

Mivel a spektroelektrokémia és annak alkalmazása új kísérleti technikának számított kutatócsoportunkban, így a pályázati munka kezdetén kialakítottuk és optimalizáltuk a megfelelő mérési elrendezést, valamint kidolgoztuk egy későbbiekben már (az aktuális szükségleteknek megfelelően módosítható,) rutinszerűen alkalmazható mérési protokollt (ld. lentebb). A mérési folyamat optimalizálása során a módosíthatatlan Fe(II)-terpiridin (Fe(II)-tpy) komplexet használtuk, hiszen ehhez rendelkezésre álltak a validáláshoz szükséges irodalmi adatok. A mérési metódus kialakításának egyik sarkalatos pontja volt, hogy kialakítsunk egy megfelelően víz- és oxigénmentes környezetet, mivel a vizsgált rendszerek mindkettőre fokozottan érzékenyek az elektrokémiai vizsgálatok során. Mivel az általunk vizsgált komplexek oxidációs és redukciós potenciáljai igen széles potenciáltartományt ölelnek fel, így szükséges volt találnunk egy olyan oldószert, amely

- (i) oldja a vizsgálni kívánt komplexeket,
- (ii) viszonylag könnyen vízmentesíthető,
- (iii) a kívánt hullámhossztartományban nem rendelkezik saját fényelnyeléssel és
- (iv) a teljes vizsgálni kívánt potenciáltartományon stabil.

Ezen követelményeknek az acetonitril felelt meg a leginkább.

A spektroelektrokémiai méréseket egy speciálisan erre a célra kialakított 1 cm x 1 cm-es kvarc küvettában végeztük, melynek alsó harmadában mindössze 1 mm-es a fényút. Ebbe a részbe került be a Pt-háló munkaelektrod. A standard háromelektrodos elrendezésben ellenelektrodként Pt szálat, referenciaelektrodként pedig Ag/AgCl elektródot használtunk. A komplexeknek minden esetben a  $\text{PF}_6^-$  sóját használtuk, így háttéreltrodként tetrabutylammónium-hexafluorofoszfátot használtunk 0,1 M-os koncentrációban. A száraz acetonitril felhasználásával készült törzsoldatokat további zeolitos szárításnak vetettük alá, legalább 24 órára. A víz és oxigénmentes környezetet folyamatos 5.0-ás Ar gázárammal biztosítottuk, melyet acetonitrillel telítettünk. A komplexek koncentrációját minden esetben úgy választottuk meg, hogy a látható tartományban a maximális abszorbancia ne legyen nagyobb, mint 1. A potenciálértékeket minden esetben a belső referenciaként alkalmazott ferrocén/ferrocénium redoxpárhoz képest adtuk meg.

Miután a szubsztituálatlan Fe(II)-tpy komplex esetében sikeresnek bizonyultak a referenciaméréseink, sor kerülhetett az első 4' helyzetben módosított származékok vizsgálatára is. Első körben a következő szubsztituenseket alkalmaztuk 4' helyzetben:  $\text{SO}_2\text{Me}$  (elektronzívó),  $\text{SMe}$ ,  $\text{OMe}$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$  (utóbbi három növekvő mértékben elektron küldő csoport). Az első oxidációs potenciál a HOMO, míg az első redukciós potenciál a LUMO pályák energiájáról ad információt. Mind a mért oxidációs és redukciós potenciál értékek az elektronküldő/-szívó tulajdonság ( $\text{R}^+$  Swain-Lupton rezonancia paraméter) változásával monoton változást mutatnak. A potenciálok változása egyértelműen jelzi a frontális pályák energiájának növekedését az elektron donáció hatására. Ugyanakkor érdekes módon, és

