

Témavezetők: Dr. Homonnay Zoltán, MTA doktor, egyetemi tanár és Dr. Azzedine Bousseksou, CNRS doktor, kutatási igazgató
Magkémiai Laboratórium, Kémiai Intézet
Kémiai Doktori Iskola, Dr. Inzelt György
Elmélet és Fizikai Kémia, Anyagszerkezetkutatás PhD Program, Dr. Surján Péter
Eötvös Loránd Tudományegyetem
„Matériaux Moléculaires Cummutables” Kutatócsoport
Koordinációs Kémiai Laboratórium, CNRS, Toulouse, Franciaország
Anyagtudomány Doktori Iskola, Dr. Roland Martinot
Nanofizika PhD Program, Dr. Jean-Claude Ousset
Paul Sabatier Tudományegyetem, Toulouse, Franciaország

A DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

Szilágyi Petra Ágota

Vas-kelátok tulajdonságainak vizsgálata szilárd fázisban és vizes oldatokban Mössbauer- spektroszkópiával

2007

Tézisek

Bevezetés

A Fe^{III} EDTA komplex sok érdekes tulajdonságot mutat, mind szilárd, mind oldott állapotban. Ezen tulajdonságoknak, illetve reakcióinak köszönhetően a vegyület, igen széles körben használt már ma, de számos alkalmazott- és alapkutatói projekt fókuszál további felhasználhatósági területeinek, illetve analóg vegyületek vizsgálatára, feltárására. Az alábbiakban áll néhány példa olyan területekre, melyekben ezen komplexek már széles körben alkalmazottak, illetve melyekben a komplexek alkalmazhatósági lehetősége ismert, de azon reakciók mechanizmusa, melyekben résztvesznek még nem teljesen feltárt:

Talán a vas(III)-EDTA komplex legismertebb alkalmazási területének a hidrogén-peroxiddal történő reakciója tekinthető, melynek során a komplex peroxo-származéka keletkezik. Ezen komplex több síkon alkalmazható. Egyrészt, alapkutatókban, mivel különböző enzimek modellvegyületeként szolgálhat, másrészt alkalmazott kutatásokban is vizsgált, mivel igen erős oxidálószerként alkalmazható, mindazonáltal, bomlása/reakciói során nem keletkeznek a környezetre káros, szennyező anyagok. Másik fontos alkalmazási területe szintén ehhez a tulajdonságához kapcsolódik. Az etiléndiamin-tetraecetsav az egyik legszéleskörűben alkalmazott kelát a textiliparban, illetve a kozmetikai iparban, mivel olcsó, és viszonylag stabil komplexeket képez szinte minden fémionnal; szintén a komplexek stabilitása okozza azonban a problémát, hiszen a gyárakból kiengedett szennyvíz nagy mértékben tartalmaz szabad EDTA-t, ami önmagában nem veszélyes a környezetre, és nem mérgező, de a vizekben található oldott, vagy akár már kicsapódott nehézfémionokat megköti és oldatban tartja, melyek azonban már igen károsak az élővilágra. Ezen probléma megoldására kísérleteztek részint a vas(III)-EDTA komplex hidrogén-peroxidos reakciójának esetleges alkalmazására, de másik ígéretes megoldás lehet, a vas(III)-EDTA komplex fotodegradációjának felhasználása.

Mіндеzen reakciók mechanizmusa nem teljesen feltárt és ez részint annak is a következménye, hogy a komplex szerkezete vizes oldatban nem eléggé ismert. Kutatásaim célja az volt, hogy elsődlegesen a komplex és analóg vegyületeinek szerkezetének, tulajdonságainak és reakcióinak vizsgálatán keresztül közel kerülhessek ezen reakciók mechanizmusának és teljeskörű felhasználhatóságának megértéséhez és gyakorlattá tételéhez.

A munkám során vizsgált problémák és az alkalmazott módszerek valamint az elért eredmények az alábbiakban foglalhatóak össze:

Új tudományos eredmények

1. A $Fe^{III}EDTA/CDTA/EDDA$ komplexek szerkezete vizes oldatban a pH-függvényében

Különböző pH-jú, $Fe^{III}EDTA$ vizes oldatokat vizsgáltam Mössbauer spektroszkópiával alkalmazott mágneses térben és anélkül különböző hőmérsékleteken, mágneses szuszceptibilitás mérésekkel és ESR spektroszkópiával különböző hőmérsékleteken a vas speciációjának és a vas specieszek dimerizációjának képződésének tanulmányozása végett. A $Fe^{III}EDTA$ rendszerben egy protolitikus reakció megy végbe pH=0,6 és 4,1 között. Az ilyen típusú mintáknál gyakori paramágneses spinrelaxáció (esetünkben spin-spin relaxáció) mellett egy másik érdekes mágneses jelenséget is tapasztaltam.

