



# UNIwersytet Jagielloński w Krakowie

## STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

### **Mechanistic Studies on Manganese(III)-Porphyrin-Catalyzed Degradation of Organic Pollutants by Various Oxidants**

**mgr inż. Magdalena Procner**

Niniejsza rozprawa powstała jako efekt badań, których celem było określenie aktywności katalitycznej wybranej porfiryny manganowej w kontekście utleniania modelowych zanieczyszczeń organicznych. Pod tym kątem oceniono również potencjalną zdolność porfirynowych kompleksów Mn(III) do aktywacji kilku przyjaznych dla środowiska utleniaczy. W badaniach tych rolę testowanego katalizatora pełniła głównie komercyjnie dostępna sulfonowa pochodna porfiryny Mn(III) oznaczana skrótem Mn<sup>III</sup>(TPPS) oraz dodatkowo pochodna karboksylowa - Mn<sup>III</sup>(TCPP). Wybór wymienionych związków był podyktowany nie tylko ich łatwą dostępnością, ale również wysoką stabilnością w warunkach utleniających i bardzo dobrą rozpuszczalnością w roztworach wodnych w szerokim zakresie pH. W ramach przedstawionej pracy jako związki o charakterze utleniającym przebadane zostały: nadtlenek wodoru, kwas peroksyoctowy (PAA), chloran(I) sodu oraz peroksoboran(III) sodu (PBS). Rolę modelowych zanieczyszczeń poddawanych degradacji pełniły barwniki organiczne przede wszystkim Oranż II (ORII) należący do grupy związków azowych.

Jednym z najważniejszych celów pracy było wykazanie zdolności porfirynowych kompleksów Mn(III) do aktywacji utleniaczy. Dlatego też pierwszym etapem pracy było przebadanie oddziaływania ww. kompleksu manganu z nadtlenkiem wodoru w zasadowych

roztworach wodnych (roztwory NaOH oraz bufony węglanowe o  $\text{pH} = 9 - 12$ ). Zaobserwowano, że reakcja nadtlenu wodoru i  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPPS})$  prowadzi do powstania produktu przejściowego - okso-kompleksu. Dodatkowo udowodniono, że wspomniany okso-kompleks manganu(IV/V) reaguje z nadmiarem  $\text{H}_2\text{O}_2$ , co powoduje odtworzenie się wyjściowego substratu -  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPPS})$ .  $(\text{TPPS})\text{Mn}^{\text{IV/V}}=\text{O}$  reaguje z cząsteczką  $\text{H}_2\text{O}_2$  obecną w układzie i katalizuje jej rozkład, a jedynymi produktami reakcji oprócz  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPPS})$  są tlen cząsteczkowy oraz woda. W ten sposób zamyka się cykl katalityczny, a kompleks manganu może oddziaływać z kolejnymi cząsteczkami utleniacza. Na podstawie powyższych obserwacji stwierdzono, że badana porfiryna manganu(III) wykazuje aktywność podobną do enzymu - katalazy. Aktywność ta została scharakteryzowana poprzez wyznaczenie szybkości rozkładu  $\text{H}_2\text{O}_2$  bez i w obecności katalizatora, częstotliwości cykli katalitycznych (TOF, ang. *turnover frequency*)  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPPS})$  w obecności  $\text{H}_2\text{O}_2$  oraz ilości tlenu wydzielonego w reakcji  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPPS})$  z nadtlakiem wodoru. Otrzymana stała szybkości rozkładu  $\text{H}_2\text{O}_2$  w  $\text{pH} = 12$  okazała się być wyższa o siedem rzędów wielkości w porównaniu do większości układów o podobnym działaniu opisanych w literaturze.

