

Egyetemi doktori (PhD) értekezés tézisei

Vas(II)trisz-fenantrolin, vas(II)bisz-terpiridin és a megfelelő ligandumok oxidációja peroxomonoszulfát-ionnal: kinetika és mechanizmus

Bellér Gábor

Témavezető: Dr. Fábián István egyetemi tanár



Debreceni Egyetem
Kémiai Tudományok Doktori Iskola
Debrecen, 2015.

I. Bevezetés és célkitűzések

Több mint két évtizede folynak a különböző szeretlen vegyületek és ionok redoxireakcióinak kinetikai sajátásaival kapcsolatos kutatások a Debreceni Egyetem Szeretlen és Analitikai Kémiai Tanszékének Környezetkémiai Reakciómechanizmusok Kutatócsoportjában. Az egyik fő iránya ezeknek a vizsgálatoknak a két különböző oxidációs állapotú formáinak tanulmányozása. Ennek keretében mintegy 10 éve indult az a projekt, melynek célja a peroxomonosulfát-ion (HSO_5^-) redoxireakcióinak kinetikai vizsgálata. Csoportunkban tanulmányozták oxidációs reakcióit fémionokkal (Fe^{2+} , Ce^{3+} , VO^{2+}), halogenidekkel (Cl^- , Br^- , I^-), egyszerűbb biomolekulákkal (triptofán és származékai, dopamin és származékai), gyógyszermolekulákkal (izoniazid, etambutol, pirazinamid) és környezetkémiai szempontból fontos vegyületekkel (klórfenolok, triklóretilén).

A peroxomonosulfát-ion a Caro-sav (peroxo-monokénsav, H_2SO_5) savmaradékionja, a kereskedelemben oxon néven kapható összetett káliumsója formájában ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$). Erélyes oxidálószer, rendkívül hatékony fertőtlenítő- és fehéritőszer, használják szintelenítésre, szagtalanításra, mikroelektronikában fémmaratásra, polimerek gyártása során iniciátorként. Elterjedten alkalmazzák a szerves preparatív kémiában; számos vegyülettípus egyszerű, gyors és hatékony oxidációjára sikerült eljárást kidolgozni. Az oxon elsősorban olyan kedvező tulajdonságainak köszönheti népszerűségét, mint a stabilitás, könnyű kezelhetőség, nem toxikus reakciótermék képződése (jellemzően szulfátion), jó vízoldhatóság, változatos felhasználási lehetőség és alacsony előállítási költség.

A HSO_5^- oxidációs reakcióinak kinetikai és sztöchiometriai vizsgálata illetve az összetett mechanizmusú redoxifolyamatok részletes feltárása hozzájárulhat ahhoz, hogy ipari és környezetvédelmi alkalmazása szélesebb körben elterjedjen.

A $\text{Fe}(\text{II})$ oxidációja során tapasztalt váratlanul összetett kinetikai jelenségek minél szélesebb háttérének felderítéséhez célszerűnek tűnt olyan vas(II)-komplexek vizsgálata, amelyek egyrészt nehezebben oxidálhatók, mint az akvakomplex, másrészt a belső szférás elektrontranszfer-reakció valószínűsége csekély. Ezen megfontolás alapján a munkám célja koordinatívan telített, vastartalmú fémkomplexek és a megfelelő N-heteroaromás ligandumok (1,10-fenantrolin és 2,2':6',2''-terpiridin, 1. ábra) oxidációjának tanulmányozása peroxomonosulfát-ionnal. A szerves szubsztrátok és a HSO_5^- reakcióinak független kísérletekben való

Oxidation of $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, $\text{Fe}(\text{tpy})_2^{2+}$ and the ligands by peroxomonosulfate ion

vizsgálatát az indokolta, hogy az előkísérletek tapasztalata alapján a komplexek reakciója során a ligandum is oxidálódik, így ezen folyamatok megismerését is célul tűztük ki.

Az aromás N-donor ligandumokat és vasat tartalmazó rendszerek vizsgálata nemcsak analitikai kémiai és koordinációs kémiai alaputatási, hanem biológiai szempontból is jelentős. Segítségükkel gyakran modelleznek vastartalmú metalloproteinek és szerves szubsztrátok közötti kölcsönhatásokat. Az említett vaskomplexek kitűnő funkcionális modellvegyületei mind hemtartalmú enzimeknek (pl.: citokróm-c-oxidáz), mind nem-hem típusú enzimeknek (pl.: katekol-1,2-dioxigenáz).

A ligandumok oxidációjának vizsgálata önmagában is érdeklődésre tarthat számot, ugyanis az N-heteroaromás vegyületek peroxoszármazékokkal (hidrogén-peroxid, meta-klórperbenzoesav, perecetsav, peroxomonoszulfát-ion stb.) N-oxidokat képeznek, melyeket széles körben alkalmaznak szerves szintézisek oxidálószerként és védőcsoportjaként, fémkomplexek ligandumaként, robbanóanyagként vagy biokémiai reakciók modellvegyületeként.

II. Kísérleti módszerek és számítógépes programok

Munkám során a kinetikai információk elsődleges forrása az **UV-látható spektrofotometria** volt. A vizsgálatokhoz *HP-8453* diódasoros és *Perkin Elmer Lambda 2S*, valamint *Shimadzu UV 1800* kétsugaras spektrofotométerekeket használtunk. Gyorskinetikai (stopped-flow) kísérletekhez *Applied Photophysics SX 18-MV* készüléket alkalmaztunk. A mérések kvarcküvetében történtek, melyek optikai úthossza 1,000 vagy 0,500 cm volt. Az állandó hőmérsékletet vagy a készülékbe épített termosztáttal vagy cirkuláló vízfürdővel biztosítottuk, mely a hőmérsékletfüggés kivételével minden esetben $25,0 \pm 0,1$ °C volt.