1.1) Alkalmazott külső mágneses térben felvett Mössbauer spektrumok alapján megállapítottam, hogy a savas pH-jú (0,2-6,3) oldatban két különböző vas-speciesz van jelen, melyek a megfagyasztott oldatban ferrimágneses csatolást mutatnak.

1.2) A két speciesz (mely függetlenül a protonálódás fokától, minden pH jelen van) valószínűleg koordinációs számukban különbözik: nevezetesen az alacsonyabb izomereltolódású szextet által reprezentált speciesz hatos, míg a másik hetes koordinációjú, és a vas(III) ion ligandumszférája egy vízmolekula koordinációjában különbözik.

1.3) A $Fe^{III}CDTA$ rendszert pH=8,1 és 10,5 között vizsgáltam. E pH tartományban egy protolitikus reakciót detektáltam, melyet korábbi protolitikus titrálások alapján már feltételeztek.

1.4) A $Fe^{III}CDTA$ komplex dimerizációját szintén tanulmányoztam és megállapítottam, hogy a $Fe^{III}CDTA$ komplex monomer alakja stabilabb, mint az analóg $Fe^{III}EDTA$ komplexé a dimer formákhoz képest, hiszen azonos pH és koncentráció tartományban a $Fe^{III}EDTA$ esetében nagyobb arányban tapasztaltam dimer képződést, mint a $Fe^{III}CDTA$ esetében. Először vettem fel e specieszek Mössbauer-spektrumait és erősítettem meg a specieszek feltételezett szerkezetét a koordinációs szám és a Mössbauer paraméterek közötti korreláció alapján.

1.5) Megállapítottam, hogy a koordinálódó ligandumok különbözősége nagy mértékben befolyásolja a vas(III) ionok paramágneses spinrelaxációjának frekvenciáját.

1.6) A $\text{Fe}^{\text{III}}\text{EDDA}$ komplex dimerizációjának tanulmányozása céljából végzett kísérleteimből megállapítható, hogy egy másfajta dimer keletkezik, mint az EDTA és a CDTA esetében. A lényegesen kisebb kvadrupólusfelhasadás alapján állítható, hogy a Fe-O-Fe szög valószínűleg nem közel 180° -os, hanem ennél kisebb. Ezt támasztja alá az a tapasztalat is, hogy a dimerizációt nem követi színváltozás a $\text{Fe}^{\text{III}}\text{EDDA}$ komplex esetében. E feltételezés könnyen magyarázható azzal a ténnyel, hogy, míg a CDTA és EDTA komplexképzők hatfogú ligandumok, az EDDA csak négyfogú.

2. Az oxidációs állapot „hangolása”, a vas(III)-EDTA komplex fotodegradációjának vizsgálata, a vas(II)/EDTA rendszer autooxidációjának vizsgálata szilárd- és oldatmintákban

A vas(III)-EDTA vizes oldatainak fotodegradációját vizsgáltam Mössbauer spektroszkópiával. A fotodegradáció vizsgálata során nyert eredmények három fő megállapításhoz vezettek, melyek, részben, már korábban az irodalomban diszkussziók tárgyát képezték, de

2.1) elsőként sikerült spektroszkópiai bizonyítékát adnom, hogy ellentétben a korábbi feltételezésekkel, $\text{pH} > 10$ esetében, dimer formában is végbemegy a fotodegradáció, ami többek között a központi Fe^{3+} ion Fe^{2+} ionná történő redukciójával jár azonban az

2.2) általam alkalmazott körülmények között nem volt tapasztalható a fotodegradáció azon esetekben, melyekben az oldat pH -jának emelésekor vas(III)-hidroxid/oxihidroxid nem keletkezett, azaz akár a legkisebb mértékű csapadékképződés is elég lehet a fotodegradáció véghezmeneteléséhez, de egyben szükséges feltétele is annak (felületi katalízis).

2.3) Harmadszor, szemben az irodalomban eddig publikált eredményekkel, az elsődleges degradációs termék nem a vas(II)-EDTA, hanem a vas(II)-hexaakva komplex.

A $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{EDTA}$ rendszer autooxidációját, azaz levegő jelenlétében történő spontán oxidációját vizsgáltam Mössbauer spektroszkópiával.

