

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

93. évfolyam, 1987. május

A szaharóz különböző oxidációs állapotú mangánnal képzett komplexei

NAGY LÁSZLÓ, GAJDA TAMÁS és BURGER KÁLMÁN
JATE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéke, 6720 Szeged, Dóm tér 7.

PÁLI TIBOR

MTA Szegedi Biológiai Központ Biofizikai Intézete, 6726 Szeged, Középfasor 52.

A mangán létfontosságú alkotója több biológiai redoxirendszernek, mint például a fotoszisztema II^{1, 2} és különböző enzimeknek, mint a piruvát karboxiláz³, szuperoxid dizmutáz⁴ és a diamin oxidáz⁵ stb. E makromolekulák biokatalitikus hatása főleg a különböző oxidációs állapotú (+2, +3, +4) mangán redoxi reakcióinak tulajdonítható.

E biológiai rendszerek viselkedésének jobb megértéséhez a bioaktív molekulákat szimuláló kis molekulásúlyú mangánkomplexeket állítottak elő és vizsgáltak különböző módszerekkel⁶⁻¹³.

Sawyer és munkatársai kimutatták, hogy a Mn(III) katekol komplexe nemvizes közegben reverzibilisen megköti és leadja a molekuláris oxigént¹⁴. Ezzel a módszerrel a szerzők a fotoszisztema II-ben Kok és munkatársai által feltetelezett oxigén-fejlődési modell utolsó lépését szimulálták¹⁵. A mi célunk hasonló, vizes közegben működő modell keresése volt. Ezért rendszeres vizsgálatsorozatot kezdtünk a cukortípusú ligandumok mangánkomplexei redoxitulajdonságainak

megismerése céljából¹⁶. Ez a dolgozat a különböző oxidációs állapotú mangán-szaharóz komplexek vizsgálatának eredményeiről számol be.

Kísérleti rész

A polarográfiás, az ellenőrzött potenciálú elektrolízises, a potenciometriás, valamint a spektrofotometriás méréseket az előző dolgozatunkban leírtak szerint végeztük el¹⁶. Az ESR spektrumokat JEOL-JES-PE spektrométeren vettük fel, szobahőmérsékleten kvarcküvetében, nitrogén atmoszférában. Mivel az oldatok oxigénre érzékenyek, a méréseket zárt küvetében végeztük.

Kísérleti eredmények és értékelésük

Polarográfiás vizsgálatok

A mangán-szaharóz rendszer polarográfiás jellemzőit, valamint a polarográfiás lépcsőknek az egyes elektronátmenetekhez való rendelése céljából végzett ellenőrzött potenciálú elektrolízisvizsgálatok eredményeit az 1. táblázatban foglaltuk össze.

Néhány jellemző polarogramot mutat be az 1. ábra.

A mangán(II) polarogramján feleslegben lévő szaharóz jelenlétében, erősen lúgos közegben és inert atmoszférában, egy katódos és egy anódos lépcső jelenik meg (1. ábra a). A katódos lépcső határarama kétszer nagyobb, mint az anódos lépcsőé. Az ellenőrzött potenciálú elektrolíziseredmények alapján a katódos lépcsőt a mangánt(II) → mangán(0) redukcióhoz, az anódos lépcsőt a mangán(II) → mangán(III) oxidációhoz rendeltük. A mangán(III) → mangán(IV) oxidációs átmenet nem jelenik meg független lépcsőben a polarogramon. Az utóbbi folyamatnak potenciometriás vizsgálataink szerint olyan kicsi a redoxipotenciálja, hogy azt a csepegő higanyelektrod anódos oldódása elfedi.

¹⁶ L. Nagy, I. Horváth, K. Burger: Inorg. Chim. Acta, 107. 179. 1985.

- ¹ R. L. Heat: Int. Rev. Cytol., 34. 49. 1973.
² G. M. Cheniae: Ann. Rev. Plant. Physiol., 21. 467. 1970.
³ M. C. Scrutton, M. F. Utter, A. S. Mildvan: J. Biol. Chem., 241. 3480. 1966.
⁴ B. B. Keele, J. M. McCord, J. Fridovich: J. Biol. Chem., 245. 6176. 1970.
⁵ M. J. C. Crabbell, R. D. Waight, W. G. Bardsley, R. W. Barker, J. O. Kelly, P. F. Knowles: Biochem. J., 155. 679. 1976.
⁶ K. D. Magers, C. G. Smith, D. T. Sawyer: Inorg. Chem., 17. 515. 1978.
⁷ M. E. Bodini, L. A. Willis, T. L. Riechel, D. T. Sawyer: Inorg. Chem., 15. 1538. 1976.
⁸ M. E. Bodini, D. T. Sawyer: J. Am. Chem. Soc., 98. 8366. 1976.
⁹ D. T. Sawyer, M. E. Bodini, L. A. Willis, T. L. Riechel, K. D. Magers: Bioinorg. Chem., 2. 330. 1977.
¹⁰ B. U. Nair, G. C. Dismukes: J. Am. Chem. Soc., 105. 124. 1983.
¹¹ K. Yamaguchi, D. T. Sawyer: Inorg. Chem., 24. 971. 1985.
¹² R. T. Richens, C. G. Smith, D. T. Sawyer: Inorg. Chem., 18. 706. 1979.
¹³ B. Mabad, J. P. Tuchagues, Y. T. Hwang, D. N. Hendrickson: J. Am. Chem. Soc., 107. 2801. 1985.
¹⁴ K. D. Magers, C. G. Smith, D. T. Sawyer: J. Am. Chem. Soc., 100. 989. 1978.
¹⁵ B. Kok, B. Forbush, M. McGloin: Photochem. Photo-biol., 11. 457. 1970.

