

Heterogenizált fém-ftalocianin komplexek katalitikus alkalmazásai

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

Bata Péter

Témavezető:

Zsigmond Ágnes

egyetemi docens



Kémia Doktori Iskola

Szegedi Tudományegyetem
Természettudományi és Informatikai Kar
Szerves Kémiai Tanszék

Szeged, 2014

Heterogenizált fém-ftalocianin komplexek katalitikus alkalmazásai

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

Bata Péter

Témavezető:

Zsigmond Ágnes

egyetemi docens



Kémia Doktori Iskola

Szegedi Tudományegyetem
Természettudományi és Informatikai Kar
Szerves Kémiai Tanszék

Szeged, 2014

1. Bevezetés és célkitűzés

A fenntartható fejlődés alap gondolata, hogy a jelen generáció szükségleteit úgy elégítse ki, hogy a következő generációk is képesek legyenek saját szükségleteik kielégítésére. Ennek az elvnek a betartásában nagyon fontos szerepet tud és kell is, hogy vállaljon a vegyipar, amely az egyre növekvő tudásbázisnak köszönhetően a nyersanyagok ésszerű és minél hatékonyabb felhasználásában illetve a hulladékként megjelenő melléktermékek minimalizálásában mutathat irányt. Gondoljunk itt elsősorban a zöldkémiai alapelvekre.

A zöldkémia egyik fontos területe a katalízis. A katalízis fogalma és a különböző katalizátorok alkalmazása már a fenti elvek megszületése előtt is létezett, de a katalitikus reakciók szerepe egyre fontosabbá vált a környezettudatos gondolkodásmód terjedésével, elősegítve azok fejlődését és az iparban történő elterjedését.

Doktori értekezésem elkészítése során fém-ftalocianin katalizátorok készítésével és katalitikus tulajdonságainak vizsgálatával foglalkoztam. Tekintettel arra, hogy a ftalocianinok egy része egészségre és környezetre nézve ártalmatlan, előállításuk viszonylag egyszerű és gazdaságos, ugyanakkor bizonyítottan kiváló katalitikus tulajdonságokat mutatnak, megfelelnek az ideális katalizátorok kritériumainak.

A fém-ftalocianin komplexek alkalmas katalizátorai lehetnek a különböző szennyező komponensek lebontásának. Az ipari szennyvizek jellemző és nagyon toxikus szennyező komponensei a különbözőképp klórozott fenol-származékok. A klórozott fenol-származékok eltávolításának egyik lehetősége oxidációs reakcióval történik, amelyet fém-ftalocianin komplexek katalizálnak. Ennek a folyamatnak a vizsgálatára használhatjuk a 4-klórfenolt, mint modellvegyületet és különböző peroxidokat, mint oxidálószeret. A peroxidokat alkalmazva az ún. „sötét” oxidációt hajtjuk végre, amelyet azok a ftalocianin-komplexek katalizálják, amelyekben a központi fém nem lezárt elektronhéjjal rendelkezik. Míg azok a fém-

ftalocianinok, amelyek lezárt elektronhéjjal rendelkező fémeket tartalmaznak, fotokatalitikus oxidációra képesek, egy adott hullámhosszúságú fényvel besugározva a reakcióelegyet.

A fém-ftalocianin komplexek oxidációs reakciókban történő alkalmazása után tanulmányoztuk a katalitikus alkalmazás kiterjesztésének lehetőségét egyéb más reakciókra. Vizsgálatainkat a hidrogénezési reakcióval kezdtük, amelyet még az a tény is motivált, hogy a klasszikus hidrogénezési eljárásokban elsősorban drága átmenetifémeket és még drágább ligandumokat használnak. Ezért szükséges olyan fémkomplexek keresése, amelyek olcsón beszerezhetőek ill. előállíthatók és megfelelő aktivitásuk esetén, a korábban említett drága fémek, ez utóbbiakkal helyettesíthetők. Irodalmi példák utalnak arra, hogy a vaskomplexek katalizálhatják a katalitikus transzferhidrogénezési reakciókat, ezért tanulmányoztuk a különbözőképp szubsztituált aldehidek és ketonok katalitikus transzferhidrogénezési (CTH) reakcióit vas-ftalocianin, mint katalizátor és propán-2-ol, mint hidrogénforrás jelenlétében. Vizsgálatainkat még az a tényező is motiválta, hogy megfelelő aktivitás esetén ez az eljárás jó alternatívája lehet a hidrogéngázzal történő hidrogénezésnek. A katalitikus transzferhidrogénezés során ugyanis atmoszférikus nyomáson, enyhe körülmények között, olcsón és akár természetes úton is előállítható hidrogénforrások jelenlétében játszódhatnak le a reakciók.