Mind a komplexek, mind a ligandumok oxidációs termékeinek azonosítására **elektroporlasztásos ionizációs (ESI)** és **ütközés által kiváltott disszociációs (CID) tömegspektrometriás** technikákat használtunk. A *Bruker MicrOTOF-Q* készülékkel végzett mérések során az ionokat pozitív módban detektáltuk.

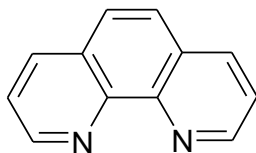
A fenantrolin oxidációs termékeit **$^1\text{H-NMR}$ -spektroszkópiás** vizsgálattal is igazoltuk, a méréseket egy *Bruker 360 MHz*-es készülékkel végeztük. Az eredmények kiértékelése *WinNMR* szoftverrel történt, a kémiai eltolódást a deuterált oldószer maradékjelére kalibráltuk.

A **jodometriás és pH-potenciometriás** titrálásokhoz *Metrohm 785 DMP Titrino* automata titrátort alkalmaztunk, melyhez *6.0262.100* és *6.0451.100* számú kombinált elektródokat csatlakoztattunk. Az oxon HSO_5^- -tartalmát jodometriás módszerrel határoztuk meg, míg a ligandumok tisztaságának ellenőrzése pH-metriás módszerrel történt. Az egyes részecskék (phen, phenO, HSO_5^-) protonálódási állandóit és a különböző protonáltságú specieszek moláris spektrumait **UV-látható spektroszkópiával kombinált pH-potenciometriás titrálással** kaptuk meg. A pH-mérések során a kombinált elektródot minden esetben Irving módszere szerint kalibráltuk, így a feltüntetett pH értékek $-\lg[\text{H}^+]$ -t jelentenek.

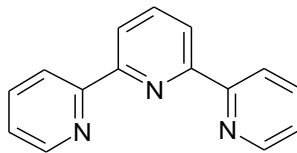
Az eredmények feldolgozása *Microsoft Excel*, *Micromath Scientist 2.01*, *Matlab 4.2c.1* és *ZiTa 4.01* számítógépes programokkal valósult meg. A primer kinetikai adatokat számos esetben a kezdeti sebességek módszerével értékeltük ki, melyhez *Microsoft Excel* programot használtunk. A titrálási görbék és teljes kinetikai görbék illesztését *Micromath Scientist* szoftverrel végeztük. A spektrumsorok kiértékeléséhez és mátrixrang-analíziséhez *Matlab* programot alkalmaztunk. Egyes kísérletsorozatok esetén a különböző kiindulási körülmények között detektált kinetikai görbéket együttesen illesztettük a feltételezett kinetikai modellnek megfelelően, ehhez a *ZiTa* programcsomagot használtuk.

III. Vizsgált komplexek és ligandumok

Munkám során a következő N-heteroaromás ligandumok (1. ábra) és vas(II)-ionnal képzett komplexeik oxidációját vizsgáltam: 1,10-fenantrolin ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, POCH, Polskie Odczynniki Chemiczne) és 2,2':6',2''-terpiridin ($\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3$, Aldrich). Ezek kereskedelmi forgalomban beszerezhetők és további tisztítás nélkül használtuk őket.



1,10-fenantrolin, phen



2,2':6',2''-terpiridin, tpy

1. ábra. A vizsgált ligandumok szerkezeti képlete

A vas(II)-komplexeiket vas(II)-szulfátból ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Reanal) és a megfelelő ligandumból kiindulva állítottuk elő kis ligandumfelesleget alkalmazva. A komplexeiket perklorátsó formájában választottuk le, tömény (6-7 M) NaClO_4 -ot használva. A komplexek oldhatósága perklorátmentes vizes oldatokban kellően nagy ahhoz, hogy törzsoldatot lehessen belőlük készíteni. A törzsoldatok koncentrációváltozása több hónapos állás során elhanyagolható (hibahatáron belüli) volt.

A vas(III)-komplexeik előállítására a fémion és a ligandum összekeverésével nem lehetséges, helyette a megfelelő vas(II)-komplexeik oxidációja a járható út, erre a célra szilárd ólom(IV)-oxidot illetve Ce(IV)-iont használtunk.

A Ce(IV)-ionnal történő oxidáció pillanatszerű és kvantitatív, azonban az oxidálószer feleslege, valamint a képződött Ce(III)-ion zavarhat a további kísérleteknél. Ebből a szempontból igen előnyös a szilárd PbO_2 -dal történő oxidáció. Kénsavas közegben a képződő ólom(II)-ion szulfátszennyeződés formájában kiválik az oldatból, mely a szilárd oxidálószer-felesleggel együtt szűrővel eltávolítható. Ezzel a módszerrel kellően nagy tisztaságú Fe(III)-komplexeiket nyerünk, amit azonban minden alkalommal frissen kellett készíteni.

Két dolgot érdemes kiemelni az előállítással kapcsolatban, ami az irodalomban nincs kellően hangsúlyozva. Egyrészt fontos az oxidációs reakció ideje: az optimális reakcióidő függ a vas(II)-komplex kezdeti koncentrációjától, a szilárd PbO_2 mennyiségétől, a közeg pH-jától, a teljes térfogattól és a keverési sebességtől.