I. táblázat

A mangán-szaharóz rendszer polarográfiai jellemzői és az ellenőrzött potenciálú elektrolízis eredményei

Elektrodfolyamat	$E_{1/2}$ (V vs. SCE)	α	$\bar{i}_d(\mu A)$	Kontrollált potenciálú elektrolízis (V vs. SCE)	n
$Mn(II) \rightarrow Mn(III)^a$	-0,447	0,938	1,62	-0,30	1,02
$Mn(II) \rightarrow Mn(O)^a$	-1,732	0,832	3,50	-1,75	2,10
$Mn(III) \rightarrow Mn(II)^a$	-0,474	0,980	2,29	-0,60	0,99
$Mn(II) \rightarrow Mn(III)^b$	-0,542	1,004	1,89	—	—
$Mn(II) - Mn(III) \rightleftharpoons Mn(III) - Mn(III)^b$	-0,493	1,019	1,80	—	—

Az oldat összetétele: [szaharóz] = 0,65 mol dm⁻³; [mangán] = 2,5 · 10⁻³ mol dm⁻³^a [NaOH] = 1 mol dm⁻³^b [NaOH] = 3 mol dm⁻³ α = átmeneti tényező, a folyamat reverzibilitásának mértéke n = az ellenőrzött potenciálú elektrolízis eredményei alapján nyert elektronszám-változás

A polarogramok logaritmikusan elemzése azt mutatta, hogy az anódos lépcső reverzibilis, míg a katódos lépcső kvázi-reverzibilis.

A mangán(II) lúgos oldatának színe, szaharóz feleslegében, ha az oldatot levegőn 30 percig állni hagyjuk, fokozatosan megváltozik, világos sárgától a lilán át a barnáig. A lila szín gyorsan megjelenik és intenzitása fokozatosan növekszik. E színváltozás során időről időre felvettük az oldat

polarogramját. Úgy találtuk, hogy az eredeti anódos $Mn(II) \rightarrow Mn(III)$ oxidációs lépcső a színváltozás során fokozatosan redoxi jellegűvé változik (1. ábra b). A lila szín intenzitása (az oldat abszorpciós maximuma 490 nm-nél van) akkor a legnagyobb, mikor a redoxi lépcső anódos és katódos árama egyenlő nagyságú.

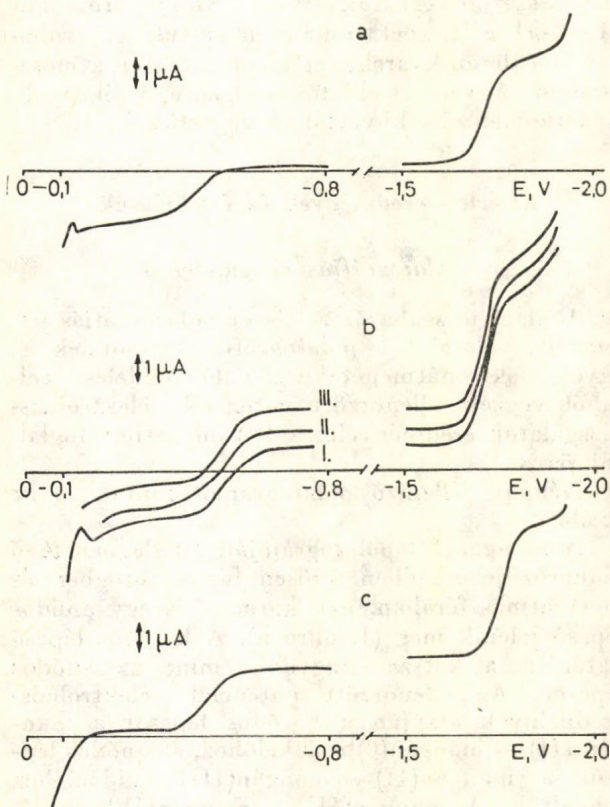
Ezen megfigyelések alapján feltételezhető, hogy a lila színű oldatban a kromofor binukleáris mangán komplex, egy $Mn(II)$ és egy $Mn(III)$ központi atommal. Ezt a lila színű komplexet ellenőrzött potenciálú elektrokémiai oxidációval (-0,3 V-nál) is előállítottuk.

Ha 60 percig oxigént buborékolatunk át a feleslegben lévő szaharózt tartalmazó, lúgos mangán(II) oldaton, barna kromofor alakul ki. A barna oldat polarogramján két katódos lépcső található (1. ábra c). Az ellenőrzött potenciálú végzett elektrolízis eredményei alapján az első katódos lépcsőt ($E_{1/2} = -0,474$ V) a $Mn(III) \rightarrow Mn(II)$ átmenethez, míg a másodikat ($E_{1/2} = -1,732$ V) a $Mn(II) \rightarrow Mn(0)$ redukcióhoz rendeltük. A kísérletek szerint a mangán(III)-szaharóz komplexet elemi oxigénnel nem lehet mangán(IV) komplexszé oxidálni.

