Fotokémiai jelenségek a szulfition redoxireakcióiban

Photochemical phenomena in the redox reactions of sulfite ion

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Kerezsi Ildikó

Témavezető: Dr. Fábián István

Debreceni Egyetem
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Debrecen, 2006.

1. Bevezetés és célkitűzések

A kén(IV) katalitikus autooxidációja nagy érdeklődést vonz, mert jelentős szerepet játszik a savas esők kialakulásában és egyes ipari folyamatokban, így például a füstgázok kén-dioxid mentesítésében. A szulfition – oxigén rendszert használják DNS oxidatív hasítására, hidroxilezésére és epoxidálására is. A szulfition autooxidációja fontos szerepet játszik a fém- és élelmiszeripari folyamatokban is. Az átmenetifém-ionok jól ismert katalizátorai ennek a reakciónak. Már az 1930-as évek óta számos esetben vizsgálták hasonló rendszerek sztöchiometriáját, kinetikai sajátságait és mechanizmusát. Bäckström azt feltételezte, hogy elsősorban fém-szulfito komplexek képződése és bomlása felelős a katalitikus hatásért. Azóta bebizonyították, hogy a szulfito-komplexek vagy egy gyökös láncreakciót idéznek elő, miközben $SO_3^{-\cdot}$ képződik, vagy a szulfitiont közvetlenül szulfátionná oxidálják. A feltételezett mechanizmusok mindegyike azonos annyiban, hogy a teljes folyamatban az oxigén csak későbbi reakciólépésekben jelenik meg.

Ugyanakkor a kén(IV) nem-katalizált autooxidációjának fontosságát illetően megoszlik a különböző kutatók véleménye. Egyes tanulmányok azt állítják, hogy detektálták a nem-katalitikus reakciót, míg mások szerint a látszólag katalizátor nélküli folyamat valójában a nagyon kicsi és szabályozhatatlan mennyiségben jelenlévő szennyezőknek tulajdonítható, amelyek katalitikus hatás fejtenek ki. A katalizátor nélküli folyamat jelentősége savas közegben elenyésző mértékű, de annál fontosabb lehet nagyobb pH-kon.

A kén(IV) fotokémiai viselkedésére vonatkozó tanulmányok is ismertek az irodalomból. Ezek során azonban elsősorban gázfázisban végezték a vizsgálatokat. Az eddig megjelent oldatfázisú tanulmányok a szulfitionra (SO_3^{2-}) és a hidrogénszulfit-ionra (HSO_3^-) vonatkoznak. Azonban a kén(IV) ezen formái játszhatnak szerepet a savas közegben lejátszódó fotoreakciókban. Habár a tankönyvek gyakran említik a kén(IV) autooxidációjának egyik lehetséges útjaként a fotokémiai folyamatot, ezt kísérletileg nem sikerült alátámasztani, mivel 300 nm felett sem a gázfázisú sem az oldatfázisú formáknak nincs jelentős elnyelése. Ennek ellenére a lehetséges fotokémiai reakciók ismerete érdekes lehet, mert lehetőséget nyújthatnak a kén(IV) különböző módon lezajló oxidációs folyamatainak megismerésére, melyek tanulmányozása más módszerekkel nem egyszerű.

Célul tűztük ki a kén(IV) fotoiniciált autooxidációjának tanulmányozását savas közegben. Vizsgálni kívántuk a folyamatot vas(II) jelenlétében is, ugyanis a vas(II)/vas(III) redoxipár az egyik legfontosabb katalizátor a légkörben lejátszódó nem fotokémiai folyamatokban. Kutatócsoportunkban a ditionátion redoxireakcióinak vizsgálatai során azt a meglepő eredményt kapták, hogy a cérium(III)- és a jodidion is katalizálja a szulfition autooxidációját. Későbbi vizsgálataink során derült ki, hogy ezekben a folyamatokban fontos szerepe van a fénynek. Céljaink között szerepelt a szulfition autooxidációjának közvetlen, részletes tanulmányozása cérium(III)- illetve jodidion jelenlétében is.