Vizsgálataink végső célja mind az oxidációs, mind a hidrogénezési reakciók esetén az volt, hogy olyan heterogén katalizátort sikerüljön előállítani, amely megfelelő aktivitással és szelektivitással rendelkezik. Közismert a heterogén katalizátorok preferenciája homogén megfelelőikkel szemben az iparban, mert könnyebben kezelhetőek, a reakcióelegyből egyszerűen kiszűrhetőek és újra felhasználhatóak. Ez utóbbi, egy fontos, elvárt követelmény mind gazdasági, mind környezetvédelmi szempontból. Vizsgálataink során ezért összehasonlítást végeztünk egyrészt a homogén és heterogénizált komplexeken végbemenő reakciók között, másrészt a különböző heterogénizálási eljárásokkal kapott katalizátorok között is.

2. Alkalmazott vizsgálati módszerek, kísérleti körülmények

2.1. A katalizátorok előállítása

Az általunk használt fémtartalmú ftalocianinokat kétféle módszerrel állítottuk elő. Az egyik esetben oldószert használtunk a reakciókhoz, míg a másik esetben oldószer nélkül ment végbe a reakció.

Előállítás oldószerekben

2.1.1. Reakció 1-oktanolban

Ennek a módszernek az előnye az, hogy jó hozammal állítható elő vele a legtöbb, a munkám során is használt fém-ftalocianin (Zn(Pc), Ni(Pc), Fe(Pc)).

2.1.2 Reakció nitrobenzolban

Egyes fémtartalmú ftalocianinok (Al(Pc), Co(Pc), Cu(Pc)) sokkal nagyobb hozamban állíthatóak elő ezzel az eljárással, mint az oktanolos módszerrel.

2.1.3. Reakció kinolinban

A szilícium-ftalocianin és a titán-ftalocianin előállításánál a kinolin a használt oldószer.

Előállítás oldószer nélkül

A legegyszerűbb, a leggyorsabb és a legolcsóbb előállítási lehetőség az, amikor a reakciót, oldószer nélkül hajtjuk végre. Az egyetlen hátránya az oldószer nélküli eljárásnak az, hogy kisebb a hozam.

A kiindulási anyagokat, a megfelelő fémek kloridját és a ftálsav-dinitrilt 1:4 mólarányban főzőpohárba tettük, majd egyszerű keveréssel igyekeztünk azt minél jobban homogenizálni. Ezután, egy óraüveggel a főzőpoharunk tetejét lefedve mikrohullámú berendezésbe tettük, és elindítottuk azt. A reakció végét a kész termékünk sötétzöldes, kékes színe jelezte. Elszívófülkében hagytuk az edényt kihűlni, majd a terméket kikapartuk a főzőpohárból, és dörzsmoszárban megőröltük. A kapott finom port egy acetonos mosással tisztítottuk.

2.2. A komplexek heterogenizálása

2.2.1. A felülethez kötött komplexek előállítás

Egy két- vagy háromnyakú gömblombikba 1,5 g Al_2O_3 -ot szuszpendáltunk 30 ml metanolban, majd ehhez csepegtettük hozzá 386,7 mg (0,15 mmol) foszforvolfrámsav-hidrát 25 ml metanolos oldatát, folyamatos kevertetés mellett, szobahőmérsékleten, argon atmoszféra alatt. Végül 0,1 mmol fémtalocianint oldottunk fel 40 ml dimetilformamidban és ezt lassan hozzá csepegtettük az alumínium-oxid-foszforvolfrámsav szuszpenzióhoz, majd további kevertetés után mosás, szűrés és szárítás következett.