Reverzibilis és kvázi reverzibilis elektrodfolyamatok esetében a polarográfiai adatok segítségével meghatározható az oldatban levő komplexek összetétele (fém : ligandum : OH⁻ arány). Ennek megfelelően mértük a mangán(II) → mangán(0) átmenet féllépcső-potenciáljának eltolódását a lúg és a szaharóz koncentrációjának függvényében. A méréseket olyan koncentrációtartományban végeztük, ahol csak a maximális koordinációs számú komplex képződik, az elektrodfolyamat elektronszám-változásának (n) ismeretében a következő¹⁷ összefüggés alapján határoztuk meg a komplexben kötött ligandumok (szaharóz, illetve OH⁻) számát (p):

$$\Delta E_{1/2} = -p \frac{0,0591}{n} \Delta \log C_x$$

(ahol $\Delta E_{1/2}$ jelenti a féllépcső-potenciál, $\Delta \log C_x$ pedig a szaharóz-, illetve lúgkoncentráció logaritmusának a változását). Az eredményeket a 2. táblázatban foglaltuk össze. Az adatokból lát-



1. ábra

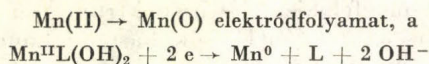
A mangán-szaharóz rendszer polarogramjai

a, [szaharóz] = 0,65 mol dm⁻³; [NaOH] = 1 mol dm⁻³; [Mn] = 2,87 · 10⁻³ mol dm⁻³ inert atmoszférábanb, [szaharóz] = 0,65 mol dm⁻³; [NaOH] = 3 mol dm⁻³; [Mn] = 2,87 · 10⁻³ mol dm⁻³

A felvételek: I. 5 perc, II. 10 perc, III. 30 perc levegőn való állás után készültek

c, A mangán(III)-szaharóz komplex polarogramja. A koncentrációk ugyanazok mint a-ban

ható, hogy a



reakció szerint játszódik le, azaz a redukció során két hidroxidion és egy ligandum válik szabaddá. Tehát a monomer mangán(II)-szaharóz komplex összetétele $\text{Mn}^{\text{II}}\text{L}(\text{OH})_2$ (a komplex töltését nem tüntetve fel).

A mangán(II) komplex oxidációs és a mangán(III) komplex redukciós lépcsőjének analízisére a

$$\Delta E_{1/2} = -(p-q) \frac{0,0591}{n} \Delta \log C_x$$

összefüggést¹⁸ alkalmaztuk, amelyben az ismerteken túl p és q jelenti az egy fémionra eső ligandumok számát az oxidált, illetve redukált komplexben. Az eredmények a 2. táblázatban láthatók.

2. táblázat

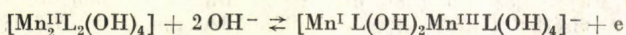
A mangán-szaharóz komplex összetételének meghatározása polarográfias módszerrel

Elektródfolyamat	Egy fémionra eső ligandumszám megváltozása az elektródfolyamatban	
	OH ⁻	szaharóz
Mn(II) → Mn(O)	-1,90	-1,04
Mn(II) → Mn(III)	+1,82	0
Mn(III) → Mn(II)	-1,85	0
Mn(II) ⇌ Mn(III)	±2,00	0

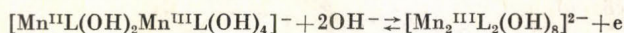
A Mn(II) → Mn(III) oxidáció során a komplexben kötött szaharóz ligandumok száma nem változik meg, ugyanakkor mangánatomonként a komplex két hidroxidiont vesz fel. A Mn(III) → Mn(II) redukció természetesen két hidroxidion szabaddá válásával megy végbe. A redoxilépcső féllépcső-potenciáljának lúgkoncentráció-függése is azt mutatta, hogy az elektródfolyamat során két hidroxidion le- és felvétele megy végbe, a komplexben kötött szaharóz ligandumok számának megváltozása nélkül (2. táblázat).

A mangán(II)-szaharóz komplex polarográfias redukciójának diffúziós határárama a lúgkoncentráció növelésével maximumot mutat. A mangán(II)-szaharóz komplex ESR spektrumai (3. ábra), illetve irodalmi analógiák alapján⁷ feltételeztük, hogy ennek a jelenségnek az oka az erősen lúgos közegben (1–4 mol dm⁻³ NaOH) a dimer komplex képződésének irányában eltolódott monomer–dimer egyensúly. A dimer $[\text{Mn}_2\text{L}_2(\text{OH})_4]$ mangán(II)-komplex a 2. táblázat adatai alapján a következő egyenletnek megfelelően vesz részt az elektródreakcióban:

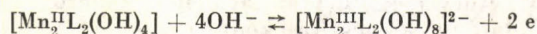
a) A mangán(II)-komplex oxidációja a lila vegyesoxidációs állapotú mangán(II, III)-komplexszé



b) A lila komplex oxidációja barna színű mangán(III)-komplexszé



c) A dimer mangán(II)-komplex oxidációja mangán(III)-komplexszé



A mangán(IV)-komplex képződését polarográfias módszerrel nem észleltük egyik rendszerben sem.

A mangán(II)-szaharóz komplex látszólagos stabilitási állandóját a klasszikus De Ford—Hume-módszerrel¹⁹ nem lehetett meghatározni, mivel szaharóz távollétében a fémion hidroxidcsapadék-ként kiválik az oldatból.

A kompetíciós módszert (EDTA segédligandum segítségével) előző vizsgálataink¹⁶ során sikeresen alkalmaztuk a mangán-laktobionát rendszerben, a fenti feladat megoldására. A mangán(II)-szaharóz komplex esetében azonban ez a módszer sem vezetett eredményre a mangán(II)-EDTA és mangán(II)-szaharóz komplexek stabilitási állandói közötti rendkívül nagy különbség miatt. Sikeresen alkalmaztuk azonban az EDTA kompetíciót a vegyesoxidációs állapotú mangánt és a mangán(III)-at központi atomként tartalmazó szaharóz-komplexek stabilitási állandóinak meghatározására.