Oxidation of $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, $\text{Fe}(\text{tpy})_2^{2+}$ and the ligands by peroxomonosulfate ion

Az optimális körülményektől való viszonylag kismértékű eltérés is jelentősen befolyásolhatja a képződött vas(III)-komplex koncentrációját és a vele végzett mérések reprodukálhatóságát. Az időzítés jelentősége abban rejlik, hogy a vaskomplexek bomlanak savas közegben és a képződés (fémionból és ligandumból) elhanyagolható sebességgel játszódik le. Így a disszociáció minden esetben rontja az oxidáció hatásfokát. Mindezek ismeretében kiemelendő, hogy az alkalmazott kísérleti körülmények optimalizálása elsődleges fontosságú.

A másik jelentős tényező a szűrés módja: szűrőpapír erre a célra nem használható, hisz a vas(III)-komplexek erős oxidálószeres és a papír könnyen oxidálható, helyette üvegszűrőt kell alkalmazni.

IV. Új tudományos eredmények

IV.1. A HSO_5^- reakciója $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ komplexszel

Kinetikai modellt javasoltunk a HSO_5^- és a $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ komplex között lejátszódó redoxifolyamatban észlelt kinetikai jelenségek értelmezésére. Igazoltuk a HSO_5^- és a koordinatívan telített $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ között egy adduktum képződését.

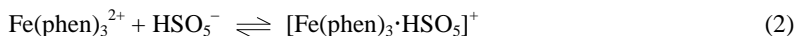
IV.1.1. Az adduktum képződése és bomlása

A reakció összetett mechanizmus szerint játszódik le. Az oxidáció kezdeti szakaszát vizsgálva a reakciósebesség koncentrációfüggése az oxidálószer esetében telítési jelleget mutat, amit a következő lépésekkel értelmeztünk:

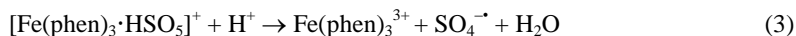
- a komplex savkatalizált bomlása, amit az oxidálószer távollétében is tanulmányoztunk (1),
- ionpár képződése a komplex és az oxidálószer között, mely egy gyors előegyensúlyi folyamatként írható fel (2),
- az ionpár bomlása a megfelelő Fe(III)-kompleyre és szulfátiongyökre (3),
- egy újabb Fe(II)-komplex szulfátiongyök általi, gyors oxidációja (4).



$$v = k_1[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]$$



$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{phen})_3 \cdot \text{HSO}_5^+]}{[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}][\text{HSO}_5^-]}$$



$$v = k_3[\text{Fe}(\text{phen})_3 \cdot \text{HSO}_5^+]$$



$$v = \text{gyors}$$

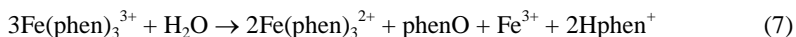
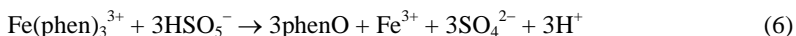
Adduktum képződése a HSO_5^- és a koordinatívan telített $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ között kissé váratlan, de két egymástól független kísérleti bizonyíték is alátámasztja a feltételezést: ESI-MS vizsgálatokkal sikerült kimutatni a javasolt ionpár jelenlétét, valamint a kezdeti szakaszra vonatkozó kinetikai mérésekből levezetett sebességi egyenlettel kiválóan illeszthetők a mérési adatok.

Oxidation of $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, $\text{Fe}(\text{tpy})_2^{2+}$ and the ligands by peroxomonosulfate ion

IV.1.2. A reakció későbbi szakaszában tapasztalt szokatlan kinetikai jelenségek értelmezése

Megfelelő kiindulási körülmények esetén a reakció során tapasztalt abszorbanciaváltozás szélsőértékek megjelenésével jár. A spektrumsor mátrixrang-analízisével egyértelműen bizonyítható, hogy ez nem új elnyelő részecske képződésével, hanem a kiindulási komplex újratermelődésével magyarázható. Ez különösen szokatlan tekintve, hogy az oxidálószer végig nagy feleslegben van jelen. További fontos kísérleti tapasztalat, hogy az alkalmazott körülmények között a ligandum N-oxidációja is lejátszódik, az 1,10-fenantrolin-mono-N-oxidot (phenO) ESI-MS, $^1\text{H-NMR}$ és UV-látható spektroszkópiával is kimutattuk. Az oxidált ligandum lassítja a komplex oxidációját (autoinhibítor) és fontos szerepet játszik a szokatlan kinetikai viselkedés kialakulásában. A tapasztalatokat a következő általános modellel értelmeztük, mely kvalitatívan jellemzi a rendszert:

- a vas(II)-komplex oxidációja a megfelelő vas(III)-komplexszé (lásd: a reakció kezdeti szakasza) (5),
- a vas(III)-komplexből oxidált fenantrolin és szabad vas(III) képződik, feltehetően savas disszociáció, majd a szabad ligandum oxidációja során (6),
- a vas(III)-komplex egy formális diszproporcionálódási reakcióban oxidált ligandummá és a kiindulási vas(II)-komplexszé alakul, mely folyamat autokatalitikus a phenO-ra (7).