előzetes várakozásainkkal ellentétben, az oxidációs (Fe(II)  $t_{2g}$  pályák energiájáról ad információt) és redukciós (ligandum  $\pi^*$  pályák energiájáról ad információt) potenciálok közötti különbség közel állandó, kismértékű változása nem mutat tendenciát. Ez azt jelenti, hogy a ligandum  $\pi^*$  pályák és a  $t_{2g}$  pályák energiája együtt tolódik el, különbségük többé-kevésbé állandó, ez pedig kísérletileg is alátámasztja a számolásokból származó pályaeenergia értékeket. A potenciálok változása egy 0,24 – 0,26 V-os meredekségű változást mutat az  $R^+$  paraméter függvényében, ami összemérhető a számolt meredekséggel, annak ellenére, hogy az abszolút értékek eltérnek. A teljes elektródpotenciál-változás 0,6 V a vizsgált komplexek esetében, ami meglehetősen jó egyezést mutat a számolásokból származó 0,8 V-os HOMO – LUMO energiakülönbséggel. A 2,2 eV és 2,4 eV közötti, nem szisztematikus változást mutató oxidációs és redukciós potenciál különbség értékek is alátámasztják, hogy a 520 – 560 nm-es látható tartományban a vizsgált komplexek elnyelése nem mutat szisztematikus változást, összhangban a DFT (B3LYP\*/TZVP) módszerrel számolt pályaeenergiák változásával.

Az oxidációs és redukciós potenciál értékek meghatározásán túlmenően az összes említett komplex esetében elektrokémiai úton, állandó potenciálon végzett elektrolízis segítségével, előállítottuk az oxidált és az egyszeresen redukált formákat, miközben az UV-látható spektrumokat folyamatosan rögzítettük. Az így mért spektrumok alapján előállítható a fém-ligandum töltésátviteli (MLCT) gerjesztéshez tartozó gerjesztett állapot és az alapállapot közötti különbségi spektrum. A gerjesztést követően az alapállapotba történő relaxáció tranziens optikai abszorpcióval (TOAS) is követhető. Az elektrokémiai mérések alapján szimulált különbségi spektrum segítséget nyújtott a mért TOAS jel értelmezésében, illetve annak az MLCT gerjesztett állapot élettartamának meghatározásában. A vizsgált komplexek körét a későbbiekben még a karboxil, illetve a furan-2-il csoporttal szubsztituált ligandumokat tartalmazó komplexekkel bővítettük.

Mind a DFT számolások, mind a röntgendiffrakciós mérések azt mutatták, hogy a 4' szubsztitúció csekély hatással van mind a komplexek központi elemének, a  $FeN_6$  centrumnak, mind a tpy gyűrűknek a geometriájára. Ugyanakkor Mössbauer és NMR spektroszkópiai mérésekkel megmutattuk, hogy az axiális helyzetű N donortomokon megnő az elektronsűrűség elektronküldő szubsztituensek esetén, míg elektronszívó szubsztituensek esetén lecsökken. A DFT számolások azt is megmutatták továbbá, hogy míg a tripllett állapot energiája gyakorlatilag érzéketlen a szubsztitúcióra, addig a kvintet állapoté nagyon érzékeny, annak köszönhetően, hogy a két gerjesztett állapot esetében különböző pályák keverednek. A kvintet állapot esetében a központi piridin gyűrű irányába axiálisan mutató vas  $d_{z^2}$  pályák populálódnak, így jóval érzékenyebbek a N donortomok elektronsűrűségének a változására.

A kísérleti eredmények összefoglalása és a kézirat összeállítása jelenleg is folyamatban van, még néhány kiegészítő mérésre várunk, a cikk benyújtása még ebben az évben várható.

Mind az elvégzett kísérleteink, mind az elméleti számolások arra engedtek következtetni, hogy bár a Fe(II)-tpy komplexek elektronszerkezete leginkább a 4' pozícióban elektronküldő vagy

