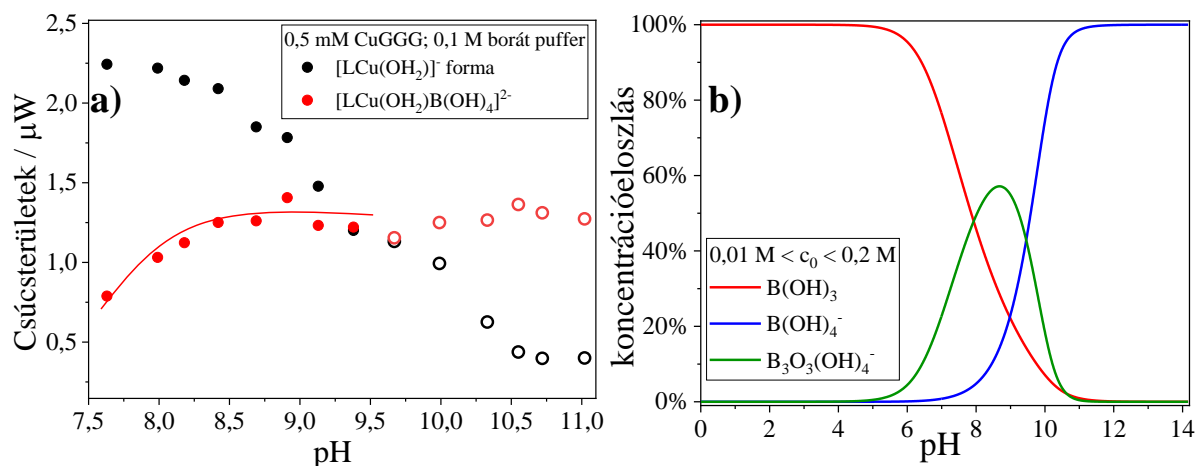
VII.14. ábra. A Cu₃G komplex 25 mV/s pásztázási sebességű ciklikus voltammogramjai 0,2 mol/l foszfát pufferben, pH ≈ 11, GC elektródon



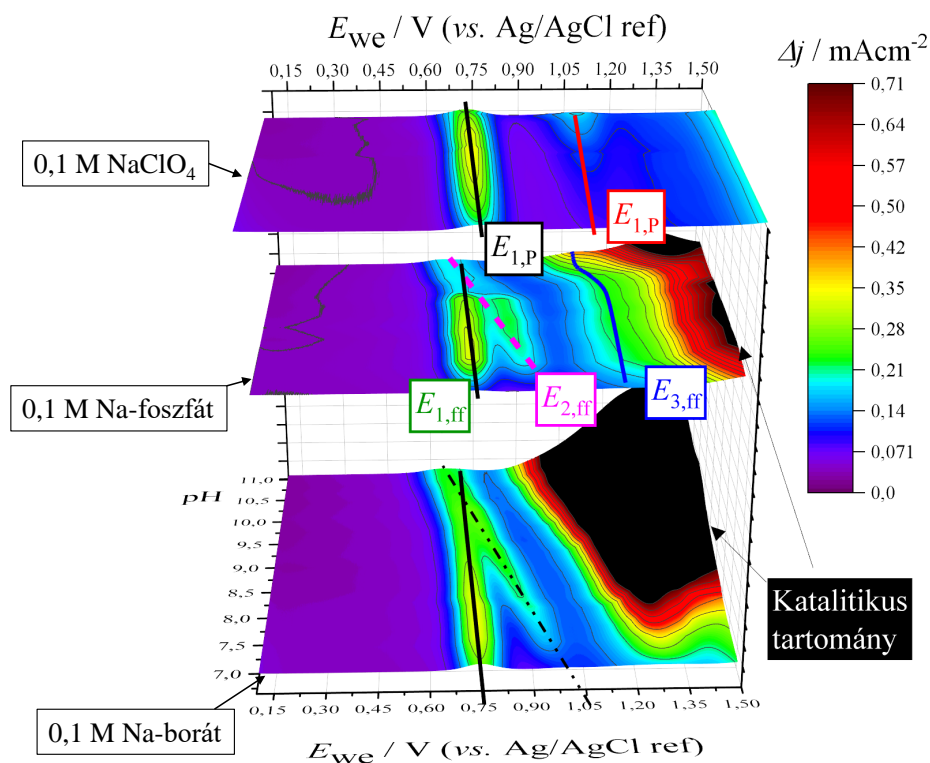
VII.15. ábra. Kinetikus izotópeffektusok bemutatása 15 mV/s pásztázási sebességű ciklikus voltammetriás mérésekkel a CuC13, CuC14, Cu₃G és Cu₃Aib komplexek borát pufferében (nehézvizes pH-k a próciumra viszonyított pD értékekkel), GC elektródon



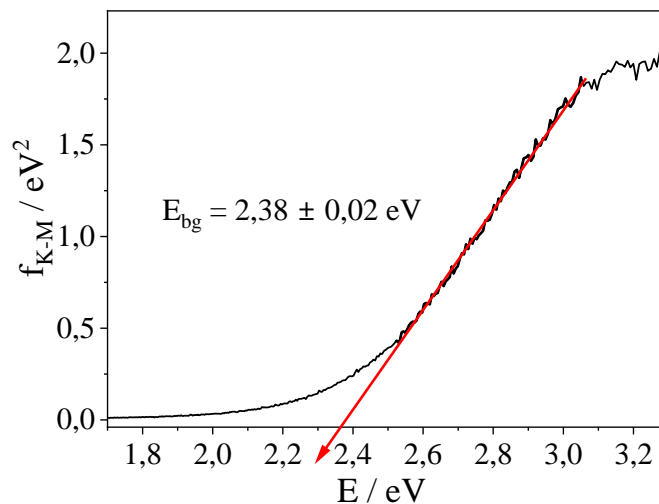
VII.16. ábra. XPS mérésekből meghatározott Cu 2p kötési és kinetikus energia értékei a lineáris peptidok rézkomplexeinek elektrolízisével kapott rétegben három depozíciós minta kiemelésével – és ezek összevetése irodalmi értékekkel. **a)** egyszerűsített grafikonon szemléltethető vegyes oxidációs állapotú rézformák a rétegekben (piros ellipszis); **b)** a grafikonhoz tartozó adatok táblázatosan. A grafikon és az irodalmi értékek összefoglalása Németh Miklós munkája



VII.17. ábra. a) a 0,49 mmol/l CuGGG borát pufferes oldatában felbontott pH-titrálási SWV csúcsok területe a pH függvényében (III.28. ábra adatai alapján). A csúcssterületek összege 9,4-es pH felett csökken, azokat nem vettem számításba a koordináció megállapításakor; **b)** a borát koncentrációeloszlása 0,1 mol/l oldatában (lásd: VII.1. ábra)



VII.18. ábra. A 0,49 mmol/l CuGGG komplex SW voltammogramjainak hőterképe 0,1 mol/l-es perklorát-foszfát-borát összehasonlításban (potenciállépcső 0,5 mV; pulzusfrekvencia: 50 Hz; pulzusmagasság: 28 mV); első és második átmenet perklorátban (rendre: fekete $E_{1,P}$ és piros $E_{2,P}$), első, második és harmadik átmenet foszfátban (rendre: zöld $E_{1,ff}$, magenta $E_{2,ff}$ és kék $E_{3,ff}$)



VII.19. ábra. A CuGGG-ből képzett amorf, félvezető réz-oxid tiltott sáv energiájának meghatározása Kubelka és Munk módszerével