Możliwość otrzymania okso-kompleksu w jednej z dwóch wymienionych wyżej postaci jest determinowana przez stosunek nadmiaru użytego  $\text{H}_2\text{O}_2$  do stężenia  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPPS})$  oraz od warunków środowiska. Zastosowanie buforu węglanowego o  $\text{pH} = 9$  pozwoliło na otrzymanie tylko  $(\text{TPPS})\text{Mn}^{\text{IV}}=\text{O}$ , natomiast w 0.01 M roztworze NaOH o  $\text{pH} = 12$  otrzymywano głównie  $(\text{TPPS})\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$ . Dodatkowo stwierdzono, że użycie buforu węglanowego w obecności nadtlenu wodoru powoduje szybkie tworzenie się jonu  $\text{HCO}_4^-$ , który uznawany jest za silniejszy utleniacz niż  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Kolejnym przebadanym utleniaczem był kwas peroksyoctowy. Reakcja przeprowadzona pomiędzy  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPPS})$  a PAA w wodzie pokazała, że bezpośrednio po zmieszaniu substratów powstaje niewielka ilość  $(\text{TPPS})\text{Mn}^{\text{IV}}=\text{O}$ , co nie zostało wcześniej zaobserwowane dla układu  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPPS})/\text{H}_2\text{O}_2$  w neutralnym  $\text{pH}$ . W przedstawionych warunkach porfiryna manganowa nie odznaczała się jednak dużą stabilnością i ulegała powolnej degradacji. Badania prowadzone w wyższych  $\text{pH}$  środowiska udowodniły, że  $(\text{TPPS})\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$  powstaje bardzo efektywnie nawet przy niewielkich ilościach PAA. Podobnie jak w przypadku reakcji z  $\text{H}_2\text{O}_2$ , po dłuższym czasie zaobserwowano powolne odtwarzanie wyjściowego kompleksu  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPPS})$ . Za ten efekt może być odpowiedzialny nadtlenek wodoru, który jest uwalniany z kwasu peroksyoctowego w silnie zasadowym środowisku.

Podobne badania wykonano dla chloranu(I) sodu. W zasadowym środowisku (pH 9 – 12) zaobserwowano szybkie tworzenie się  $(TPPS)Mn^V=O$  natychmiast po zmieszaniu reagentów, a następnie powolne odtwarzanie się wyjściowej formy katalizatora. W porównaniu do dwóch wcześniej przebadanych układów odnotowano większy udział  $(TPPS)Mn^V=O$  niż  $(TPPS)Mn^{IV}=O$  po utlenieniu katalizatora. Otrzymane wartości stałych szybkości utleniania manganu są porównywalne do wartości uzyskanych dla nadtlenu wodoru.

Ostatnim zastosowanym w pracy utleniaczem był peroksoboran(III) sodu. Uzyskane wyniki pokazują, że użyta ilość nadboranu ma znaczący wpływ na stopień utlenienia manganu w kompleksie porfiryńowym. Wraz ze wzrostem stężenia utleniacza obserwuje się powstawanie najpierw formy  $(TPPS)Mn^{IV}=O$ , a gdy stężenie było odpowiednio duże otrzymano  $(TPPS)Mn^V=O$ . W przeciwieństwie do wcześniej przebadanych układów, porfiryńa manganowa nie była stabilna w omawianych warunkach – obserwowano częściowy rozkład katalizatora.

Szczegółowe przebadanie oddziaływania  $Mn^{III}(TPPS)$  z wybranymi utleniaczami, pozwoliło na przejście do realizacji kolejnego celu pracy, którym była ocena aktywności katalitycznej utlenionych form manganu w kierunku degradacji Oranżu II. Badania przeprowadzone w zasadowych roztworach wodnych pokazały, że  $Mn^{III}(TPPS)$  w obecności  $H_2O_2$ , wykazuje zdolność do szybkiego rozkładu ORII. Nie zaobserwowano żadnej spontanicznej reakcji pomiędzy barwnikiem a nadtlakiem wodoru. Skłania to do wniosku, że tylko połączenie utleniacza z  $Mn^{III}(TPPS)$  pozwala na efektywną degradację Oranżu II. Analiza uzyskanych widm UV/Vis pokazała, że w wyniku reakcji  $Mn^{III}(TPPS)$  z  $H_2O_2$  powstaje  $(TPPS)Mn^{IV/V}=O$ , który w kolejnym etapie utlenia barwnik. Powstawanie okso-kompleksów manganu na wyższych stopniach utlenienia jest kluczowe w reakcjach degradacji. Ponadto stwierdzono, że aktywność katalityczna badanej porfiryńy jest silnie zależna od pH środowiska, a najlepsze wyniki osiągnęto w  $pH \approx 11$ . Dodatkowo wykonane pomiary kinetyczne dowiodły, że dla  $pH = 12$  cykl katalityczny może być powtórzony kilka razy bez utraty aktywności katalizatora.

