

SZAMÁRIUM(III)ION ÉS VÍZOLDHATÓ, ANIONOS PORFIRIN REAKCIÓJÁNAK VIZSGÁLATA SPEKTROFOTOMETRIÁS MÓDSZERREL

Kiss Melitta Patrícia, Valicsek Zsolt, Horváth Ottó

*Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszék,
Veszprém 8200, Egyetem utca 10.*

Az oxigént a növények fotoszintézisük során a napfény energiája és az azt megköto porfirin-komplexek segítségével termelik. A porfirint négy pirrolgyuru alkotja, melyeket metilidin hidak kötnek össze, így kialakul egy síkban konjugált kötésrendszert tartalmazó váz. Ennek üregébe fémion koordinálódhat. A porfirint az „élet színanyagának” is nevezik, mivel az egyik legerősebb fényelnyeléssel rendelkező vegyület [1].

Külön figyelmet érdemelnek azok a fémionok, melyek nem férnek bele a ligandum üregébe, hanem a porfirin síkjára „ülnek”. Ilyenek például a lantanoida ionok is. Az így kialakuló síkon-kívüli („out-of-plane”, OOP vagy „sitting-atop”, SAT) komplexekben megváltozik a szimmetria, átellenes oldalról a porfirin támadhatóvá válik, így létrejöhetnek bonyolultabb szendvicsszerkezetek is [2,3].

A komplexek kialakulása spektrofotometriásan követhető. A normál (sík-belső) porfirin komplexek képződésekor a ligandum pp^* elnyelési sávjai kékeltolódást szenvednek, mivel a kisméretű fémion a porfirin HOMO pályájával fed át, energiaszintjét csökkenti. A LUMO pályára nincs hatással. Nagyméretű fémion esetében, amilyen a szamárium(III) is, az atompályák magasabb energiájúak, a porfirin LUMO pályájának energiáját csökkentik, vöröseltolódás tapasztalható. Az elnyelési színeképeken láthatóak a lantanoida(III)ion f-f átmenetének éles, nem túl intenzív sávjai, mivel nagy fémion-felesleget kell alkalmazni a komplexképződés elősegítése céljából.

Munkánk során három ionerősség-szabályzó iont használtunk, melyek különböző koordinációs képességgel rendelkeznek. Az acetátion axiálisan, a fémionhoz erosen kötődve gátolta egy további porfirin megkötődését, így kizárólag monoporfirin komplex keletkezett. A gyengébben kötődő kloridion esetében koncentrációtól függően biszporfirin is kialakult (az abszorbancia a felére csökkent), de csak kisebb koncentráció-értékeknél. Az egyáltalán nem koordinálódó perklorátion mellett kizárólag biszporfirin komplex képződött.

Az acetátion koncentrációjának növelésével azt tapasztaltuk, hogy a $[Sm(H_2O)_9]^{3+}$ elnyelési színeképének maximuma eltolódott. A PSEQUAD program segítségével meghatároztuk a különböző acetát-formák stabilitási állandóját és egyedi moláris elnyelési színeképét, ezek segítségével pedig a különböző acetátó-szamárium(III) formák porfirinbe épülésének sebességi állandóját.

Azt tapasztaltuk, hogy alacsonyabb hőmérsékleten a Soret-sávon nem jelentkezett batokróm eltolódás, csak az abszorbancia csökkent. A szamárium(III)ion nem a porfirin üregéhez koordinálódott, hanem a vízzoldhatóságot biztosító szulfonáto-csoporthoz. Tehát a hőmérséklettel befolyásolható, melyik koordinációs helyre épüljön be a fémion.

A munka megvalósításának támogatását a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0071 és az OTKA NN107310 projektek biztosították.

[1] W.-K. Wong, X. Zhua, W.-Y. Wong, *Coord. Chem. Rev.*, 251, 2386.

[2] Zs. Valicsek, G. Eller, O. Horváth, *Dalton Trans.*, 41, 13120.

[3] S. Funahashi, Y. Inada, M. Inamo, *Anal. Sci.*, 17, 917.