

# **Átmenetifém-aminosav komplex–CaAl-réteges kettős hidroxid kompozitok készítése, szerkezetvizsgálatuk és katalitikus alkalmazásaik**

A PhD értekezés tézisei

**Varga Gábor**



Témavezetők: Pálinkó István, egyetemi tanár  
Sipos Pál, egyetemi tanár

Környezettudományi Doktori Iskola  
Természettudományi és Informatikai Kar  
Szegedi Tudományegyetem

Szeged

2017

## 1. Bevezetés és célkitűzés

A vegyipar által előállított termékek jelentős része katalitikus szintézisúton készül. Éppen ezért nagyszámú homogén illetve heterogén katalizátort állítottak elő. A katalitikus reakciók nagyobb atomhatékonyságúak, így jóval környezetbarátabbak, mint a sztöchiometrikus reakciók. A homogén katalizátorok döntően fémorganikus vegyületek (szerves kémiai oldalról nézve) vagy fémkomplexek (szervetlen kémiai oldalról nézve), amelyekben az egy vagy több fématomot vagy fém iont többségében szerves ligandumok vesznek körül. Ezek a komplexek általában nagy aktivitású és nagy szelektivitású katalizátorok, de a reakció utáni visszanyerésük nehézkes, vagy egyáltalán nem is lehetséges. Újszerű megoldásnak számít, ha ezeket a komplexeket, valamilyen módon egy szilárd hordozóhoz kötjük. Lehet olyan immobilizálási módot találni, amikor a rögzített komplex katalitikus aktivitása és szelektivitása nem vagy csak kismértékben csökken.

A csoport egyik korábbi projektjében vegyértékváltó átmenetifém ionokkal képzett aminosav komplexeket, mint biomimetikus katalizátorokat, rögzítettek inert hordozókon (szilikagél, Merrifield gyanta), többnyire kovalens kötéssel. Ezek a szerves-szervetlen kompozitok aktív és szelektív redoxikatalizátoroknak bizonyultak. A kutatási irány kiszélesítéseként ezúttal *ezeket vagy ezekhez hasonló komplexeket egy réteges kettős hidroxidban (CaAl-LDH), döntően a rétegek között szándékoztunk immobilizálni, vagy, ahogy a vonatkozó szakirodalom nevezi, interkalálni. A kapott kompozitok alapos szerkezeti jellemzésén túl meg akartuk tudni, hogy vajon ezek az anyagok mutatnak-e katalitikus aktivitást redoxi és más kémiai folyamatokban.*

A gazda anyagként használt CaAl-LDH réteges szerkezetű, anioncserélő tulajdonságú, a természetben is előforduló ásvány. Rétegei két- és háromértékű fém ionokból épülnek fel. Alaprácsnak a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  tekinthető, amely réteges szerkezetű, és ebbe épülnek be izomorf helyettesítéssel az  $\text{Al}^{3+}$  ionok. A rétegek így pozitív töltésűek lesznek, amit a rétegek közötti térben elhelyezkedő, egyszerű vagy összetett, részben vagy teljesen hidratált szervetlen vagy szerves anionok kompenzálnak. Az anionok kisebb-nagyobb nehézségek árán cserélhetők, így változatos tulajdonságú anyagok hozhatók létre, melyek közül nem egynek kiváló katalitikus tulajdonságai vannak.

Terveink és reményeink szerint ilyen kompozitokat szándékoztunk készíteni. Elért eredményeinkről szólnak a téziszöveg további részei.

## 2. Kísérleti rész

A munka során olyan kompozitokat szintetizáltunk oldatkémiai módszerek segítségével, amelyekben a gazda anyag a CaAl-LDH volt, és a beépített/létrehozott aminosav komplexek voltak a vendég anionok. A CaAl-LDH-t mi készítettük az együttes lecsapás módszerével. Az interkalálható komplexekhez vegyértékváltó fém ionokat (Mn(II), Ni(II), Cu(II), Fe(III)), valamint három különböző aminosavat (L-cisztein, L-hisztidin, L-tirozin) alkalmaztunk. Az interkalálást direkt anioncsere módszerrel végeztük el két különböző szintézisúton, a körülményeket optimalizálva. Az egyik szintézisút az előre elkészített komplex anionjainak beépítését jelentette a rétegek közötti térbe. A másik úton először az aminosavakat interkaláltuk

anionos formában, majd a fém iont tartalmazó vizes oldattal történő mosással hoztuk létre a rétegek közötti térben immobilizált komplexet.

A kapott kompozitok kvalitatív és kvantitatív jellemzésére használt kísérleti technikák a következők voltak: (por)röntgen diffraktometria (XRD – kristályszerkezet, rétegtávolságok), pásztázó elektronmikroszkópia (SEM – a kapott kristályok morfológiája), energiadiszipatív röntgenanalízis (EDX – az elemeloszlás (félkvantitatív) meghatározása, SEM–EDX – elem térképek nyérése, transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM – a réteges szerkezet bizonyítása), röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS – a komponensek oxidációs állapota), ultrabolya-látható és induktívan csatolt plazma spektroszkópiák (UV–vis és ICP–OES – a komplexösszetétel kvantitatív vizsgálata), közép és távoli infravörös spektroszkópia (FT-IR, far IR – az immobilizálás sikerességének bizonyítása, valamint a kötőhelyek azonosítása a rögzített komplexekben), röntgenabszorpciós spektroszkópia (XAS – a rögzített komplexekben a koordinációs szám és a fém ion–koordinálódó atomok interatomos távolságai), elektronspin rezonancia spektroszkópia (ESR – a rögzített komplex anionok geometriája).