2.2.2. A zeolitba beépített komplexek

Az $\text{Fe}(\text{Pc})$ komplex zeolitba történő beépítését belső ligandumszintézissel hajtottuk végre, argon atmoszféra alatt. A Fe^{2+} -tartalmú zeolitot ioncserével állítottuk elő (3 órán keresztül $50\text{ }^\circ\text{C}$ -on 2 g NaY zeolitot és 40 ml 1 N $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ vizes oldatát kevertettük). Az ioncserélt zeolitot kiszűrtük és mostuk ioncserélt vízzel és metanollal és végül argon alatt szárítottuk. Ezt követően a zeolit, 2 g ftálsav-dinitril és 3 g difenil keverkét $205\text{ }^\circ\text{C}$ -ra hevítettük és az olvadékot 4 órán keresztül argon atmoszféra alatt kevertettük, majd szobahőmérsékletre hűtöttük. A terméket Soxhlet-extraktorban extraháltuk acetonnal 48 órán át, majd NaCl oldattal a nem komplexálódott Fe^{2+} ionokat cseréltük vissza Na^+ ionokra. Végül szűrés és szárítás következett.

2.2.3. A heterogenizált komplexek jellemzése

Az immobilizált komplexeink fémtartalmát ICP-AES módszerrel határoztuk meg, amely a TOF érték kiszámításához szükséges. A meghatározáshoz JOBLIN YVON 24 típusú ICP-AES készüléket használtunk. A heterogenizált komplexeinket jellemeztük FT-IR spektroszkópiával (Bio-Rad Digilab Division FTS 65A/896) kálium-bromid pasztillák készítésével. Felvettük a "szabad" komplex

(Fe(Pc)), külön a hordozók és a heterogenizált katalizátorok (Fe(Pc)/NaY, Fe(Pc)/Al₂O₃) szinképét.

A zeolit belsejébe beépített vas-ftalocianin katalizátor jellemzésére, röntgen-diffraktometriát is felhasználtunk. Ezzel a módszerrel a hordozó szerkezetének változatlanóságát kívántuk leellenőrizni a komplex beépítése után (Philips PW – 1830).

Az Augustine-módszerrel készített hordozós katalizátorunk felületét Hitachi 520 típusú SEM elektronmikroszkóppal is vizsgáltuk.

2.3. A reakciók kivitelezése

2.3.1. Oxidációs reakciók

Vizsgáltuk a különböző homogén ftalocianinok és a heterogenizált vas(II)-ftalocianinok katalitikus aktivitását 4-klórfenol vizes oldatának oxidációjában. A fény kizárása végett befedett Erlenmeyer-lombikba töltöttük a modellvegyületünk adott koncentrációjú vizes oldatát, és adtuk hozzá a különböző vizsgálni kívánt katalizátorokat és oxidálószereket az adott mennyiségben. Folyamatos kevertetés és pH kontrol mellett, atmoszférikus nyomáson, 25 °C-on végeztük a reakciókat, majd a reakcióelegyet egy SiO₂-rétegen átszűrtük. Az analízist HPLC-I végeztük, RP-18 állófázisú kolonnán.

A heterogén katalizátorok fontossága a könnyű kezelhetőségen kívül az újra felhasználhatóságban rejlik. Ennek vizsgálata során az első felhasználás után, az utolsó mintavételt követően az elegyünket állni hagytuk, a heterogenizált katalizátor pedig leülepedett és a folyadékfázis alján gyűlt össze, és így a felülúszót óvatosan le tudtuk szívni róla. Ezután a reakcióedényt újra töltöttük a modellvegyülettel és az oxidálószerrel, majd újraindítottuk a reakciót az első felhasználással megegyező körülmények mellett.

2.3.2. A katalitikus transzferhidrogénezés

Ezen reakciók vizsgálata során a hidrogénforrás propán-2-ol volt, amely maga az oldószer is egyben. Egy 5 ml-es Schlenk-edénybe 1 ml propán-2-olt töltöttünk, amihez 0,0038 mmol vas(II)-ftalocianin komplexet adtunk és a

reakcióedényt átöblítettük argon gázzal. Ezt követően 0,095 mmol NaOH 0,5 ml propán-2-ollal készült oldatát juttattuk a rendszerbe a különböző aldehidek hidrogénezése esetén, míg a ketonok hidrogénezésekor a NaOH mennyiségét megnöveltük 0,38 mmol-ra. A reakciókhoz 0,38 mmol kiindulási anyagot (aldehidet ill. ketont) használtunk, amelyeket 0,5 ml propán-2-olban elegyítve injektáltunk a reakcióedénybe. A reakció hőmérséklete 80 °C, a reakcióidő aldehideknél 4 óra, a ketonoknál pedig 12 óra volt. A reakciót mágneses keverővel kevertük a teljes reakcióidő alatt.