elektronszívó csoportokkal történő szubsztitúcióval befolyásolható a legjelentősebb mértékben, ezen túlmenően azonban jelentős hatással bírhat még az 5, illetve 5'' pozícióban történő szubsztitúció is. Ezen hatás szisztematikus vizsgálatára választottuk a Cl-al történő szubsztitúciót, kihasználva, hogy a Cl atom egy egyatomos szubsztituens, így a szubsztitúció során fellépő esetleges sztérikus hatások figyelmen kívül hagyhatóak, valamint a klór azon tulajdonságát, hogy egyszerre tud elektronszívó (jelentős induktív effektus,  $-I$ , a nagy elektronegativitásnak köszönhetően) és elektronküldő (nemkötő elektronpárok, mezomer hatás,  $+M$ ) csoportként is fellépni. A vizsgálatban a következő komplexek szerepeltek: Fe(II)-tpy, Fe(II)-4'-Cl-tpy, Fe(II)-5-Cl-tpy, Fe(II)-5,5''-di-Cl-tpy, Fe(II)-4'-SMe-tpy, Fe(II)-5-Cl-4'-SMe-tpy, Fe(II)-5,5''-di-Cl-4'-SMe-tpy. A komplexek elektrokémiai tulajdonságai szisztematikus változásokat mutattak. A 4' helyzetben SMe-csoporttal is szubsztituált komplexek 0.1 eV-al alacsonyabb oxidációs potenciálja a megfelelő, 4' helyzetben szubsztituálatlan komplexekéhez képest a  $t_{2g}$ -pályák destabilizációjára engednek következtetni. Ugyanakkor mindkét sorozat esetében az 5-ös pozícióban Cl-al történő szubsztitúció hatására kb. 55 mV-at, míg az 5'' pozícióban a második Cl-lel történő szubsztitúció hatására további kb. 100 mV-al nő az oxidációs potenciál értéke, szisztematikus mutató a Cl szubsztitúció HOMO stabilizáló hatását. Az első redukciós potenciál változása nagyon hasonló tendenciát mutat, így maga a HOMO-LUMO távolság összességében nem változik ezekben a komplexekben. Érdekes kiemelni, hogy a 4' pozícióban Cl-al történő szubsztitúció nem okoz jelentős változást az oxidációs és redukciós potenciálok értékében a szubsztituálatlan komplexéhez képest, amiből arra következtethetünk, hogy a Cl szubsztitúció hatása elsősorban elektrosztatikus eredetű. A HOMO-LUMO távolság változatlanságát a látható spektrumok, illetve a TD-DFT számolások is megerősítik. A látható tartományban (400-700 nm) sem a számolt, sem a mért spektrumok nem mutatnak jelentős változást a szubsztitúció hatására. A TD-DFT számolások elemzése segítségével megállapítható, hogy ezen átmenetek a vas 3d eredetű,  $t_{2g}$ -pályáiról (HOMO) a ligandum eredetű  $\pi^*$  pályákra (LUMO) történő gerjesztéshez tartoznak. Így, bár maguk a pályae energiák csökkennek a szubsztitúció hatására az egyes sorozatokban, a Cl induktív hatásának köszönhetően a HOMO és LUMO pályae energiák egymással párhuzamosan tolódnak el. Az UV tartományban ugyanakkor szisztematikus vörös eltolódás figyelhető meg a két lépéses Cl-al történő szubsztitúció hatására mindkét sorozat esetében, mind a számolásokban, mind pedig a kísérletekben. Míg korábban ezt az eltolódást a növekvő ligandumtér felhasadáshoz társították, addig számításaink szerint a szubsztitúció hatására csökken a ligandumtér felhasadás. Ezt a szingulett-kvintett átmenetek energiája is alátámasztja. A Cl-al történő szubsztitúció mindkét sorozat esetében szisztematikus módon megnövelte a kvintett gerjesztett állapot élettartamát.

Amint azt az elméleti számolások is előre jelezték, az alapállapotú komplexek  $FeN_6$  központi részének szerkezete ebben az esetben sem változott meg jelentősen a szubsztitúciók hatására, melyet röntgendiffrakciós mérésekkel is igazoltunk. A  $Fe-N_{ax}$  távolság 0,001 – 0,003 Å-el változik a kétlépéses szubsztitúció hatására, a  $N_{eq}-N_{ax}-N_{eq}'$  szög pedig 0,01 – 0,03°-kal változik mindkét sorozat esetében.

A fenti eredmények részletes diszkussziója a következő folyóiratcikkekben jelent meg: Mariann Papp, Tamás Keszthelyi, Andor Vancza, **Éva G. Bajnóczi**, Éva Kováts, Zoltán Németh, Csilla Bogdán, Gábor Bazsó, Tamás Rozgonyi, György Vankó: Molecular Engineering to Tune Functionality: The Case of Cl-Substituted  $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$ , *Inorg. Chem.*, 2023, 62, 6397-6410.