A kompozitok katalitikus aktivitását, szelektivitását és recirkulációs tulajdonságait teszteltük a ciklohexén oxidációs átalakításaiban kétfajta oxidálószer felhasználásával (peracetsav, a diacetoxi-jódbenzolból *in situ* képződő dihidroxijódbenzol), valamint egy kapcsolási reakcióban, az Ullmann-féle diariléter-képződésben. A reakciókat folyadékfázisú üstreaktorban végeztük, és gázkromatográfiásan követtük. Az esetleges fém ion kimosódást az ICP–OES technikával vizsgáltuk.

### 3. Új tudományos eredmények

#### **T1. Sikeresen építettünk be, illetve építettünk ki átmenetifém ionok (Mn(II), Ni(II), Cu(II), Fe(III)) aminosav komplexeit CaAl-LDH rétegei közé.**

A sikeres interkalációt vagy az előre elkészített komplexek anionos formáinak ioncseréjével, vagy az aminosav ionok interkalációját követő, a központi iont tartalmazó vizes oldattal történő mosással értük el. Különböző szerves oldószerek és víz 1:1 (etanol:víz vagy aceton:víz) arányú keverékének alkalmazásával, a megfelelő koncentrációtartomány (jellemzően  $2,0\text{--}5,0 \times 10^{-4}$  mol) beállításával és hatékony mosással el lehetett érni, hogy a komplexek túlnyomóan a rétegek közötti térbe kerüljenek, és az LDH külső felületén a megkötődés ehhez képest elhanyagolható legyen.

#### **T2. Különböző szerkezetvizsgáló módszerek és analitikai eljárások szisztematikus kombinálásával megadtuk az interkalált komplexek mennyiségét, meghatároztuk a fém ionok koordinációs számát, a komplexek szerkezetét és a fém ion–koordinálódó atom kötéshosszokat. Ezek és az LDH rétegvastagságának ismeretében, mérési eredményeken alapuló interkalációs modelleket javasoltunk.**

A kidolgozott protokoll lépései a következők voltak. UV–Vis spektrometria segítségével megállapítottuk a beépült aminosav mennyiségét. ICP–OES spektrometria alkalmazásával meghatároztuk a kompozitban található fém ion mennyiségét, így megkaptuk a fém ion: ligandum arányt. Az XAS spektrumok, illetve egyes esetekben az ESR és XPS spektrumok

alapján megállapítható volt a fém ionok oxidációs állapota, a koordinációs szám, valamint a központi ion–koordinálódó atomok kötэшosszai. A távoli IR spektrumokból meghatároztuk, hogy mely nitrogén/oxigén donoratomok koordinálnak a központi fém ionhoz. Ehhez a Mn(II)- és Cu(II)-tartalmú anyagok ESR spektrumait is fel tudtuk használni.

**T3. Az interkalált komplexek aktív, szelektív és újrafelhasználható katalizátoroknak bizonyultak a ciklohexén oxidációs reakcióiban.**

A korábban leírt hordozós enzimutanzó katalizátorokénál nagyobb konverzióértékeket sikerült elérni a ciklohexén oxidációja során, az összes kompozit esetében.

**T4. Percetsav alkalmazása mellett az összes kompozit epoxidszelektívnek bizonyult, míg a diacetoxi-jódbenzolból *in situ* képződő dihidroxi-jódbenzol oxidálószer esetén döntően vagy kizárólagosan *cis*-diol képződését tapasztaltuk. A szelektivitások figyelembevételével javaslatokat tettünk a reakciók mechanizmusára.**

Percetsav oxidálószer esetén a különféle kompozitok esetén mért katalitikus aktivitások és szelektivitások nem mutattak jelentős változást, ami nagymérvű azonosságot jelez az átalakulási mechanizmusokban. Véleményünk szerint első lépésben a peracetát ion beköt a fém ion koordinációs szférájába egy vízmolekulát helyettesítve. Ezután történik meg egy oxigénatom transzferje a minden valószínűség szerint nem koordinálódott ciklohexén kettős kötésére. Ha a ciklohexén molekula is benne lenne a koordinációs szférában, akkor lehetőség lenne további reakciókra, például az epoxidgyűrű felnyílására. A kiemelkedő, sok esetben 100%-os epoxidszelektivitás azt jelzi, hogy a ciklohexén nincs koordinálódva. Ha csak a ciklohexén koordinálna, akkor ugyanaz a helyzet állna elő, mint a sztöchiometrikus reakció esetén, amelyben meglehetősen alacsony az epoxidszelektivitás.