2. Alkalmazott vizsgálati módszerek

Kereskedelemben kapható, analitikai tisztaságú vegyszereket és kétszeresen ioncserélt, majd MILLI-Q (*Millipore*) tisztítóberendezéssel ultraszűrt vizet használtunk az oldatok készítéséhez. A legtöbb kísérletet nagy és állandó savkoncentráció mellett végeztük, amelyhnek beállításához kénsavat vagy perklórsavat használtunk; további sót az oldatokhoz az ionerősség beállítására nem adtunk. A pH-függések vizsgálata során az ionerősség állandó értéken tartásához perklórsavból és a.lt. minőségű kristályvízmentes nátrium-karbonátból (*Reanal*) általunk előállított nátrium-perklorátot használtunk.

Az általunk alkalmazott körülmények között a szulfition elsősorban kétszeresen protonált formában, hidratált kén-dioxidként ($H_2O{\cdot}SO_2$) van jelen.

A spektrofotometriás vizsgálatokhoz *HP-8453* diódasoros és *Perkin Elmer Lambda 2S* kétsugaras spektrofotométereket használtunk. Az állandó hőmérsékletet egy, a készülékbe beépített *Hewlett-Packard 89090A Peltier* termosztáttal és cirkuláló vízfürdővel biztosítottuk.

Egyes oldatokban az oldott oxigén koncentrációjának mérésére *YSI 5100* típusú oxigénmérő készüléket, *YSI Model 5239* típusú elektródot és *YSI 5906* membránt használtunk. Kvantitatív mérésekre azonban nem alkalmaztuk, mert nyitott edényben végeztük a kísérleteket, miközben a mintát kevertettük, és a levegőből beoldódott oxigén módosította a kvantitatív eredményeket. Másrészt egyes kísérletekben az elektród válaszidejénél gyorsabb volt az oxigén fogyása, így a készülék nem tudta időben megfelelően követni azt.

Néhány félkvantitatív fotokémiai kísérletnél egy *AvaLight DHS* (*Avantes*, kb. 250 W), illetve egy nagy teljesítményű kvarclámpát (*Medicor*, 500 W) használtunk ultraibolya-fényforrásként.

A fotokémiai reakciók kvantitatív kinetikai vizsgálatait a *HP-8543* diódasoros spektrofotométerben végeztük standard kvarcküvettában, melynek az optikai úthossza 1,000 cm volt. A kiértékelésekhez a készülék saját programját, valamint a *Micromath Scientist 2.01* és *MATLAB* szoftvereket használtuk.

A reakciótermékek analízisét kapilláris elektroforézis módszerrel egy *HP* ^{3D}*CE* készülékkel végeztük. Egy 48 cm × 50 μm ömlesztett kvarc kapillárist (CS-Chromatographie, Langerwehe, Germany) és indirekt detektálást használtunk. A mérések során az irodalomból ismert optimális körülményeket alkalmaztuk. A vizsgált rendszerekben SO_4^{2-}-, $S_2O_6^{2-}$- és $S_2O_8^{2-}$-ionokat kerestünk, mint lehetséges termékeket. Ezek az ionok a vizsgált körülmények között jól szétválaszthatók. Az összes megvizsgált reakcióelegyben csak szulfátion képződését tudtuk így alátámasztani.

A gyorskinetikai méréseket *Applied Photophysics SX-17MV* szekvenciális *stopped-flow* készülékkel 10,0 ± 0,1 °C-on végeztük. A *stopped-flow* készülékkel egyhullámhosszas detektálásnál felvett abszorbancia – idő görbék közvetlen feldolgozásához az *Applied Photophysics* cég *SX-18MV* kinetikai programcsomagját használtuk.

3. Új tudományos eredmények

3.1 Egy nemrégiben bemutatott kísérleti módszert alkalmaztunk és fejlesztettünk tovább fotokémiai reakciók követésére.

Fotokémiai reakciók kvantitatív kinetikai vizsgálataira Lente és Espenson alkalmaztak először egy *Shimadzu MultiSpec-1500* típusú egysugaras diódasoros spektrofotométert. Mi egy *HP-8543* diódasoros spektrofotométerben végeztük az ilyen jellegű kísérleteinket. Ez a készülék elsődlegesen abban különbözik egy hagyományos kétsugaras spektrofotométertől, hogy egy viszonylag nagy intenzitású, polikromatikus fénynyalábbal világítja meg a mintát a 190-1100 nm hullámhossztartományban, miközben felveszi a spektrumot, míg egy hagyományos kétsugaras készülék esetében egy kis intenzitású, gyakorlatilag monokromatikus fénynyaláb halad át a mintán. Az

intenzív polikromatikus fény alkalmas lehet fotokémiai reakciók iniciálására, így a készüléket egyidejűleg használhatjuk fényforrásként és reakciók kvantitatív követésére.