A módszer azon alapul, hogy a mangán-EDTA komplexek polarográfiasan inaktívak és az alkalmazott koncentrációtartományban a redukciós lépcsők határárama, az Ilkovic-egyenletnek megfelelően, lineáris összefüggést mutat a mangán-szaharóz komplex koncentrációjával.

Ismerve a mangán, a szaharóz, a hidroxidion és az EDTA analitikai koncentrációját a vizsgált oldatokban, a komplexek összetételét (fém-ligandum arányt), valamint a mangán(II)-, illetve mangán(III)-EDTA komplexek stabilitási állandóit, a megfelelő látszólagos stabilitási állandó kiszámítható volt az EDTA segédkomplekxképző hatására fellépő diffúziós határáram-csökkenésből. A számítás menetét előző dolgozatunkban írtuk le¹⁶. Az eredményeket a 3. táblázatban foglaltuk

3. táblázat

A szaharóz komplexek látszólagos képződési állandói

Összkoncentráció (mol dm ⁻³)			A komplex összetétele	log β értéke
Mn	Szaharóz	OH ⁻		
1,35 · 10 ⁻³	0,65	3,0	$[\text{Mn}^{\text{II}}\text{L}(\text{OH})_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{L}(\text{OH})_4]^-$	37,0
1,35 · 10 ⁻³	0,55	1,0	$[\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{L}_2(\text{OH})_8]^{2-}$	51,9

$$\beta_{\text{Mn}^{\text{II}}\text{L}(\text{OH})_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{L}(\text{OH})_4} = \frac{[\text{Mn}^{\text{II}}\text{L}(\text{OH})_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{L}(\text{OH})_4]}{[\text{Mn}^{2+}][\text{Mn}^{3+}][\text{L}]^2[\text{OH}]^6}$$

$$\beta_{\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{L}_2(\text{OH})_8} = \frac{[\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{L}_2(\text{OH})_8]}{[\text{Mn}^{\text{III}}]^2[\text{L}]^2[\text{OH}]^8}$$

¹⁷ J. Heyrowsky, J. Kuta: Principles of Polarography, Academic Press, New York, 1966. p. 86.

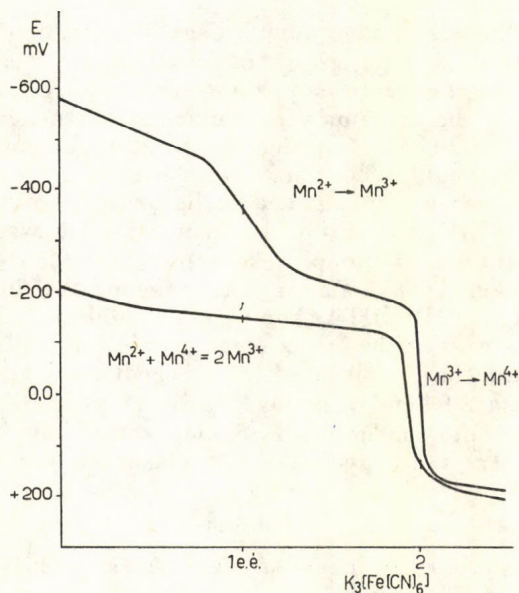
¹⁸ I. M. Kolthoff, J. J. Lingane: Polarography, Vol. I. Interscience, New York, 1952. Chap. XII.

¹⁹ D. D. DeFord, D. N. Hume: J. Am. Chem. Soc., 73. 5321. 1951.

össze. A nagy stabilitási állandó tükrözi a mangán-szaharóz komplexek nagy stabilitását lúgos közegben.

Potenciometriás vizsgálatok

A $\text{Mn(II)} \rightarrow \text{Mn(III)}$ átmenet polarográfiás vizsgálatának kiegészítéseként a mangán(II)-komplexet $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ hexacianoferrát(III) mérőoldattal is oxidáltuk. A folyamatot potenciometriás módszerrel követtük platina és telített kalomelelektrodok mellett, nitrogén atmoszférában, a polarográfiás mérésekkel azonos összetételű oldatokban. Egy tipikus titrálási görbét a 2. ábra mutat be. Mint látható az oxidáció két egyelektronos lépésben zajlik le. A $\text{Mn(II)} \rightarrow \text{Mn(III)}$ oxidáció végpontja -400 mV -nál jelentkezik, összhangban a polarográfiás $E_{1/2}$ értékkel. A $\text{Mn(III)} \rightarrow \text{Mn(IV)}$ oxidáció $\approx 0 \text{ mV}$ -nál megy végbe. Ezért nem jelenik meg ez utóbbi lépés a csepegő higanyelektrodon. A második oxidációs lépésben a mangán(IV)-komplex képződését, az oldat spektruma is bizonyítja. A mangán(IV)-komplexet ekvivalens mennyiségű mangán(II)-vel mangán(III)-komplexszé redukáltuk, melyet ezt követően hexacianoferrát(III)-mérőoldattal egy lépésben visszaoxidáltunk mangán(IV)-komplexszé (2. ábra).