A heterogenizált vas(II)-ftalocianin komplex esetében a homogén közegben lezajló reakcióval azonos módon hajtottuk végre a reakciót. A megfelelő konverzió elérése érdekében viszont változtatnunk kellett az anyagmennyiségeket ill. a reakcióidőt. Így 0,04 g heterogenizált komplexet, 0,19 mmol NaOH-t használtunk az aldehidek reakcióiban, míg a ketonok esetében 0,38 mmol NaOH-ot. A reakcióidő 6 óra volt az aldehidek esetében, a ketonoknál pedig 12 óra. A kiindulási anyagok mennyisége a homogén megfelelőekkel megegyező módon 0,38 mmol volt. A teljes reakcióidő alatt folyamatos keverést biztosítottunk mágneses keverővel.

A heterogenizált komplexek újrafelhasználásának vizsgálata során az első reakció befejeződésével a keverés megszüntetésével a katalizátort ülepítettük és a folyadék fázisú reakcióelegyet óvatosan eltávolítottuk róla. Ezután friss propán-2-olt öntöttünk rá, majd argon gázzal öblítettük és hozzáadtuk a kiindulási anyag és a NaOH 0,5-0,5 ml propán-2-ollal készült oldatát. A keveréssel együtt indítottuk a reakciót. A további újrafelhasználások ezzel megegyező módon történtek.

A reakciók befejeződésével a mintát egy rövid SiO₂-l töltött oszlopon megszürtük, és az analízist gázkromatográffal végeztük. A képződő alkoholokat referencia vegyületek segítségével azonosítottuk be. Az aldehidek hidrogénezése során kapott termékeket DB-5 kapilláris kolonna segítségével analizáltuk, míg az acetofenon és származékainak hidrogénezési reakciójában kapott termékeket egy HP-1-es kapilláris kolonna segítségével.

3. Új tudományos eredmények tézisszerű összefoglalása

1. Kidolgoztuk 8 különböző fém-ftalocianin komplex (Ni(Pc), Co(Pc), Fe(Pc), Ti(Pc), Cu(Pc), Si(Pc), Zn(Pc), Al(Pc)) optimális előállításának körülményeit és előállítottuk a fenti komplexeket. Az előállított komplexeket hatékonyan alkalmaztuk a 4-klórfenol – mint az ipari szennyvizek jellemző szennyező komponensének - oxidatív lebontásában, különböző oxidálószereket felhasználva.
2. Elvégeztük a különböző fém-ftalocianinok és oxidálószeres összehasonlítását a 4-klórfenol oxidációjában és megállapítottuk, hogy a Fe(Pc) komplex és a *t*-BuOOH oxidálószer a leghatékonyabb kombináció az ún. ”sötét”, oxidációban.
3. Tekintettel a folyamat ipari hasznosíthatóságára, két különböző módon végrehajtottuk a Fe(Pc) komplex heterogenizálását. Előállítottuk az Al₂O₃ felületéhez rögzített, valamint a NaY zeolit belsejébe beépített Fe(Pc) komplexet. Az előállított katalizátorokat spektroszkópiai módszerekkel jellemeztük: FT-IR spektroszkópiával azonosítottuk a komplexet, majd ICP-AES technikával meghatároztuk a katalizátor komplextartalmát.
4. Immobilizált komplexeinket alkalmaztuk a 4-klórfenol oxidatív lebontásában, amely reakcióban az előállított katalizátoraink aktívak voltak. A komplex tartalom ismeretében TOF értékeket számoltunk az egyes katalizátorokon és összehasonlítottuk ezen értékeket. Megállapítottuk, hogy a legmagasabb TOF értékkel az Al₂O₃ hordozó felületére rögzített Fe(Pc) komplex reagált.
5. Heterogenizált komplexeinket 3 egymást követő kísérletben használtuk fel újra, hiszen az újrafelhasználhatóság a heterogenizálás egyik legfontosabb előnye. Az újrafelhasználás során mindkét immobilizált komplexünk aktív volt, de a zeolitba beépített komplex, kezdetben ugyan kisebb aktivitást mutatott, de ezt az aktivitást csak nagyon kis mértékben veszítette el az újrafelhasználás során. Ugyanakkor az Al₂O₃ hordozó felületére rögzített komplex a kezdeti nagyobb aktivitásból fokozatosan veszített az újrafelhasználás során.