HP-8543 diódasoros spektrofotométerrel külöbözőféleképpen végezhetünk fotokémiai kinetikai méréseket. Alapjában véve a különbségek a mérés során történő megvilágítás idejéből adódnak. Mérhetünk folyamatos és megszakított megvilágítás mellett. A megvilágítás a fotométer fényzárának a lezárásával szakítható meg. A reakció hajtásához alkalmazott fényforrás intenzitása a diódasoros spektrofotométerben közvetlenül nem változtatható. Az jól ismert azonban, hogy a fotokémiai reakciók sebessége a térfogategységre eső elnyelt fényintenzitással (N_V) arányosan változik. Az N_V szűrő alkalmazásával vagy a reakciótérfogat változtatásával módosítható. Megfelelő kalibrálás után kvantumhasznosítási tényezők is számíthatók.

3.2 Megállapítottuk, hogy a $H_2O{\cdot}SO_2$ nem-katalizált fotokémiai autooxidációja nem láncreakció és mechanizmusjavaslatot tettünk.

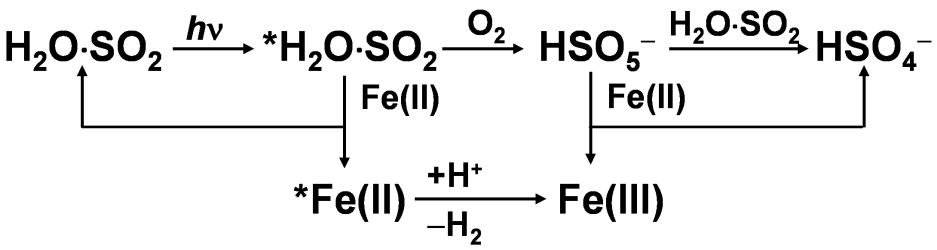
Meghatároztuk az oxigén fogyására vonatkoztatott kvantumhasznosítási tényezőt, ami 0,35-nak adódott minden egyes kísérletben. Megállapítottuk, hogy a reakció elsőrendű a fényintenzitásra nézve, nincsen detektálható reakció a sötét periódusokban. A reakció nulladrendű az oxigénre nézve és a pH-tól sem függ a sebessége. Kimutattuk, hogy nem keletkeznek detektálható mennyiségben gyökök rekombinálódásából származó melléktermékek (ditionát- és peroxodiszulfát-ion).

A javasolt mechanizmus első lépésében gerjesztett hidratált kén-dioxid ($^*H_2O{\cdot}SO_2$) keletkezik, majd egy oxigénmolekulával reagálva peroxomonoszulfát-ionná (HSO_5^-) alakul, ami gyorsan oxidál egy másik hidratált kén-dioxidot és hidrogénszulfát-ion képződik végtermékként (*1. ábra*).

3.3 Megállapítottuk, hogy a vas(II)ionok jelenlétében vas(III)ionok is képződnek a $H_2O{\cdot}SO_2$ autooxidációja során, és a lejátszódó reakció ekkor sem láncreakció.

Azt tapasztaltuk, hogy a kén(IV) autooxidációjának sebessége vas(II)ion jelenlétében is elsőrendű a fényintenzitásra nézve. Vas(III) képződését detektáltuk a folyamatban, ami egyidejűleg két úton is végbemehet: egyrészt a HSO_5^- a kén(IV) helyett a vas(II)-t oxidálja, vagy a $^*H_2O{\cdot}SO_2$ gerjesztési energiáját közvetlenül átadja a vas(II)-nek, s így további lépésekben vas(III) képződik (*1. ábra*). Modellszámításokkal igazoltuk a javasolt modell

helyességét, mely során *steady-state* közelítést alkalmaztunk a rendszerben jelen lévő összes reaktív köztitermékre.