2. ábra

A mangán(II)-szaharóz rendszer $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ hexacianoferrát-mérőoldattal történt potenciometriás titrálásának görbéi

$[\text{NaOH}] = 2,5 \text{ mol dm}^{-3}$; $[\text{szaharóz}] = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$;
 $[\text{Mn}] = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

A mérések inert atmoszférában Pt indikátor elektróddal és kalomel vonatkoztató elektróddal történtek,
 $T = 298 \text{ K}$

Spektroszkópiás mérések

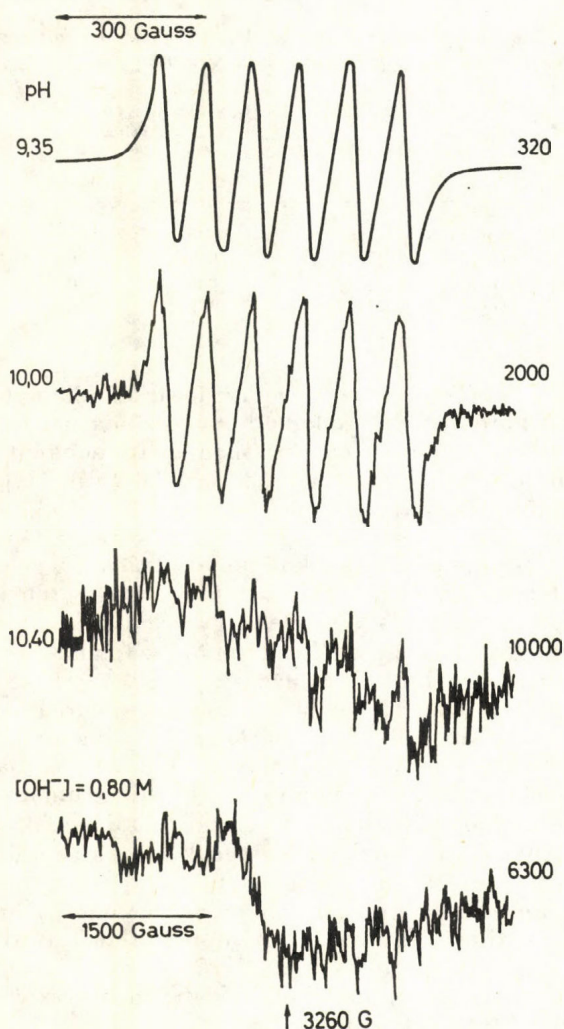
ESR vizsgálatok

A $2,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ mangán(II)-t és $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ szaharózt tartalmazó vizes oldat ($\text{pH} < 6$) ESR spektruma 6, majdnem azonos

intenzitású, vonalat mutat a mangán $5/2$ -es magspinjének megfelelően. Ez a spektrum gyakorlatilag azonos a mangán(II)-sók hasonló koncentrációjú oldatainak spektrumával. A spektrum szélessége 650 G , a g értéke pedig $2,017 \pm 0,02$ (3. ábra, 1. görbe).

Inert atmoszférában, nátrium-hidroxid hozzáadásával az oldat pH -jának növelése kb. $\text{pH} = 10$ -ig nem okoz jelentős változást a spektrumban, csak annak intenzitása csökken (3. ábra, 2. görbe).

Tovább lúgosítva az oldatot, $\text{pH} 10,4$ -nél a vonalintenzitás tovább csökken és a vonalszélesség jelentősen megnő (3. ábra, 3. görbe), majd $0,80 \text{ mol dm}^{-3}$ lúgkoncentrációnál a spektrum hatvonalas struktúrája teljesen eltűnik (3. ábra, 4. görbe). Az ekkor jelentkező ESR spektrum 1500 G széles, a g értéke $2,017 \pm 0,020$, az intenzitása pedig kb. húszszor kisebb, mint az eredeti mangán(II)-spektrumé.



3. ábra

A mangán(II)-szaharóz komplex ESR spektrumának változása a pH függvényében

$[\text{Mn}] = 2,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; $[\text{szaharóz}] = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$
 A kísérleti feltételek: mikrohullámú frekvencia $9,276 \text{ Hz}$;
 mikrohullámú áram 15 mV ; modulációs frekvencia 100 KHz ;
 modulációs amplitúdó 106 ; a minta hőmérséklete 300 K ;
 válaszidő $0,3 \text{ s}$; mérési idő 4 perc ; A relatív skálafaktort minden spektrumnál úgy választottuk, hogy a jelek azonos intenzitásúak legyenek

Az ESR spektrum utóbbi változása jelzi, hogy növelve a pH-t a mangán(II)-komplex dimerizálódik. A mangán-mangán kölcsönhatás eredményeként csökken a párosítatlan elektronok száma. Hasonló viselkedést tapasztaltak⁷ a mangán(II)-glukonát komplexnél is.

Ha oxigént buborékoltatunk át a mangán(II)-szaharóz erősen lúgos oldatán, az ESR jel intenzitása csökken, majd eltűnik, jelezve a mangán(II)-komplex oxidációját a megfelelő mangán(III)-komplexszé.

Ultraibolya és látható spektrofotometriás vizsgálatok

A mangán(II)-, a mangán(II, III)- (vegyes oxidációs állapotú), a mangán(III)- és a mangán(IV)-szaharóz komplexek ultraibolya és látható tartományú spektrumait a komponensek olyan koncentrációi mellett vettük fel, melyek biztosították a komplexek teljes kialakulását (4. ábra). A mangán(II)-komplex spektruma nem mutat karakterisztikus maximumot, az abszorbancia folyamatosan növekszik az ultraibolya tartomány felé haladva, hasonlóan a mangán(II)-glukonát és -laktobionát komplexekhez^{7, 16}.

A vegyes oxidációs állapotú komplexnek abszorpciós maximuma van 490 nm-nél ($\epsilon = 324 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), valamint minimuma 380 nm-nél ($\epsilon = 79 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). A mangán(III)-szaharóz komplex spektrumán 500 nm környezetében egy váll ($\epsilon = 511 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) és 280 nm-nél egy nagy intenzitású maximum ($\epsilon = 10\,810 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) jelentkezik.