Néhány előzetesen elvégzett DFT (B3LYP\*/TZVP) számolásunk arra engedett következtetni, hogy a pályae energiák nagyobb mértékű változása várható olyan, „vegyes” komplexek előállításával, amelyekben a két kapcsolódó szubsztituált terpiridin ligandum egyike ( $L_1$ ) elektronszívó tulajdonságú, míg a másik ( $L_2$ ) elektronküldő. Ezen komplexek előállítása, különösen tiszta formában történő előállítása nem triviális feladat, hiszen az egyes ligandumok komplexképzési tulajdonságai gyakran meglehetősen közel állnak egymáshoz, így oldatban egy összetett oldategyensúly alakul ki, melyben egyszerre vannak jelen az  $\text{Fe(II)}-(L_1)_2$ , az  $\text{Fe(II)}-(L_2)_2$ , valamint az előállítani kívánt  $\text{Fe(II)}-L_1L_2$  komplexek. További problémát jelent az eltérő elektronikai tulajdonságú ligandumok gyakran eltérő oldhatósága is. Hasonló rendszerek esetén az irodalomban ugyan találtunk néhány ismertetett szintézismódszert, ám ezek egyike sem vált be maradéktalanul, így saját szintézismódszert kellett kidolgoznunk ezen komplexek előállítására. A vegyes komplexek sikeres szintézisében fontos szerepet játszott a különböző oldószer elegyek alkalmazása, illetve az, hogy kiindulási vas vegyületként nem a homoleptikus komplexek előállítása során már jól bevált  $\text{Fe(II)}$ -sókat alkalmaztuk, hanem  $\text{Fe(III)}$ -sókat, és a komplexeket utólag redukáltuk aszkorbinsav segítségével. Az előállított komplexek tisztítása oszlopkromatográfias módszerrel történik. Az elektrokémiai mérések előzetes eredményei alapján elmondható, hogy a komplexek oxidációs és redukációs tulajdonságai szignifikánsan eltérnek a megfelelő ligandumokat tartalmazó homoleptikus komplexekétől, így az előzetesen elvégzett DFT (B3LYP\*/TZVP) számolásokkal összhangban, valóban sikeresen befolyásoltuk a pályae energiákat, így a HOMO-LUMO távolságot is. Sikeresen előállítottuk a  $\text{Fe(II)}-(\text{tpy})-(4'\text{-Cl-tpy})$  és a  $\text{Fe(II)}-(4'\text{-OH-tpy})-(4'\text{-CN-tpy})$  heteroleptikus komplexeket, melyek részletes vizsgálata (UV-vis, IR,  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer, TOAS) jelenleg is folyamatban van, csakúgy, mint további hasonló vegyeskomplexek előállítása.

A szubsztituált tpy ligandumot tartalmazó komplexeken túl vizsgáltunk egy, az oldalgűrűben módosított tpy-származék  $\text{Fe(II)}$  komplexet is. Ez a ligandum a 2,6-bis(quinolin-8-il)piridin volt, amely a tpy-hez képest egy extra kondenzált hatos gyűrűt tartalmaz mindkét oldalsó gyűrűn, ezáltal a koordinálódó N atomok távolabb kerülnek egymástól, lehetővé téve egy szabályosabb, a tpy-hez képest kevésbé feszített szerkezet létrehozását, amely az irodalmi adatok alapján az MLCT élettartam megnövekedéséhez vezethet. A komplexet előállítása mellett sor került annak teljesskörű szerkezeti (röntgendiffrakció) és spektroszkópiai (UV-vis, IR, EXAFS,  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer, TOAS), valamint spektroelektrokémiai jellemzésére, melyet DFT számolások is kiegészítenek.

A kutatócsoportban szintén vizsgálták a  $\text{Fe(II)}$ -fenantrolin komplex gerjesztést követő relaxációjának dinamikáját is. A spektroelektrokémiai vizsgálatok, és a segítségükkel szimulált

különbségi spektrum ebben az esetben is hozzájárult annak beazonosításához, hogy a relaxációs folyamat meddig töltésátviteli jellegű, és mikortól játszanak szerepet a fémen centrált állapotok.