6. A vas-ftalocianin komplex katalitikus felhasználásának kiterjesztése céljából vizsgáltuk a komplex alkalmazhatóságát a karbonilfunkció katalitikus transzferhidrogénezési [CTH] reakciójában. A fenti komplex oxidációs reakciókban történő alkalmazása közismert, redukcióban viszont nem igen használták még. A vizsgálatok további motivációját az jelentette, hogy a redukció során általában drága átmenetifém-katalizátorokat használnak, amelyek kiváltása olcsó, könnyen hozzáférhető fémekkel ill. azok komplexeivel nagy kihívást jelent.
7. Benzaldehyd és acetofenon kiindulási anyagot használva optimalizáltuk a CTH reakciót homogén és heterogenizált körülmények között. Az optimális körülmények között különböző módon szubsztituált aldehidek és ketonok CTH reakcióit vizsgáltuk meg. Jelentős szubsztituenshatást észleltünk, amelynek magyarázatát a transzferhidrogénezés mechanizmusával összhangban adtuk meg.
8. Immobilizált komplexeink közül az Al_2O_3 felületéhez rögzített $\text{Fe}(\text{Pc})$ komplexet alkalmaztuk az aldehidek és a ketonok CTH reakcióiban. A homogén közegű vizsgálatokhoz hasonlóan először heterogenizált körülmények között is optimalizálni kellett a reakciót, majd az optimális körülmények között elvégeztük a különbözőképp szubsztituált aldehidek és ketonok vizsgálatát. Eredményeink azt igazolták, hogy a vizsgált aldehidek és ketonok mindegyike redukálható volt a megfelelő alkohollá, jó és kiváló aktivitással. Vagyis bizonyítottuk, hogy a heterogenizált $\text{Fe}(\text{Pc})$ komplex jó katalizátora a különböző aldehidek és ketonok CTH reakcióinak.
9. Eredményeink azt igazolták, hogy a szubsztituált ketonok mindegyike kevésbé volt reaktív, mint az acetofenon, annak ellenére, hogy a szubsztituensek mind elektronküldő szubsztituensek voltak. Ez a megfigyelés különbözik az aldehideknél tapasztalt reaktivitástól, hiszen abban az esetben az elektronküldő csoportokkal szubsztituált kiindulási anyagok kiemelkedő konverzióval

reagáltak. Véleményünk szerint ez az eredmény az adott karbonilfunkciók reaktivásbeli különbözőségével magyarázható.

- 10.** Az immobilizált katalizátor legfontosabb előnye a könnyű kezelhetősége és az újrafelhasználás lehetősége. Eredményeink azt igazolták, hogy az Al_2O_3 hordozó felületére rögzített $\text{Fe}(\text{Pc})$ komplex 3 egymást követő felhasználás során is aktív volt. A benzaldehid, mint kiindulási anyag tekintetében a konverzió nem csökkent az egymást követő kísérletekben, míg az acetofenon esetében kismértékű csökkenést tapasztaltunk.
- 11.** Sikerral valósítottuk meg célkitűzésünket tehát, kifejlesztettünk egy olyan olcsó, heterogén katalizátort, amely megfelelő aktivitással katalizálja az aldehidek és ketonok CTH reakcióit. Ugyanakkor teljesítettük azt a motivációnkat is, hogy a drága átmenetifémeket (Ru, Ir) egy könnyen hozzáférhető, olcsó fémvel (Fe) tudtuk helyettesíteni a redukciós reakciókban.