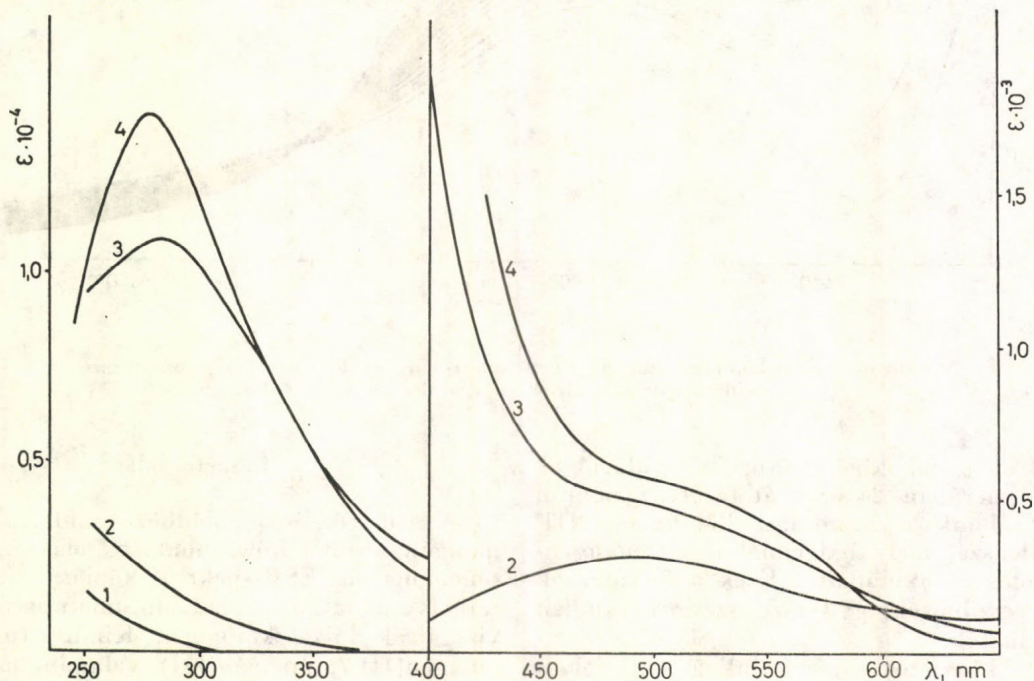
A mangán(IV)-komplex spektruma hasonló a mangán(III)-komplexéhez, csak a moláris abszorbanciában van jelentős különbség. A váll 500 nm

körül jelentkezik ($\epsilon = 580$), de az abszorpciós maximum egy kissé eltolódott a rövidebb hullámhosszak felé ($275 \text{ nm} = 14\,200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

A következőkben spektrofotometriás módszerrel követtük a mangán(II)-szaharóz komplex kémiai oxidációját elemi oxigénnel lúgos oldatban. Az 5. ábrán bemutatott spektrumsorozat a mangán(II, III) vegyes oxidációs állapotú komplex megjelenését és koncentrációjának növekedését mutatja az oxidáció idejének függvényében. A lila színű komplexet maximális koncentrációban tartalmazó oldatot polarográfiai vizsgálatnak vetettük alá. A polarogram redoxilépcső jelenlétét mutatta. Az így előállított vegyes oxidációs állapotú komplexet $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ hexacianoferrát-oldattal kvantitatíven mangán(IV)-komplexszé oxidáltuk. A teljes oxidációhoz 1,5 ekvivalens hexacianoferrátra volt szükség mangániononként. E méréseink is igazolták, hogy a lila színű mangán-szaharóz komplex központi atomjainak oxidációs állapota +2 és +3.

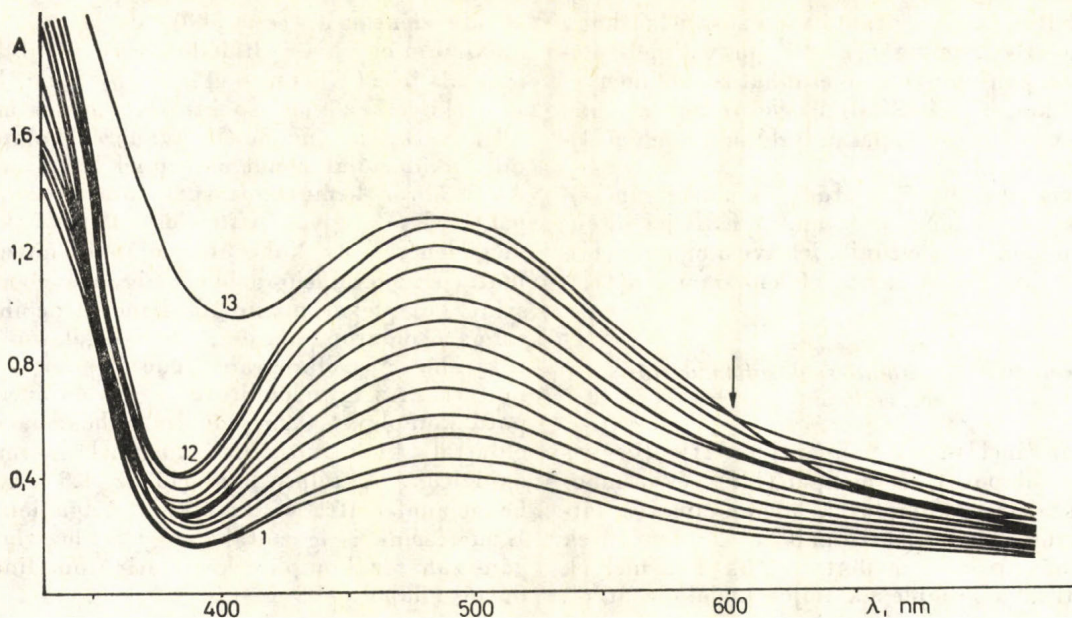
A vegyes oxidációs állapotú lila mangán(II, III)-komplex a levegő oxigénjének hatására fokozatosan mangán(III)-komplexszé oxidálódik. Az oxidáció során időről időre felvett spektrumsorozaton egy izobesztikus pont jelenik meg 680 nm-nél, jelezve a redoxiegyensúlyt a két szaharóz komplex között (6. ábra). A mangán teljes oxidációja után felvettük az oldat polarogramját, melyben a $\text{Mn(III)} \rightarrow \text{Mn(II)}$ katódos redukciós lépcső jelent meg. A komplexben lévő mangán +3-as oxidációs állapotát, annak hexacianoferrát mérőoldat segítségével történő oxidációjával is bizonyítottuk. A teljes oxidációhoz 1 ekvivalens oxidálószerre volt szükség mangánatomonként.