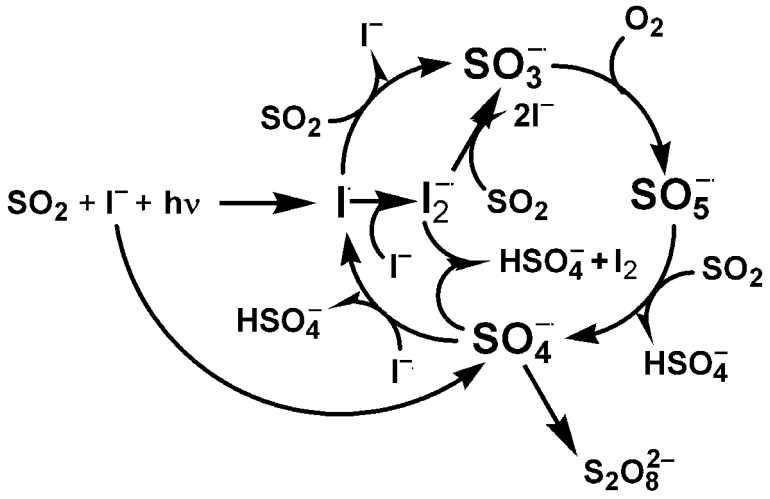
1. ábra A szulfition fotoiniciált autooxidációja vas(II) jelenlétében és anélkül savas közegben.

3.4 Bebizonyítottuk, hogy a szulfition fotoiniciált és jodidion-katalizált autooxidációja során a jodidion és a hidratált kén-dioxid is aktív fényelnyelő részecske, és fényelnyelésük egy igen hatékony gyökös láncreakciót iniciál. Az eredmények értelmezésére részletes kinetikai modellt javasoltunk.

Azt tapasztaltuk, hogy a teljes reakció sebessége igen összetett módon függ a szulfit- és a jodidion koncentrációjától, illetve a pH-tól, ugyanakkor független az oxigénkoncentrációtól. A kvantumhasznosítási tényezők 100 és 1000 között változtak a kísérleti körülményektől függően. Megállapítottuk, hogy a sötét periódusban is folytatódik a reakció. Mindezek alapján arra következtettünk, hogy láncreakció játszódik le. Ezt támasztotta alá az is, hogy a reakció közel 0,5-rendű a fényintenzitásra nézve.

Kísérleti tapasztalataink alapján egy összetett mechanizmust javasoltunk, amelyben a láncvivők a szulfitiongyök ($SO_3^{-\cdot}$), a szulfátiongyök ($SO_4^{-\cdot}$), a peroxomonoszulfát-iongyök ($SO_5^{-\cdot}$), a jódatom ($I^{\cdot}$) és a jódmolekula-iongyök ($I_2^{-\cdot}$). Két lánczáró lépés van, mindkettő másodrendű a láncvivőkre nézve (*2. ábra*).

Modellszámításaink során a hosszú lánc közelítést alkalmaztuk, amely matematikailag teljesen azonos a *steady-state* közelítéssel. Nem-lineáris illesztésekkel igazoltuk, hogy a javasolt modell kitűnően megfelel a kísérleti eredmények értelmezésére.



2. ábra A szulfition fotoiniciált és jodidion-katalizált autooxidációja savas közegben.

3.5 Igazoltuk, hogy a szulfition fotoiniciált és cérium(III)-katalizált autooxidációja során is igen hatékony láncreakció játszódik le, az aktív fényelnyelő részecske a cérium(III). Kísérleti tapasztalataink alapján egyszerű mechanizmust javasoltunk.

Megállapítottuk, hogy a reakció nulladrendű a reaktánsokra nézve, elsőrendű a katalizátorra nézve és 0,5-rendű a fényintenzitásra nézve. Kísérleti tapasztalataink alapján sebességi egyenletet adtunk meg az oxigén fogyására:

$$v = k_1[\mathrm{Ce(III)}]N_V^{\ 0,5} \qquad (1)$$

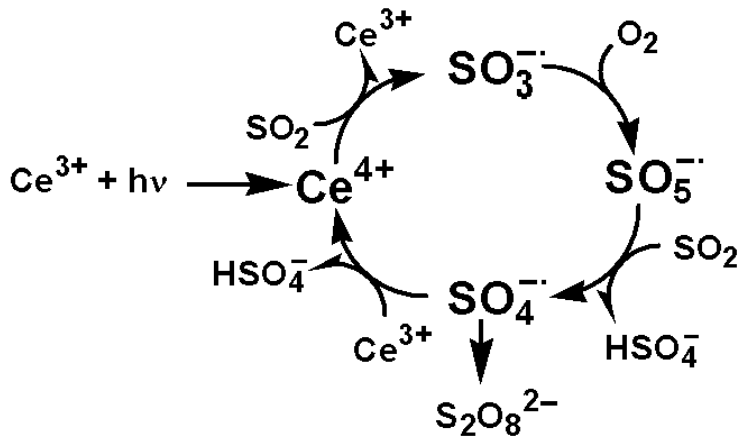
ahol, N_v a térfogategységre eső fotonszámot jelöli. A mért adatokból a többváltozós legkisebb négyzetek elve alapján történő illesztésekből meghatároztuk k_1 értékét, ami $30 \pm 1\ \mathrm{M}^{-0,5}\mathrm{s}^{-0,5}$-nak adódott.