Az összes eddig említett és vizsgált komplexre igaz, hogy habár elektrolízissel közel sztöchiometrikus mennyiségben előállítható mind az oxidált, mind a redukált forma, egyik sem stabil, a potenciálkülönbség megszűnését követően a visszaalakulás szinte pillanatszerű. Ez alól az egyetlen kivételt a Fe(II)-4'-N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>-t-ty komplex képezi, melynek oxidált formája néhány 10 percen keresztül is stabilnak bizonyult. Azonban még ez az időtartam is messze elmarad attól, ami szükséges lenne egy laboratóriumi röntgenabszorpciós mérés kivitelezéséhez (néhány óra – 1 nap, a vizsgálni kívánt energiatartománytól függően), így az eredetileg tervezett ex situ mérések nem voltak megvalósíthatóak, így az in situ mérésekre próbáltunk fókuszálni. Az in situ elektrokémiai röntgencellának számos követelménynek kell megfelelnie. Ezek közül az egyik legfontosabb, hogy a cella anyaga kémiaiilag megfelelően inert legyen hosszú távon is, hiszen a tervezett mérések időigényesek és szerves oldószer használatát kívánják meg. Ugyan akkor figyelemmel kell lenni arra is, hogy a röntgennyaláb útjában ne legyenek azt nagy mértékben elnyelő anyagok, hiszen ez jelentősen lecsökkenti a hasznos fotonok számát. Fontos ugyanakkor a viszonylagos könnyű megmunkálhatóság, valamint az ár is. A prototípusban a cellatest acél, az ablakok pedig néhány mikronos PEEK-fóliák. Az elektrokémiai mérésekhez szükséges háromelektrodos rendszerben Pt munka- és ellenelektrodát alkalmazunk, valamint hagyományos Ag/AgCl referencia elektrodát.

A projekt megvalósítását a COVID-19 járvány több szempontból is igen negatívan befolyásolta. A járványügyi veszélyhelyzet alatti korlátozások, lezárások és ügyeleti működési rend nagyban hátráltatták a kísérleti munka elvégzését, jelentős késedelmeket okozva ezáltal a kutatási terv megvalósításában. A szükséges vegyszerek, laborszerek beszerzése szintén nehézségekbe ütközött a szállítási és ellátási problémák miatt. Ezen időszak alatt a nemzetközi tudományos konferenciák jórésze szintén elmaradt, így az eredmények konferenciákon történő bemutatása sem volt lehetséges. A költségtervben a külföldi utakra tervezett összeg (részvételi díj, napidíj, annak járulékai stb.) nagy részének eredeti célra történő felhasználása nem volt lehetséges, így ezen összegeket, az NKFIH engedélyével, egy Ivium Vertex.One.DC (100mA/21V) potenciosztát/galvanosztát, illetve a hozzátartozó kábelek, adapterek és szoftver megvásárlására fordítottuk. A potenciosztát beszerzése elősegíti az elektrokémiai mérések elvégzését a Wigner FK-ban azokban az esetekben, amikor nincs szükség egyidejű UV-látható spektroszkópiái mérésekre is, illetve szerves részét képezi a folyamatos fejlesztés alatt álló laboratóriumi röntgenspektrométerrel csatolt elektrokémiai mérőelrendezésnek.

A projekt során egyetlen online konferenciárészvételre volt lehetőség, ez a „XAFS2022 18th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure” címmel 2022 július 10 – 15 között Sydney-ben, Ausztráliában megrendezett konferencia volt. Az előadás címe: Laboratory EXAFS Spectroscopy for Routine Sample Characterization with an Enhanced von Hámos X-ray Spectrometer, szerzői: Bajnóczi Éva, Jihad El Guettioui, Mikeházi Antal János, Németh Zoltán és Vankó György.

A fenti okok miatt továbbá a projekt az NKFIH engedélyével 2023. 05. 31-ig, 6 hónappal, meghosszabbításra került, melynek alapja a 2020. évi LVIII. törvény (2020. évi CIV. törvénnyel módosított) 7. paragrafusa.

A projekt során megkezdett témát a továbbiakban is folytatni kívánjuk, mivel mind a 4', mind az 5, 5'' helyzetű szubsztitúció esetén is teljesülni látszik a kvintett állapot élettartamát általánosan leíró inverz energiakülönbségi szabály, ennek elektronszerkezeti okai azonban nem nyilvánvalóak. Ezen vizsgálatok kiegészítésére, ill. a kvintett-szingulett átmenet mechanizmusának részletesebb feltárására rendeltük következő további ligandumokat: 4'-diethanol-amino-2,2':6',2''-terpyridine, 4'-diamino-2,2':6',2''-terpyridine, 4'-(furan-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine-4,4''-diamin, 5,5''-dinitro-2,2':6',2''-terpyridine, 5,5''-dihydroxy-2,2':6',2''-terpyridine, 5,5''-dihmetoxy- 2,2':6',2''-terpyridine, 2,2':6',2''-terpyridine-5,5''-dicarbonitrile, 6,6''-dibromo-2,2':6',2''-terpyridine.