A mangán(III)-komplex, melyet a vegyes oxidációs állapotú mangán(II, III)-komplexből



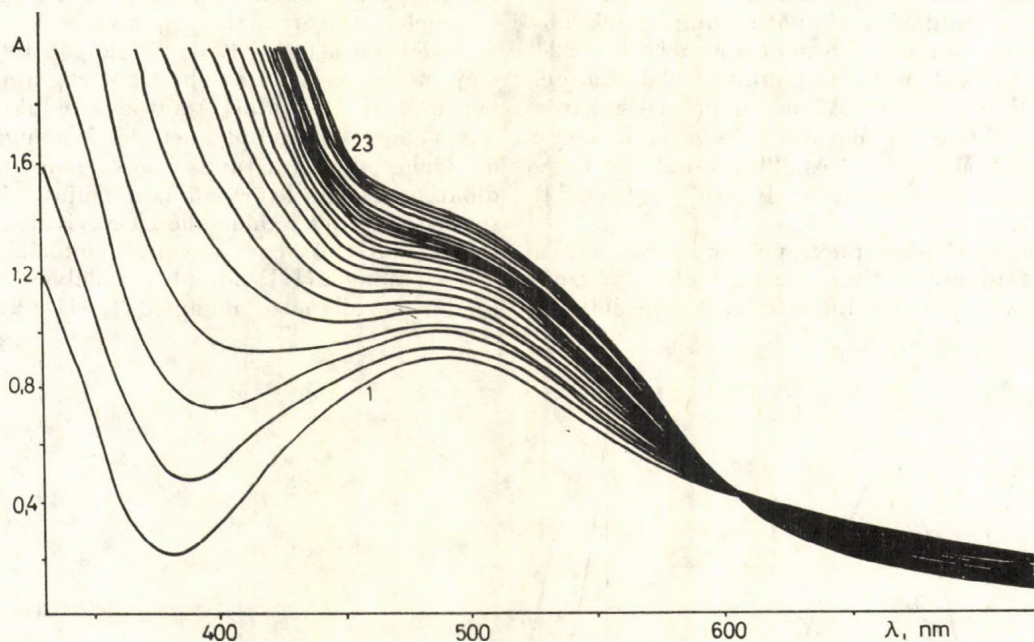
4. ábra

A mangán-szaharóz komplexek abszorpciós spektrumai 3 mólus NaOH oldatban
1. mangán(II); 2. mangán(II, III); 3. mangán(III); 4. mangán(IV)



5. ábra

A mangán(II)-komplex oxidációja molekuláris oxigénnel a vegyes oxidációs állapotú komplexszé 1–12 görbe: a kialakuló mangán(II, III)-komplex spektrumai. Az oxidáció ideje a görbe sorszámának növelésével nő. A 13. görbe mutatja mangán(II, III)-komplex mangán(III)-komplexszé történő oxidációjának kezdetét.



6. ábra

A mangán(II, III)-komplex oxidációja molekuláris oxigénnel mangán(III)-komplexszé. Az oxidáció ideje a görbe sorszámának növelésével nő.

állítottunk elő elemi oxigénnel történő oxidációval, inert atmoszférában 24 órán át tárolva, spontán visszaredukálódik a kiindulási lila mangán(II, III)-komplexszé, mely oxigénnel ismét mangán(III)-komplexszé oxidálható. Ezek a folyamatok teljesen reverzibilisek, így tetszés szerinti számban megismételhetők.

További kísérleteket tervezünk a fenti folyamat mechanizmusának felderítésére.

Összefoglalás

A szaharóz és a különböző oxidációs állapotú mangán közötti kölcsönhatást polarográfiás, potenciometriás, ESR-spektroszkópiás, valamint ultraribolya és látható spektrofotometriás módszerrel vizsgáltuk lúgos közegben. Kimutattuk stabilis mangán(II) és mangán(III), valamint mangán(II, III) vegyes oxidációs állapotú mangánkomplex képződését, melyek összetétele rendre $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{L}(\text{OH})_2]$, $\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{L}_2(\text{OH})_8]^{2-}$ és $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}\text{L}_2(\text{OH})_6]^-$

(ahol L = szaharóz). Kimutattuk, hogy a mangán(II)-szaharóz komplex lúgos közegben dimerizálódik. EDTA kompetícióval meghatároztuk a mangán(II, III), valamint a mangán(III)-szaharóz komplexek látszólagos stabilitási állandóit. A mangán(II)-szaharóz komplex $K_3[Fe(CN)_6]$ -dal sztöchiometrikusan mangán(III)-, illetve mangán(IV)-kompleksszé oxidálható. Molekuláris oxigénnel az oxidáció csak mangán(III)-komplex képződéséhez vezet. Utóbbi inert atmoszférában spontán redukálódik a vegyes oxidációs állapotú mangán(II, III)-kompleksszé. E vegyület oxigénnel újra mangán(III)-kompleksszé oxidálható. Ez a folyamat reverzibilis és többször megismételhető.