Meghatároztuk az oxigén fogyására vonatkoztatott kvantumhasznosítási tényezőket az egyes kísérletekben, amelyek ebben az esetben is igen nagyok voltak, és a kísérleti körülményektől függően változtak. Azt tapasztaltuk, hogy a sötét periódusban is folytatódik a reakció, és részletes vizsgálatokat végeztünk megszakított megvilágítás mellett. A kapott eredmények kiértékelésénél új matematikai eljárást dolgoztunk ki és alkalmaztunk annak eldöntésére, hogy első vagy másodrendű-e a lánczáró lépés a láncvivőkre nézve.

Kísérleti tapasztalataink alapján egy egyszerű mechanizmust javasoltunk, amelyben a láncvivők a cérium(IV), a szulfitiongyök ($SO_3^{-\cdot}$), a szulfátiongyök ($SO_4^{-\cdot}$) és a peroxomonoszulfát-iongyök ($SO_5^{-\cdot}$) (*3. ábra*). A lánczárás másodrendű a láncvivőkre nézve, ami következett a 0,5-rendű fényintenzitás-függésből és a megszakított megvilágítás mellett végzett kísérletek eredményeinek matematikai kiértékeléséből is.

A hosszú lánc közelítés alkalmazásával a modell alapján is levezettük a sebességi egyenletet, ami jó egyezésben volt a kísérleti eredmények alapján származtatottal.

A modell alapján arra következtettünk, hogy a Ce(III) társkatalizátorként is viselkedhet. Ezt a vas(III) – szulfition – oxigén rendszerben igazoltuk.



3. ábra A szulfition fotoiniciált és Ce(III)-katalizált autooxidációja savas közegben.

4. Az eredmények várható gyakorlati alkalmazása

Ezen doktori munka során a szulfition savas közegben katalizátor nélkül, vas(II)-, jodid-, és cérium(III)ionok jelenlétében lejátszódó fotoiniciált autooxidációs reakcióit tanulmányoztuk. A fotokémiai vizsgálatokat egyszerű körülmények között tudtuk megvalósítani egy diódasoros spektrofotométerrel, ami egyidejűleg szolgált a fotoreakció iniciálására és követésére. A reakciók indítását és megállítását jól tudtuk szabályozni a megvilágítás ki- és bekapcsolásával. A bemutatott kísérleti módszer jól hasznosítható lehet más fotoiniciált reakciók tanulmányozására is.

A vizsgált rendszerek számos különleges előnnyel szolgálnak más katalizátorok jelenlétében végzett tanulmányokhoz képest. Mivel nem történik sem komplexképződés, sem közvetlen redoxireakció a vizsgált katalizátorok és a szulfition között, következésképpen nem kellett ilyen folyamatok hatásával számolnunk. Ezenkívül az autooxidáció nulladrendű az oldott oxigénre nézve, így nem okozott az sem problémát, hogy nem tudtuk az oxigén kezdeti koncentrációját pontosan szabályozni. A javasolt mechanizmusok egyes részlépései megegyeznek a termikus reakciók részlépéseivel. Így lehetőségünk nyílt olyan információkat nyerni a termikus reakcióról is, amely más esetekben nem volt lehetséges vagy csak körülményesen valósítható meg. A kapott eredmények számos részletet tisztáznak a szulfition autooxidációjára vonatkozóan, felhasználhatók a termikus modellek finomítására és nagy jelentőséggel bírhatnak a további mechanizmuskutatásokban, valamint a kapcsolódó analitikai vizsgálatok részletes kémiai hátterének felkutatásában. A Ce(III) – szulfition – oxigén rendszerben bemutatott szinergikus hatás lehetőséget kínál arra, hogy a Ce(III)-iont a kénvegyületek ipari oxidációs folyamataiban társkatalizátorként alkalmazzák. Emellett a javasolt mechanizmusok fontos részét képezhetik a különböző légkörkémiai modelleknek is. A matematikai levezetések egyéb fotoiniciált láncreakciók esetében is alkalmazhatók.