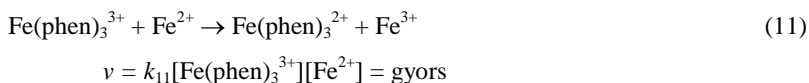
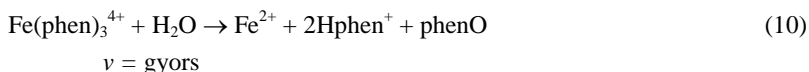
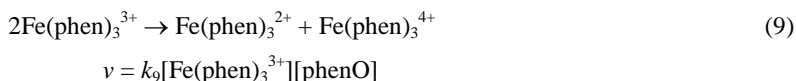
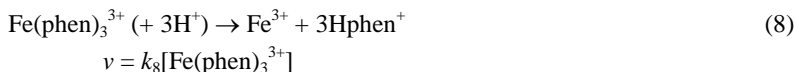
IV.2. A $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ komplex reakciói

Kimutattuk, hogy a $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ savas közegben történő bomlása során mind $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, mind fenantrolin-mono-N-oxid (phenO) képződik. A képződő phenO autokatalizátora a folyamatnak.

Megállapítottuk, hogy a termelődő vas(II)-komplex mennyisége lényegesen kisebb, mint ami a $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ koncentrációcsökkenése alapján várható, így a $\text{Fe}(\text{III})$ -komplex nagyobb része savkatalizált úton fogy (8) és nem redoxireakcióban alakul át. A redoxibomlás első, sebesség-meghatározó lépése egy diszproporció, mely elsőrendű a komplexre (9) és autokatalitikus az oxidált ligandumra nézve. A folyamat phenO-katalizált jellegét független kísérletekben bizonyítottuk. A

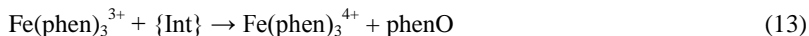
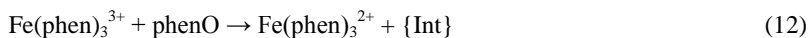
Oxidation of $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, $\text{Fe}(\text{tpy})_2^{2+}$ and the ligands by peroxomonosulfate ion

modellben javasolt $\text{Fe}(\text{IV})$ -tartalmú részecskét ESI-MS módszerrel sikerült kimutatni, melynek jelenlétét korábban kinetikai megfontolásokra alapozva feltételezték már a $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ oxidációs reakcióiban, azonban közvetlen kísérleti adatokkal nem igazolták a képződését. A phenO a 10-es reakcióban képződik, melyben a $\text{Fe}(\text{phen})_3^{4+}$ komplex gyorsan tovább is alakul. A $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ szintén gyors lépésben képes a Fe^{2+} -iont oxidálni (11).



A 9-11-es lépések fontos szerepet játszanak a $\text{Fe}(\text{II})$ -komplex oxidációja során tapasztalt szokatlan kinetikai jelenségek kialakulásában. A reakció bruttó sztöchiometriáját a 7-es egyenlet adja meg. Ezeknek a folyamatoknak a szerepe akkor válik jelentőssé a teljes mechanizmusban, amikor a $\text{Fe}(\text{III})$ még számottevő mennyiségben van jelen $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ formájában és már kellően nagy mennyiségű phenO képződött ahhoz, hogy az autokatalitikus hatást kifejtse.

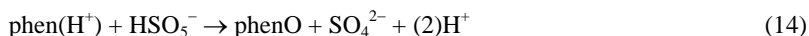
A phenO az alábbi módon katalizálhatja a 9-es folyamatot. A 12-es reakcióban képződő intermedier {Int} lehet egy reaktív gyök, mely $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ és phenO reakciójában termelődik és gyorsan oxidál egy újabb vas(III)-komplexet (13).



IV.3. A HSO_5^- reakciója fenantrolinnal

Megállapítottuk, hogy a fenantrolin és a HSO_5^- redoxireakció bruttó másodrendű folyamat, és a reakció primer terméke a fenantrolin-mono-N-oxid (phenO). A reakciósebesség hőmérsékletfüggése alapján valószínűsítettük, hogy a reakció oxigénatom-transzferen keresztül játszódik le.

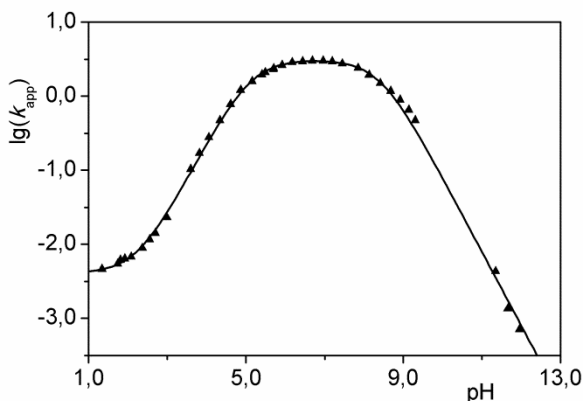
Spektrofotometriás módszerrel meghatároztuk, hogy a reaktánsok 1:1 sztöchiometria szerint reagálnak savas és semleges közegben egyaránt. Ez összhangban van azzal, hogy phenO a primer oxidációs termék, mely a 14-es egyenlet szerint képződik. A terméket ESI-MS, $^1\text{H-NMR}$ és UV-látható spektroszkópiával is kimutattuk.



Az első oxidációs lépés elsőrendű mindkét reaktánsra nézve, és a reakciósebesség pH-függése (2. ábra) alapján két reakcióút különíthető el:

$$v = k_{15}[\text{Hphen}^+][\text{HSO}_5^-] \quad (15)$$

$$v = k_{16}[\text{phen}][\text{HSO}_5^-] \quad (16)$$



2. ábra. A HSO_5^- és a phen közötti reakció látszólagos sebességi állandójának (k_{app} , $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) pH-függése. $[\text{HSO}_5^-]_0 = 5,0 \text{ mM}$, $[\text{phen}]_0 = 0,250 \text{ mM}$, $[\text{puffer}]_{\text{tot}} = 50,0 \text{ mM}$, $I = 1,00 \text{ M}$, $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda = 375 \text{ nm}$.