Saccharose complexes of manganese in different oxidation states. L. Nagy, T. Gajda, K. Burger and T. Páli

The interaction between saccharose and manganese in different oxidation states was studied in alkaline media by polarographic, potentiometric, ESR spectroscopic and UV-Vis spectrophotometric

method. The results showed that stable manganese(II) and manganese(III) complexes and a complex of manganese(II, III) in a mixed oxidation state were formed with the composition $[Mn^{II}L(OH)_2]$, $[Mn_2^{III}L_2(OH)_8]^{2-}$ and $[Mn^{II}Mn^{III}L_2(OH)_6]^-$, respectively. The manganese(II)-saccharose complex was shown to dimerize in alkaline media. The stability constants of the manganese(II, III) and manganese(III) complexes were determined. The oxidation of the manganese(II)-saccharose complex by a stoichiometric amount of $K_3[Fe(CN)_6]$ resulted in the formation of the manganese(III) and manganese(IV) complexes. However, oxidation by molecular oxygen only yielded the manganese(III) complex which reduced spontaneously in inert atmosphere to the mixed valence manganese(II, III) complex. The latter could be oxidized again by oxygen to the manganese(III) complex. This process proved to be reversible and could be repeated several times.

Szeged, JATE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
Erkezett: 1986. XI. 26.
Közlésre elfogadtuk: 1987. II. 3.

A mátrixhatás vizsgálata cukortípusú komplexek fémiontartalmának atomabszorpciós meghatározásánál

VERES SÁNDOR és STRURCZ EDIT

JATE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 7.

Az elektrokémiai és spektrofotometriás stabilitási vizsgálatok szerint a cukortípusú ligandumok a különböző fémionokkal stabilis komplexet képeznek¹⁻⁴. A szénhidrátok és származékaik komplexképző sajátágaival azok biológiai jelentősége, a humán- és állatgyógyászatban való alkalmazásuk miatt foglalkoztak. Ilyen ligandumokkal képzett komplexek fémiontartalmának meghatározására az atomabszorpciós eljárást kívánjuk alkalmazni. Ismeretes, hogy a komplexképzés befolyásolhatja a fémek atomabszorpciós meghatározását⁵⁻¹⁰. Az irodalomban találtunk néhány példát a cukrok hatására vonatkozóan is. A glükóz a kalcium

abszorpciójának csökkenését idézi elő, s ez a jelenség felhasználható a glükóz indirekt atomabszorpciós meghatározására¹¹. Megfelelő körülmények között a glükóz réz(II)-ionokból ekvivalens réz(I)-oxidot választ le, amely elkülönítve és oldva atomabszorpciós eljárással meghatározható, s ez egy újabb indirekt atomabszorpciós glükóz meghatározás¹². A cukrok zavarják a gyümölcslevek vastartalmának atomabszorpciós meghatározását, ami foszforsav hozzáadásával szüntethető meg^{6, 13}.

A bemutatott irodalmi példák felhívják a figyelmet arra, hogy a cukrok jelenléte a fémion oldatokban abszorpciaváltozást eredményezhet. Ezért foglalkoztunk a zavaró hatások megismerése érdekében a glükóz, a szorbit és a mannit réz(II)-, cink(II)-, vas(III)-, nikkell(II)-, króm(III)- és króm(VI)-komplexei lángatomizációs atomabszorpciós meghatározásával.

Kísérleti rész

Vizsgálatainkat MOM 190—A típusú egységáras atomabszorpciós spektrofotométerrel végeztük. Fényforrásként Originál Hanau — a cink esetében

¹¹ G. D. Christian, F. J. Feldman: Anal. Chim. Acta 40. 173. 1968.

¹² A. L. Potter, E. D. Ducay, R. M. Macready: J. Assoc. Off. Anal. Chem., 51. 748. 1968.

¹³ W. J. Price, J. T. Roos: J. Sci. Food Agr., 20. 437. 1969.

¹ R. L. Pecsok, R. S. Juvet: J. Am. Chem. Soc., 76. 202. 1954.

² R. L. Pecsok, J. Sandeva: J. Am. Chem. Soc., 77. 1498. 1955.

³ I. Zay, F. Gaizer, K. Burger: Inorg. Chim. Acta, 80. L9—L10. 1983.

⁴ L. Nagy, I. Horváth, T. Gajda, K. Burger, I. Kiricsi: Magyar Kém. Folyóirat, 91. 393. 1985.

⁵ G. F. Kirkbright, M. Sargent: „Atomic absorption and fluorescence spectroscopy”, Academic Press, London, 1974. 507—538. o.

⁶ W. J. Price: „Atomabszorpciós spektrometria”, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1977. 89., 92—98. és 157. o.

⁷ J. Mohay, M. Veress, Gy. Szász: Magyar Kém. Folyóirat, 84. 492. 1978.

⁸ J. Mohay, M. Veress, Gy. Szász: Magyar Kém. Folyóirat, 85. 465. 1979.

⁹ M. M. M. El. Defrawy, J. Posta, M. Beck: Magyar Kém. Folyóirat, 84. 569. 1978.

¹⁰ M. M. M. El. Defrawy, J. Posta, M. Beck: Magyar Kém. Folyóirat, 86. 59. 1980.