5. Tudományos közlemények

Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények

1. Ildikó Kerezsi, Gábor Lente, István Fábián
   Highly Efficient Photoinitiation in the Cerium(III)-Catalyzed Aqueous Autoxidation of Sulfur(IV). An Example of Comprehensive Evaluation of Photoinduced Chain Reactions
   Journal of the American Chemical Society, **2005,** *127*, 4785-4793.

2. Ildikó Kerezsi, Gábor Lente, István Fábián
   Kinetics of the Light-Driven Aqueous Autoxidation of Sulfur(IV) in the Absence and Presence of Iron(II)
   Dalton Transactions, **2006**, 955-960.

3. Ildikó Kerezsi, Gábor Lente, István Fábián
   Kinetics and Mechanism of the Photoinitiated Autoxidation of Sulfur(IV) in the Presence of Iodide Ion
   Inorg. Chem., közlésre beküldve

Az értekezés témájához kapcsolódó előadások és poszterek

1. Kerezsi Ildikó, Lente Gábor, Fábián István (*előadás*)
   Szulfition fotoiniciált és cérium(III)-katalizált autooxidációja
   Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság Ülése, 2004. április 29-30., Balatonalmádi

2. Kerezsi Ildikó, Lente Gábor, Fábián István (*előadás*)
   Szulfition fotoiniciált és jodidion-katalizált autooxidációja
   Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság Ülése, 2004. október 28-29., Gyöngyöstarján

3. Ildikó Kerezsi, Gábor Lente, István Fábián *(poszter)*
   Photoinitiated aqueous autoxidation of sulfur(IV): comparison of cerium(III) and iodide catalysis
   34th Inorganic Reaction Mechanisms Group Annual Meeting, January 5-7, 2005, Liverpool, UK.

4. Gábor Lente, Ildikó Kerezsi, István Fábián *(poszter)*
   Photoinitiated aqueous autoxidation of sulfite ion: comparison of cerium(III) and iodide catalysis
   Gordon Research Conference, Inorganic Reaction Mechanisms, February 13-18, 2005, Ventura, CA, USA.

5. Kerezsi Ildikó, Lente Gábor, Fábián István *(előadás)*
   Fotokémiai reakciók a vas(II)-szulfition oxigén rendszerben
   Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság Ülése, 2005. április 29-30., Balatonalmádi

6. Kerezsi Ildikó, Lente Gábor, Fábián István *(előadás)*
   A fény hatása a kén-dioxid katalitikus autooxidációjára
   Ph.D hallgatók Országos Konferenciája („Tavaszi szél"), 2005. május 5-8., Debrecen

7. Ildikó Kerezsi, Gábor Lente, István Fábián (*poszter*)
   Photoinitiated catalytical aqueous autoxidation of sulfur(IV)
   29th International Conference on Solution Chemistry, August 20-25, 2005, Portoroz, Slovenia.

8. Ildikó Kerezsi, Gábor Lente, István Fábián (*előadás*)
   Sulfur(IV) autoxidation enlightened
   35th Inorganic Reaction Mechanisms Group Annual Meeting, January 4-7, 2006, Krakow, Poland.

Az értekezés témájához nem kapcsolódó közlemény

1. Ildikó Kerezsi, Gábor Lente, István Fábián
   Complex Formation Reaction of the Iron(III) Hydroxo Dimer with Periodate Ion
   Dalton Transactions, **2004**, 342-346.

Az értekezés témájához nem kapcsolódó előadások és poszter

1. Kerezsi Ildikó, Lente Gábor, Fábián István *(előadás)*
   A vas(III) hidroxodimer reakciója perjodátionnal
   37. Komplexkémiai Kollokvium, 2002. május 29-31. Mátraháza

2. Kerezsi Ildikó, Lente Gábor, Fábián István *(előadás)*
   A vas(III) hidroxodimer reakciója perjodátionnal
   Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság Ülése, 2002. október 24-25., Gyöngyöstarján

3. Ildikó Kerezsi, Gábor Lente, István Fábián (*poszter*)
   Reaction of the iron(III) hydroxo dimer with periodate ion
   Inorganic Reaction Mechanisms Meeting, January 8-10, 2004, Athens, Greece.