A sebesség pH-függésének vizsgálata a kezdeti sebességek módszerével történt, ennek kiértékeléséhez szükség volt a phen és a phenO moláris

Oxidation of $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, $\text{Fe}(\text{tpy})_2^{2+}$ and the ligands by peroxomonosulfate ion

abszorbanciáinak illetve protonálódási állandóinak ismeretére, melyeket UV-látható spektroszkópiával kombinált pH-potenciometriás titrálással határoztunk meg.

A deprotonált phen oxidációja mintegy 3 nagyságrenddel gyorsabb, mint a protonált formáé. Ezt intramolekuláris H-kötéssel lehet magyarázni, ugyanis a savi forma esetében a nitrogénatomon történő támadás, és így az N-oxidáció lehetősége lényegesen kisebb. Lúgos közegben szintén lassul a reakció, mely a HSO_5^- deprotonálódásával értelmezhető. A gyorsabb reakcióút a deprotonált redukálószer (phen) és az egyszerűen protonált oxidálószer (HSO_5^-) között megy végbe, ami összhangban van azzal a tapasztalattal, hogy közel semleges közegben a sebesség gyakorlatilag független az ionerősségtől, hiszen a reaktív részecskék töltésének szorzata zérus.

Megvizsgáltuk mindkét oxidációs út hőmérsékletfüggését és meghatároztuk az aktiválási paramétereket (1. táblázat). A kapott aktiválási entrópiák gyakorlatilag megegyeznek és nagy negatív értékek, melyek tipikusak a HSO_5^- oxigénatom-transzferrel történő reakcióiban.

1. táblázat. A phen(H^+) and HSO_5^- reakció két útjának aktiválási paraméterei

Reakció	ΔS^\ddagger ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	ΔH^\ddagger (kJ mol^{-1})
$\text{Hphen}^+ + \text{HSO}_5^-$ (R15)	-134 ± 1	$45,7 \pm 0,3$
phen + HSO_5^- (R16)	-134 ± 3	$30,6 \pm 0,9$

IV.4. Az 1,10-fenantrolin-di-N-oxid (phenO₂) képződése a HSO_5^- – phen reakcióban

Megmutattuk, hogy a primer oxidációs termék (phenO) deprotonálódásával ($\text{pK} = 7,30$) további oxidációra nyílik lehetőség a HSO_5^- – phen reakcióban és phenO₂ képződik.

A fenantrolin di-N-oxidját az irodalmi előzmények szerint eddig csak egy, extrém körülményeket igénylő módszerrel sikerült előállítani és korábban minden peroxovegyülettel történő szintéziskísérlet sikertelen volt. A phenO₂ egyetlen ismert szintézise elemi fluorral (HOF/ CH_3CN eleggyel) történt (S. Rozen, S. Dayan. *Angew. Chem.*, 1999, 38, 3471). A phenO₂ előállításának nehézségét a három aromás gyűrű merev, síkalkatú szerkezetével, a két oxigénatom közelségével és taszításával magyarázták.

A fenantrolin és a HSO_5^- közötti reakcióban erősen savas közegben (1 M H_2SO_4), magas hőmérsékleten (70 °C), oxidálószer-felesleg mellett is csak phenO képződik, azonban a pH-t növelve további oxidációra nyílik lehetőség. A phenO

Oxidation of $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, $\text{Fe}(\text{tpy})_2^{2+}$ and the ligands by peroxomonosulfate ion

deprotonálódásának kulcsszerepe önmagában is arról árulkodik, hogy a szekunder reakció a nitrogénatomon történik, de a di-N-oxid képződését ESI-MS és $^1\text{H-NMR}$ módszerekkel is sikerült igazolni. Savas közegben a HphenO^+ molekulán belüli H-kötése gátolja a második nitrogén N-oxidációját.

Megkíséreltük más oxidálószerrel is ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, H_2O_2 , MnO_4^- , O_3) semleges körülmények között a di-N-oxid előállítását, azonban a peroxomonoszulfát-ionon kívül ez egyik esetben sem sikerült.

A közel semleges körülmények között ($\text{pH} = 6,7$) végzett kinetikai vizsgálatok során négy konzekutív folyamatot különítettünk el, melynek első két lépésében a phenO és a phenO₂ képződik. A kísérleti eredmények sikeres leírásához szükség volt a peroxomonoszulfát-ion másodrendű bomlásának a figyelembevételére is, melynek sebessége a pK-jának (8,43) megfelelő pH-n maximális.

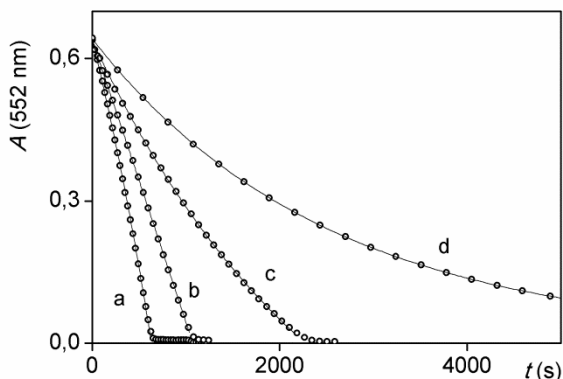
IV.5. A HSO_5^- reakciója $\text{Fe}(\text{tpy})_2^{2+}$ komplexszel

Modellt javasoltunk a HSO_5^- és a $\text{Fe}(\text{tpy})_2^{2+}$ komplex közötti redoxifolyamatban észlelt kinetikai jelenségek értelmezésére, bizonyítottuk, hogy a folyamat autokatalitikus és a primer oxidációs termék ($\text{Fe}(\text{tpy})_2^{3+}$) az autokatalizátor.