Badania nad degradacją Oranżu II zostały powtórzone z zastosowaniem jako utleniacza kwasu peroksooctowego. Przeprowadzone testy nie wykazały znaczącego oddziaływania ORII z PAA. Dodatkowo udowodniono, że nawet w  $pH \approx 7$  rozkład barwnika jest możliwy. W ramach pracy zbadano wpływ stężenia utleniacza i katalizatora, pH oraz stężenia buforu węglanowego na przebieg reakcji. Najlepsze wyniki osiągnięto ponownie dla reakcji w pH

$\approx 11$ . Otrzymane stałe szybkości rozkładu ORII są wyższe niż dla degradacji w układzie  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPPS})/\text{H}_2\text{O}_2$ , co świadczy o tym, że PAA jest silniejszym utleniaczem niż nadtlenek wodoru.

W kolejnym kroku do degradacji Oranżu II zastosowano układ oparty na  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPPS})$  w połączeniu z chloranem(I) sodu. Wykazano, że spontaniczna reakcja  $\text{NaOCl}$  z Oranżem II zachodzi w bardzo nieznacznym stopniu. Ponadto stwierdzono, że aby osiągnąć zadowalający stopień degradacji barwnika trzeba użyć znacznie wyższych stężeń utleniacza niż w przypadku zastosowania  $\text{H}_2\text{O}_2$  czy PAA. Dodatkowo zaobserwowano tylko częściowe utlenienie barwnika w  $\text{pH} = 12$ , co było spowodowane bardzo szybkim odtwarzaniem się wyjściowego  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPPS})$ . Podobnie jak w przypadku dwóch wcześniej przebadanych systemów stwierdzono, że reakcja degradacji zachodzi najefektywniej w  $\text{pH} \approx 11$ .

W przeciwieństwie do wcześniej przebadanych utleniaczy, peroksoboran(III) sodu w reakcji z ORII prowadzi do powolnego, spontanicznego rozkładu barwnika. Po dodaniu do układu  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPPS})$  stwierdzono znaczące przyspieszenie reakcji degradacji barwnika. Ponadto wykazano, że równoczesny rozkład katalizatora jest nieunikniony niezależnie od zastosowanych warunków eksperymentalnych.

Z uwagi na fakt, iż peroksoboran(III) pozostaje w równowadze z kwasem borowym oraz nadtlenkiem wodoru, przeprowadzono kilka eksperymentów mających na celu przesunięcie tej równowagi w stronę tworzenia nadboranu. Dlatego też wyznaczono wpływ stężenia dodanego  $\text{H}_2\text{O}_2$  na szybkość reakcji degradacji ORII. Porównanie otrzymanych wartości szybkości reakcji z wartościami uzyskanymi dla analogicznych reakcji prowadzonych tylko z nadtlenkiem wodoru (bez udziału nadboranu) pozwoliło stwierdzić, że nadboran jest znacznie silniejszym utleniaczem niż  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Przedstawione w niniejszej pracy badania pozwoliły na ocenę aktywności katalitycznej wybranej porfiryny manganowej w reakcjach degradacji modelowych zanieczyszczeń środowiska. Przetestowano szeroki zakres stężeń zarówno utleniaczy, jak i katalizatora. Określono wpływ warunków eksperymentalnych tj.  $\text{pH}$  środowiska, rodzaju oraz stężeń buforów na przebieg reakcji. Przeprowadzone badania miały charakter kompleksowy, dlatego też możliwe było określenie najbardziej optymalnych warunków do najefektywniejszego rozkładu Oranżu II. Takie systematyczne podejście pozwoliło również na porównanie między sobą efektów degradacji z zastosowaniem różnych utleniaczy i umożliwiło odniesienie się do innych układów katalitycznych opartych na kompleksach manganu. W dalszej perspektywie

badania mogą mieć pozytywny wpływ na projektowanie nowych, przyjaznych dla środowiska układów katalitycznych, znajdujących zastosowanie przede wszystkim w oczyszczaniu wód ze związków organicznych.