2.4) E módszerrel nem tapasztalható a vas(II)-EDTA komplex keletkezése vizes oldatokban, holott a autooxidációs reakciók leírásakor e komplex ilyen körülmények közötti létét a szerzők evidenciaként kezelik, jóllehet spektroszkópiai bizonyítékát nem adják.[1]

2.5) Szintén az autooxidáció vizsgálata során, sem a szilárd, sem az oldatfázisú reakció vizsgálatakor átmeneti termék keletkezését nem tapasztaltam, holott az irodalomban soklépéses reakcióval számolnak, a reakció végterméke az általam vizsgált rendszerekben (szilárd fázisban is!) a $\{\text{O}[\text{Fe}(\text{EDTA})]_2\}^{4-}$ komplex volt.[1]

3. A Fe^{III} EDTA/CDTA/EDDA komplexek hidrogén-peroxidos reakciójának vizsgálata.

Mindhárom komplex hidrogén-peroxidos reakcióját Mössbauer spektroszkópia segítségével tanulmányoztam.

3.1) A vas(III)-EDTA komplex hidrogén-peroxidos reakciója vizsgálata közben két eddig nem ismert átmeneti terméket sikerült kimutatnom és szerkeztükre javaslatot tettem.[3]

3.2) Továbbá, a korábbi, az irodalomból ismert reakciókinetikai mérésekkel összhangban, az általam meghatározott specieszeknek is megfelelő reakciómechanizmusra tettem javaslatot.[3]

3.3) A vas(III)-EDTA komplex esetében vizsgáltam a fotodegradáció a reakció mechanizmusára, illetve annak termékeire gyakorolt hatását is. Megállapítottam, hogy a vas(II) ionok inhibíálják a dihapto-peroxo komplex képződését.

3.4) A vas(III)-CDTA rendszer esetében, noha a reakció kevésbé ismert és feltárt, sikerült a reakció során keletkezett specieszeket meghatározni.

3.5) E két reakció mechanizmusa nagy hasonlóságot mutatott. Mind az EDTA és a CDTA esetben a rendszer visszatért kiindulási helyzetébe minden reakció lezajlása után (minden esetben a kelátképző feleslegben volt adva a rendszerhez).

3.6) A vas(III)-EDDA esetében azonban H_2O_2 -dal lezajlott reakció után a spektrumok teljesen különböztek az előző két esetben nyertektől, itt más reakciómechanizmus valószínűsíthető. Kelátfelesleg alkalmazása mellett sem tért vissza a rendszer az eredeti állapotába.

4. A Fe^{III} EDTA komplex szilárd fázisú vizsgálata; a komplex mágneses relaxációs tulajdonságainak vizsgálata; a monomer komplex termikus tulajdonságainak vizsgálata

A szilárd $NaFeEDTA \cdot 3H_2O$ komplex relaxációs tulajdonságait Mössbauer spektroszkópia (hőmérséklet függvényében, valamint külső mágneses térben), mágneses szuszceptibilitás mérések, valamint röntgen-krisztallográfia segítségével vizsgáltam.

4.1) Az anyag paramágneses, és a Curie-törvénynek engedelmeskedik. Ugyanakkor, a Mössbauer mérések kimutatták, hogy alacsony hőmérsékleten (12 K) és mágneses térben (7 T), két speciesz létezik és ezek gyenge ferrimágneses csatolást mutatnak.

4.2) A külső mágneses tér alkalmazása nélkül rögzített spektrumokból egy széles hőmérsékleti tartományban paramágneses spinrelaxációt azonosítottam. A relaxációs

spektrumalak-torzulások hőmérsékletváltozásra való érzéketlensége, továbbá az a tény, hogy tömény vizes oldatban, kristályvizes és kristályvízmentes kristályrácsban is lényegében azonos spektrumalakot észleltem, arra enged következtetni, hogy a relaxáció spin-spin típusú.

A vas(III)-EDTA komplex termikus tulajdonságait Mössbauer spektroszkópiával vizsgáltam, mégpedig úgy hogy hőkezeléseket végeztem a monomer komplexen, a hőmérsékleteket és a fűtési időket előzetes termikus analízis adatokból állapítottam meg.

4.3) A degradációs termékeket sikerült Mössbauer spektroszkópiásan karakterizálnom, valamint a degradációs termékek levegőn zajló további spontán bomlását (elsősorban a keletkező vas(II) vegyületek oxidációját) vizsgáltam, így további szerkezeti információk voltak nyerhetőek a degradációs termékekről. Megállapítottam, hogy a $\text{Fe}^{\text{III}}\text{EDTA}$ komplex termikus bomlása során két vas(II) speciesz keletkezik és ezek valószínűleg egymás konfigurációs izomerei, oxidációjuk végterméke megegyezik és valószínűleg ezen oxidációs termék μ -oxo dimer szerkezetű.