A $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ komplex oxidációjához hasonlóan ez esetben is összetett kinetikai viselkedést figyeltünk meg. A kezdeti sebességek módszerével vizsgálva a reakciót telítési jelleget tapasztaltunk a HSO_5^- -függés esetében, melyet a reaktánsokból képződő ionpárral értelmeztünk, a javasolt mechanizmus analóg az 1-4 lépésekkel.

Bizonyítottuk, hogy az oxidációs folyamat autokatalitikus és a $\text{Fe}(\text{tpy})_2^{2+}$ komplex az autokatalizátor. A kiindulási komplex koncentrációcsökkenése az oxidáció végső fázisában lineáris időfüggést mutat (3. ábra), ami arra utal, hogy a reakció ezen szakaszában a fogyás nulladrendű a $\text{Fe}(\text{tpy})_2^{2+}$ komplexre nézve.

Független kísérletekben tanulmányoztuk a $\text{Fe}(\text{tpy})_2^{3+}$ viselkedését az adott savasság mellett, mert bomlási sebességének ismerete elengedhetetlen az oxidációs reakció leírásához. Azt tapasztaltuk, hogy a $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ komplexszel ellentétben, a $\text{Fe}(\text{tpy})_2^{3+}$ komplex fogyása csak savkatalizált úton megy végbe, a frissen előállított komplex erősen savas közegben nem vesz részt redoxireakcióban.



3. ábra. Mért és illesztett kinetikai görbék a $\text{Fe}(\text{tpy})_2^{2+}$ és HSO_5^- közötti redoxireakcióban. $[\text{Fe}(\text{tpy})_2^{2+}]_0 = 52,3 \mu\text{M}$; $[\text{HSO}_5^-]_0 = 24,1 \text{ mM}$ (a); $9,39 \text{ mM}$ (b); $2,68 \text{ mM}$ (c); HSO_5^- nélkül (d); $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,323 \text{ M}$; $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$; $\lambda = 552 \text{ nm}$; $l = 1,000 \text{ cm}$.

Mindkét tpy-komplex savas bomlása, valamint a nemkatalizált és katalizált oxidációs utak figyelembevételével levezetett differenciális sebességi egyenletek kitűnően leírták a HSO_5^- - $\text{Fe}(\text{tpy})_2^{2+}$ reakció kísérlet tapasztalatait.

Független kísérletekben tanulmányoztuk a ligandum oxidációját is, mely azonban eddigi ismereteink szerint nem játszik fontos szerepet a komplex oxidációja során. Ennek egyik oka az lehet, hogy erősen savas körülmények között a tpy – HSO_5^- redoxireakció rendkívül lassan játszódik le. ESI-MS módszerrel azonosítottunk a folyamat termékeit: terpiridin-mono-N-oxid (tpyO) mellett nagyobb pH-n és oxidálószer-felesleg mellett kimutattuk kis mennyiségben a szubsztrát di-N-oxidjét (tpyO₂) is.

V. Az eredmények hasznosítási lehetőségei

Munkám során a HSO_5^- redoxireakcióit tanulmányoztam N-tartalmú heteroaromás ligandumokkal (1,10-fenantrolinnal és 2,2':6',2''-terpiridinnel), valamint a megfelelő vas-komplexekkel ($\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ és $\text{Fe}(\text{tpy})_2^{2+}$). A kutatások döntően alapkutatási jellegűek. Mindegyik vizsgált rendszerben összetett kinetikai viselkedést tapasztaltunk, melyek leírásához konzekutív, párhuzamos és egyensúlyi lépésekre volt szükség.

A legtöbb szerves kémiai oldatreakció mechanizmusa igen összetett, mely számos sorozatos illetve párhuzamos elemi reakciót tartalmaz. Ezek felderítése igen szerteágazó, elsősorban kinetikai, másodsorban pedig sztöchiometriai vizsgálatokat igényel. Csoportunk már hosszú ideje foglalkozik az oxidációs és fertőtlenítési technológiákhoz kötődő kémiai reakciók mechanizmuskutatásával. Ezen folyamatok általában a szennyvizekben, ipari hulladékvizekben stb. gyakran előforduló komponensek reakcióját jelentik a víztisztításhoz vagy fertőtlenítéshez használt olyan erős oxidálószerekkel, mint például az O_3 , a H_2O_2 , a OCl^- , a ClO_2 vagy az általam is tanulmányozott peroxomonoszulfát-ion (HSO_5^-).

A HSO_5^- oxidációs reakcióinak vizsgálata értékes információval szolgálhat a reaktív köztermékekről és hozzájárulhat az összetett redoxifolyamatok megértéséhez, ipari és környezetkémiai reakciók alaposabb megismeréséhez.