4. Publikációs lista

4.1. Az értekezés alapjául szolgáló közlemények

1. P. Kluson, M. Drobek, A. Zsigmond, J. Baranyi, **P. Bata**, S. Zarubova, A. Kalaji
Environmentally friendly phthalocyanine catalysts for water decontamination—Non-photocatalytic systems
Applied Catalysis B: Environmental 91 (2009) 605–609 IF: 5,252
2. **P. Bata**, A. Demjen, F. Notheisz, A Zsigmond
Comparative Study of Immobilized Phthalocyanines in Oxidative Degradation
The Open Catalysis Journal, 5 (2012) 50-55 IF:-
3. **P. Bata**, F. Notheisz, P. Kluson, A. Zsigmond
Heterogenizált Fe(ftalocianin) katalizátor előállítás és alkalmazása oxidációs és redukciós reakciókban
Magyar Kémiai Folyóirat (2014) IF:-
4. **P. Bata**, F. Notheisz, P. Kluson, A Zsigmond
Ironphthalocyanine as a new, efficient catalyst for catalytic transfer hydrogenation of carbonyl functionality
Appl. Organometallic Chem. (közlésre benyújtva) IF: 2,011
5. A. Zsigmond, **P. Bata**, M. Gyémánt, A. Czeglédi, P. Kluson
Application of heterogenized metal complexes in hydrogenation reactions: a comparison of hydrogenations and CTH reactions
ChemicalPapers (előkészületben) IF: 0,879

4.2. Az értekezés témájához nem kapcsolódó közlemények

1. A. Zsigmond, **P. Bata**, M. Fekete, F. Notheisz
Catalytic dehydration of glycerol under mild condition: an environmental friendly acrolein production
Journal of Environmental Protection 1 (2010) 201-205 IF: 0,178

4.3. Az értekezés témájához kapcsolódó előadások

1. **P. Bata**, D. Bardfalvy, F. Notheisz, A. Zsigmond
New, efficient heterogeneous catalyst for catalytic transfer hydrogenation,
Proceedings of the 11th Pannonian International Symposium on Catalysis,
Oberurgl, Austria, September 3-7, 2012, page 97.
2. A. Zsigmond, **P. Bata**, F. Notheisz, P. Kluson
Catalytic transfer hydrogenation of carbonyl group using iron catalys,
ISHHC-16, Hokkaido University, Sapporo, Japan, 2013, Program and
Abstracts, 2RRR-7, page 181.
3. **Bata P.**, Szücs R., Zsigmond Á., Notheisz F.
A xantán biopolimer oxidatív degradációja, *MTA Katalízis Munkabizottsági Ülés (2012) Budapest*
4. **Bata P.**, Bárdfalvy D., Zsigmond Á.
Katalitikus transzferhidrogénezés heterogénizált fémkomplexeken, *MTA Katalízis Munkabizottsági Ülés (2012) Szeged*
5. **Bata P.**
Heterogénizált fém-ftalocianin komplexek katalitikus alkalmazásai, *MTA Katalízis Munkabizottsági Ülés (2014) Budapest*

4.4. Az értekezés témájához nem kapcsolódó előadások

1. **Bata P.**, Glicerín dehidratációja akroleinné (Dehydration of glycerol to acrolein), *A Szegedi Ifjú Szerves Kémikusok Támogatásáért Alapítvány 9. tudományos előadói ülésé, Szeged (Hungary), 2009*
2. **Bata P.**, A glicerín dehidratálása akroleinné (Dehydration of glycerol to acrolein) *XXIX. Országos Tudományos Diákköri Konferencia, Kémiai és Vegyipari Szekció, Debrecen (Hungary), 2009, Program és összefoglalók p. 105*

Összesített impact factor: 8.32

Társszerzői lemondó nyilatkozat

Alulírott nyilatkozom, hogy a Jelölt téziseit ismerem és az adott publikáción alapuló, az adott tézispontban foglalt tudományos eredményeket tudományos fokozat megszerzéséhez nem használtam fel, és tudomásul veszem, hogy azokat ilyen célból a jövőben sem használom fel.

Szeged, 2014. május 31.

.....

Dr. Zsigmond Ágnes
(9.-11. tézispont)