

Paramágneses átmenetifém komplexek szerkezetvizsgálata ESR spektroszkópia segítségével

A kurzus részletes tematikája:

1-2. hét: Az ESR spektroszkópia története, összehasonlítás a többi spektroszkópiával. ESR aktív anyagok. Elektron-Zeeman kölcsönhatás, különböző frekvencián működő spektrométerek. Az ESR abszorpció egy molekulára, majd makroszkopikus mintára, spinrelaxáció. Az ESR spektrométer felépítése, modulációs mérés technika. Az ESR spektrum finomszerkezete: hiperfinom kölcsönhatás (Fermi kontakt kölcsönhatás, dipól-dipól, spinpolarizáció). A vonalak száma és intenzitása (Pascal háromszög), kölcsönhatás erőssége McConnell egyenlet.

3. hét: A paramágnesesség feltételei átmeneti fémionok esetén. Paramágneses fémionok elektronszerkezete, kis és nagy spinszám. A spektrumok alakja oldatban, izotróp ESR spektrumok. A vonalszélességek leírási módjai. Oldategyensúlyok, lépcsőzetes deprotonálódással képződő komplexek, spektrumfelbontás oldatban, szobahőmérsékleten. A pH-függő ESR spektrumsorozatok és a „két-dimenziós” spektrumértékeléssel nyerhető ESR paraméterek és képződési állandók. Hőmérséklet- és időfüggő ESR spektrumok.

4. hét: A spektrumok alakja megfagyasztott oldatban és porokban, g- és A-tenzor irányfüggése. A fémkomplexek geometriája, d-szintek felhasadása különböző ligandumterekben. Az ESR spektrumok alakja Cu(II), VO(IV), Co(II), Fe(III), Ni(III), Ru(III) komplexekben.

5. hét: Anizotróp spektrumokból nyerhető további információk (dimer komplexek, koordinációs izomerek kimutatás). Kétdimenziós spektrumsorozatok értékelése (pH-, idő- és hőmérsékletfüggő spektrumok).

6. hét: Impulzus ESR technikák elméleti alapjai. Paramágneses fémkomplexekben a ligandum nitrogének vagy protonok csatolási állandóinak meghatározása Electronspin Echo Envelop Modulation (ESEEM), Electron-nuclear double resonance (ENDOR), Hyperfine sublevel correlation spectroscopy (HYSCORE) és electron-electron double resonance detected NMR (EDNMR) mérésekkel.

7-10. hét: Egész napos (10-16 óra között) laborlátogatás Budapesten (Bertalan Lajos u. 9, 1111, BME „L” Épület). ESR műszer megismerése és néhány előre elkészített minta mérése. (A hallgatók saját mintát is készíthetnek, amennyiben saját kutatási témájukban vannak paramágneses komplexeik.) Ha nincs saját minta, akkor egy stabil gyök spektrumának mérését végezzük el különböző mérési paraméterek (modulációs amplitúdó, mikrohullámú teljesítmény) mellett, valamint néhány Cu(II)-komplex oldatának ESR spektrumait vesszük fel oldatban szobahőmérsékleten valamint megfagyasztott oldatban, cseppfolyós nitrogént tartalmazó dewarban (77K).

11-14. hét: A DOSBox és az „epr” programok telepítése. Gyök spektrum és Cu(II) komplexek oldat spektrumainak illesztése az „epr” programmal. Izotróp EPR paraméterek meghatározása.

A szuperponált spektrumok két komponensre való bontása. A „2d_epr” program telepítése. pH-függő oldat spektrumok értékelése. Anizotrop Cu(II) komplex spektrumok illesztése axiális g-tenzorral.

Ajánlott irodalom:

Electron Paramagnetic Resonance Theory, E. Duin

EPR Spectroscopy Used in Solution Speciation Studies of Paramagnetic Transition Metal Complexes, Nóra Veronika May, Antal Rockenbauer and Éva Anna Enyedy

EPR Spectroscopy: Fundamentals and Methods, Daniella Goldfarb and Stefan Stoll, Wiley