DEBRECENI EGYETEM
EGYETEMI ÉS NEMZETI KÖNYVTÁR



Nyilvántartási szám: DEENK/173/2015.PL
Tárgy: PhD Publikációs Lista

Jelölt: Bellér Gábor
Neptun kód: O1K6MD
Doktori Iskola: Kémiai Tudományok Doktori Iskola

A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

Idégen nyelvű tudományos közlemény(ek) külföldi folyóiratban (2)

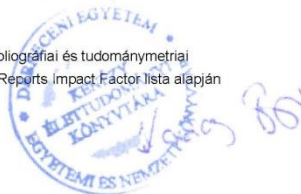
1. **Bellér, G.**, Báltki, G., Lente, G., Fábrián, I.: Unexpected adduct formation in the reaction of peroxomonosulfate ion with the tris-(2,2'-bipyridine)iron(II) and tris-(1,10-phenanthroline)iron(II) complexes.
J. Coord. Chem. 63 (14/16), 2586-2597, 2010. ISSN: 0095-8972.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/00958972.2010.493213>
IF:1.932
2. **Bellér, G.**, Lente, G., Fábrián, I.: Central Role of Phenanthroline Mono-N-oxide in the Decomposition Reactions of Tris(1,10-phenanthroline)iron(II) and -iron(III) Complexes.
Inorg. Chem. 49 (9), 3968-3970, 2010. ISSN: 0020-1669.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/IC902554b>
IF:4.325

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora: 6,257

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora (az értekezés alapjául szolgáló közleményekre): 6,257

A DEENK a Jelölt által az IDEa Tudóstérbe feltöltött adatok bibliográfiai és tudománytermetriai ellenőrzését a tudományos adatbázisok és a Journal Citation Reports Impact Factor lista alapján elvégezte.

Debrecen, 2015.09.03.



Tudományos publikációk

Az értekezés alapját képező közlemények

4. Gábor Bellér, Gábor Lente, István Fábián

Detailed kinetics and mechanism of the autocatalytic oxidation of bis(terpyridine)-iron(II) by peroxomonosulfate ion in acidic medium

(beküldésre előkészítve)

3. Gábor Bellér, Gábor Lente, István Fábián

Unexpected formation of 1,10-phenantroline-di-N-oxide under mild conditions: the kinetics and mechanism of the oxidation of 1,10-phenanthroline by peroxomonosulfate ion

(folyóirathoz beküldve)

2. Gábor Bellér, Gabriella Bártki, Gábor Lente, István Fábián

Unexpected adduct formation in the reaction of peroxomonosulfate ion with the tris-(2,2'-bipyridine)iron(II) and tris-(1,10-phenanthroline)iron(II) complexes

Journal of Coordination Chemistry, **2010**, *63*, 2586-2597. IF: 1.932

1. Gábor Bellér, Gábor Lente, István Fábián

Central role of phenanthroline mono-N-oxide in the decomposition reactions of tris(1,10-phenanthroline)iron(II) and -iron(III) complexes

Inorganic Chemistry, **2010**, *49*, 3968-3970. IF: 4.326

Értekezéshez kapcsolódó előadások

15. Bellér Gábor, Lente Gábor, Fábián István

Heteroaromás N-oxidok képződésének kinetikai vizsgálata

XXXVIII. Kémiai Előadói Napok, 2015. okt. 26-28.; Szeged

14. Bellér Gábor, Lente Gábor, Fábián István

A peroxomonoszulfát-ion reakcióinak kinetikája és mechanizmusa N-heteroaromás ligandumokkal és vas(II)-komplexeikkel

XXXVI. Kémiai Előadói Napok, 2013. okt. 28-30.; Szeged

Oxidation of $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, $\text{Fe}(\text{tpy})_2^{2+}$ and the ligands by peroxomonosulfate ion

13. Bellér Gábor, Antal Zsófia, Kurucz Júlia, Lente Gábor, Fábíán István

Kinetic observations on the reaction between the Fe(II)-bis-terpyridine complex and Oxone

Debrecen Colloquium on Inorganic Reaction Mechanisms, 2013. jún. 11-15.; Debrecen

12. Bellér Gábor, Antal Zsófia, Kurucz Júlia, Lente Gábor, Fábíán István

A vas(II)-terpiridin-komplex és oxon közötti reakció kinetikai vizsgálata

47. Komplexkémiai Kollokvium, 2013. máj. 29-31., Mátrafüred

11. Bellér Gábor, Antal Zsófia, Kurucz Júlia, Lente Gábor, Fábíán István

Kinetic observations on the reaction between the Fe(II)-bis-terpyridine complex and Oxone

MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság ülése, 2013. ápr. 25-26., Siófok

10. Fábíán István, Bellér Gábor, Lente Gábor

Redox reactions of the peroxomonosulfate ion in the ferroin/ferrin system

4th Congress of the European Association for Chemical and Molecular Sciences, 2012. aug. 26-30., Prága, Csehország

9. Bellér Gábor, Lente Gábor, Fábíán István

A fenantrolin oxidálása peroxomonoszulfát-ionnal

MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság ülése, 2012. ápr. 26-27., Siófok

8. Bellér Gábor, Lente Gábor, Fábíán István

Reactions of the peroxomonosulfate ion in the ferroin/ferrin system

MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság ülése, 2010. okt. 28-29., Gyöngyöstarján

7. Fábíán István, Bellér Gábor, Lente Gábor

Reactions of the peroxomonosulfate ion in the ferroin/ferrin system

Inorganic/Bioinorganic Reaction Mechanism Meeting, 2010. jan. 7-10., Kloster Banz, Németország

6. Bellér Gábor, Lente Gábor, Fábíán István

A ferrin/ferroin rendszer reakciója peroxomonoszulfát-ionnal

44. Komplexkémiai Kollokvium, 2009. máj. 27-29., Siófok

Oxidation of $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, $\text{Fe}(\text{tpy})_2^{2+}$ and the ligands by peroxomonosulfate ion