Az eredmények felhasználása

Eredményeim a $\text{Fe}^{\text{III}}\text{EDTA}$ rendszer fotodegradációjára és a $\text{Fe}^{2+}/\text{EDTA}$ rendszer autooxidációjára vonatkozóan a szennyvíztisztításban gyakorlati alkalmazást is nyerhetnek, továbbá segíthetik analóg rendszerek megértését. A $\text{Fe}^{\text{III}}\text{EDTA}$ H_2O_2 -os reakcióján végzett kísérletekkel sikerült megmutatnom, hogy a Mössbauer spektroszkópia alkalmas módszer viszonylag gyors reakciók tanulmányozására kvalitatív értelmében és rövid élettartamú intermedier specieszekekről is információt nyerhetünk általa. Az általam kimutatott, a $\text{Fe}^{\text{III}}\text{EDTA}$ H_2O_2 -os reakciója folyamán keletkező intermedier, enzim-modell specieszek segítenek bizonyos biológiai rendszerek, mint a szuperoxidáz vagy a diszmutáz enzimek működésének további feltárását.

Megjelent és közlésre elfogadott publikációk

Doktori témámban közlésre elfogadott/megjelent cikkek listája:

1. P. Á. Szilágyi, Z. Homonnay, R. Szalay, V. K. Sharma, A. Vértes, Mössbauer study of the autoxidation of ethylenediaminetetraacetato-ferrate(II), *Structural Chemistry*, elfogadva, **2007**.
2. Z. Homonnay, N. Smith, V. K. Sharma, P. Á. Szilágyi, E. Kuzmann, Transformation of iron(VI) into iron(III) in the presence of chelating agents: a frozen solution Mössbauer study, *In: ACS Symposium Series: Ferrates: Synthesis, Properties, and Applications in Water and Wastewater Treatment*, nyomtatásban **2007**.
3. V. K. Sharma, P. Á. Szilágyi, Z. Homonnay, E. Kuzmann, A. Vértes, Mössbauer Investigation of Peroxo Species in the Iron(III)-EDTA-H₂O₂ System, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2005**, 4393-4400.
4. K. Kovács, A. A. Kamnev, E. Kuzmann, Z. Homonnay, P. Á. Szilágyi, V. K. Sharma, A. Vértes, Mössbauer studies of iron(III)-(indole-3-alkanoic acids) systems in frozen aqueous solutions, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2005**, 513-517.

Egyéb közlésre elfogadott/megjelent cikkek listája:

5. P. Tabero, A. Blonska-Tabero, P. Á. Szilágyi, Z. Homonnay, The investigations of phases with general formula M₂FeV₃O₁₁, where M=Mg, Co, Ni, Zn by IR and Mössbauer spectroscopy, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, nyomtatásban **2007**.
6. Z. Homonnay, P. Á. Szilágyi, E. Kuzmann, K. Varga, Z. Németh, A. Szabó, K. Radó, J. Schunk, P. Tilky, G. Patek, Corrosion study of heat exchanger tubes in pressurized water cooled nuclear reactors by conversion electron Mössbauer spectroscopy, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2007**, 85-90.
7. O. Graziani, P. Hamon, J-Y. Thépot, L. Toupet, P. Á. Szilágyi, G. Molnár, A. Bousseksou, M. Tilset, J.R. Hamon, Novel *tert*-Butyl-tris(3-hydrocarbylpyrazol-1-yl)borate ligands: Synthesis, Spectroscopic studies and Coordination chemistry, *Inorganic Chemistry*, **2006**, 5661-5674.

8. C. Desroches, G. Pilet, P. Á. Szilágyi, G. Molnár, S. A. Borshch, A. Bousseksou, S. Parola, D. Luneau,
Tetra- and Decanuclear Iron(II) Complexes of Thiacalixarene Macrocycles: Synthesis, Structure, Mössbauer Spectroscopy and Magnetic Properties,
European Journal of Inorganic Chemistry, **2006**, 357-365.
9. P. Á. Szilágyi, S. Dorbes, G. Molnár, J. A. Real, C. Faulmann, A. Bousseksou
Temperature and Pressure Effects on the Spin State of Fe^{III} Ions in the [Fe(sal₂-
trien)][Ni(dmit)₂] Complex, *J. Phys. Chem. Solids*, elküldve, **2007**.