5. Bellér Gábor, Lente Gábor, Fábián István

Redukció oxidálószer hatására? A ferriin egy meglepő reakciója

MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság ülése, 2008. nov. 6-7., Gyöngyöstarján

4. Bellér Gábor, Lente Gábor, Fábián István

Redukció oxidálószer hatására? A ferriin egy meglepő reakciója

43. Komplexkémiai Kollokvium, 2008. máj. 28-30., Siófok

3. Bellér Gábor, Lente Gábor, Fábián István

A peroxomonoszulfát-ion reakciója ferroinnal

42. Komplexkémiai Kollokvium, 2007. máj. 23-25., Mátrafüred

2. Lente Gábor, Bellér Gábor, Kalmár József, Baranyai Zsuzsa, Kun Alíz, Kék Ildikó, Fábián István

Reactions of the peroxomonosulfate ion with simple inorganic reducing agents

Gordon Research Conference, Inorganic Reaction Mechanisms, 2007. febr. 18-23., Ventura, CA, USA

1. Lente Gábor, Bellér Gábor, Kalmár József, Baranyai Zsuzsa, Kun Alíz, Kék Ildikó, Fábián István

A peroxomonoszulfát-ion reakciói egyszerű szervesetlen redukálószerekkel

MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság ülése, 2006. nov. 2-3., Gyöngyöstarján

Értekezéshez kapcsolódó posztterek

7. Bellér Gábor, Lente Gábor, Fábián István

Kinetics and mechanism of the oxidation of N-heteroaromatic ligands and their iron(II) complexes by peroxomonosulfate ion

Gordon Research Conference, Inorganic Reaction Mechanisms, 2015. márc. 1-6.; Galveston, TX, USA

6. Bellér Gábor, Antal Zsófia, Kurucz Júlia, Lente Gábor, Fábián István

Kinetics and mechanism of the oxidation of the Fe(II)-bisterpyridine by peroxomonosulfate ion

5th Congress of the European Association for Chemical and Molecular Sciences, 2014. jún. aug. 31-szept. 4.; Isztambul, Törökország

Oxidation of $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, $\text{Fe}(\text{tpy})_2^{2+}$ and the ligands by peroxomonosulfate ion

5. Bellér Gábor, Antal Zsófia, Kurucz Júlia, Lente Gábor, Fábíán István

Kinetics and mechanism of the oxidation of the Fe(II)-bisterpyridine by peroxomonosulfate ion

2nd European Colloquium on Inorganic Reaction Mechanisms, 2014. jún. 17-20.; Debrecen

4. Bellér Gábor, Antal Zsófia, Kurucz Júlia, Lente Gábor, Fábíán István

Kinetic observations on the reaction between the Fe(II)-bisterpyridine complex and Oxone

Debrecen Colloquium on Inorganic Reaction Mechanisms, 2013. jún. 11-15.; Debrecen

3. Bellér Gábor, Lente Gábor, Fábíán István

Reactions of the peroxomonosulfate ion in the ferroin/ferriin system

International Symposia on Metal Complexes, 2012. jún. 18-22., Lisszabon, Portugália

2. Bellér Gábor, Lente Gábor, Fábíán István

Reactions of the peroxomonosulfate ion in the ferroin/ferriin system

Gordon Research Conference, Inorganic Reaction Mechanisms, 2011. márc. 6-11., Galveston, TX, USA

1. Bellér Gábor, Lente Gábor, Fábíán István

Reactions of the peroxomonosulfate ion in the ferroin/ferriin system

10th International Symposium on Applied Bioinorganic Chemistry, 2009. szept. 25-28., Debrecen

Értekezéshez nem kapcsolódó előadások

2. Szabó Mária, Ditrói Tamás, Bellér Gábor, Kalmár József, Balogh Ágnes, Lente Gábor, Fábíán István

A dikromát – hidrogéndikromát – kromátion rendszer oldategyensúlyi és kinetikai vizsgálata

MKE, 2. Nemzeti Konferencia, 2015. aug. 31.-szept. 2., Hajdúszoboszló

Oxidation of $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, $\text{Fe}(\text{tpy})_2^{2+}$ and the ligands by peroxomonosulfate ion

1. Bellér Gábor, Manuel Garcia Basallote

The effect of bases on the kinetics of formation of the $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})$ species of tetramethylcyclam in acetonitrile solution

Workshop on Perspectives in Kinetic-Mechanistic Studies on Clusters and Other Polynuclear Metal Complexes, 2010. nov. 22-23., Cádiz, Spanyolország

Értekezéshez nem kapcsolódó posztterek

3. Laura Acosta-Rueda, Bellér Gábor, Manuel Garcia Basallote

Room temperature kinetic studies on the formation of the $[(\text{TMC})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})]^{2+}$ complex

40th International Conference on Coordination Chemistry, 2012. szept. 9-13., Valencia, Spanyolország

2. Laura Acosta-Rueda, Manuel Garcia Basallote, Bellér Gábor, Maria Jesus Fernandez-Trujillo, Jose Angel Pino-Chamorro

Kinetic studies on the formation and oxidation of non-heme iron complexes with cyclam and its tetramethylated analogue

5th EuCheMS Conference on Nitrogen Ligands, 2011. szept. 4-8., Granada, Spanyolország

1. Laura Acosta-Rueda, Manuel Garcia Basallote, Bellér Gábor, Maria Jesus Fernandez-Trujillo, Jose Angel Pino-Chamorro

Kinetic studies on the formation and oxidation of the Iron-tetramethylcyclam complex

1st EuCheMS Inorganic Chemistry Conference, 2011. ápr. 11-14., Manchester, Egyesült Királyság