A diacetoxi-jódbenzolból *in situ* képződő dihidroxi-jódbenzol oxidálószer esetén a kiemelkedően nagy szelektivitással képződő *cis*-diol nem képződhet az epoxidgyűrű felnyílásával (akkor *transz*-diol keletkezne), azaz az oxidáció mechanizmusa más, mint percetsav esetén. Véleményünk szerint a reakció során egy gyűrűs intermedier keletkezik, és a két OH-csoport ezen az intermedieren keresztül egyszerre (koncertikus reakció lépésben) addicionálódik a ciklohexén kettős kötésére.

**T5. Cu(II)-, illetve Fe(III)-aminosav komplex–CaAl-LDH kompozitjaink az Ullmann-típusú diariléter-képzés aktív és jó recirkulációs sajátságokat mutató katalizátorainak bizonyultak.**

Megállapítottuk, hogy a reakció konverziója jelentősen emelhető, ha a rendszerhez bázist adunk. A szervetlen bázisok kevésbé segítették a folyamatot, mint a szerves bázisok a Fe(III) esetében, ugyanakkor a legmagasabb konverziókat K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-tal sikerült elérni a Cu(II)-tartalmú kompozitok esetében.

#### 4. Az eredmények gyakorlati hasznosítása

Ugyan a bemutatott eredmények alapkutató jellegűek, ugyanakkor a CaAl-LDH rétegei közé interkalált aminosav komplexek kiemelkedő szelektivitású katalizátorként viselkedtek a ciklohexén oxidációja során, valamint más redoxi jellegű reakcióban is jó aktivitást mutattak. Mivel mind az aktivitások, mind a szelektivitások lényegesen magasabbnak bizonyultak ezekben a reakciókban, mint az általánosan használt sztöchiometrikus reakciókban, így további, finomvegyszerek előállítását célzó oxidációs reakciókban is eredményesen lehet használni ezeket az anyagokat.

#### 5. Közlemények

##### 5.1. Az értekezés témaköréhez kapcsolódó, referált folyóiratban megjelent közlemények

(1) **Varga G**, Kukovecz Á, Kónya Z, Korecz L, Muráth Sz, Csendes Z, Peintler G, Carlson S, Sipos P, Pálinkó I:

Mn(II)-amino acid complexes intercalated in CaAl-layered double hydroxide – well-characterized, highly efficient, recyclable oxidation catalysts,  
*J. Catal.* **335**, 125–134 (2016).

Impakt faktor: 6,844

Idegen hivatkozás: 8

(2) **Varga G**, Ziegenheim Sz, Muráth Sz, Csendes Z, Kukovecz Á, Kónya Z, Carlson S, Korecz L, Varga E, Pusztai P, Sipos P, Pálinkó I:

Cu(II)-amino acid–CaAl-layered double hydroxide complexes, recyclable, efficient catalysts in various oxidative transformations,  
*J. Mol. Catal. A* **423**, 49–60 (2016).

Impakt faktor: 4,211

Idegen hivatkozás: 2

(3) **Varga G**, Timár Z, Muráth Sz, Kónya Z, Kukovecz Á, Carlson S, Sipos P, Pálinkó I:

Syntheses, characterization and catalytic activities of CaAl-layered double hydroxide intercalated Fe(III)-amino acid complexes,  
*Catal. Today* **x**, xx (2017) (DOI: 10.1016/j.cattod.2016.12.005).

Impakt faktor: 4,636<sub>2016</sub>

Idegen hivatkozás: –

(4) **Varga G**, Timár Z, Muráth Sz, Kónya Z, Kukovecz Á, Carlson S, Sipos P, Pálinkó I:

Ni-amino acid–CaAl-layered double hydroxide composites – construction, characterization and catalytic properties in oxidative transformations,  
*Top. Catal.* **x**, xx (2017) (DOI: 10.1007/s11244-017-0824-y).

Impakt faktor: 2,486<sub>2016</sub>

Idegen hivatkozás: –

##### 5.2. Az értekezés témaköréhez kapcsolódó, konferenciakiadványban megjelent teljes közlemények

(5) Ziegenheim Sz, **Varga G**, Sipos P, Pálinkó I:

Ni-aminosav komplexek interkalálása Ca<sub>2</sub>Al-LDH rétegei közé (Intercalating Ni amino acid complexes among the layers of Ca<sub>2</sub>Al-LDH),

*XXXVIII. Kémiai Előadói Napok, Program és előadásösszefoglalók*, ISBN:978-963-9970-64-9, Szeged, 2015. pp. 59–63.

(6) **Varga G**, Csendes Z, Bajnóczi ÉG, Carlson S, Sipos P, Pálinkó I:  
Structural features of metal-amino acid complexes intercalated in layered double hydroxide  
Max IV Lab Activity Report. Lund: Lund University, 2016. Paper I\_811\_809.

### 5.3. Az értekezés témaköréhez nem kapcsolódó, referált folyóiratban megjelent közlemények

(7) Csendes Z, Dudás Cs, **Varga G**, Bajnóczi ÉG, Canton SE, Sipos P, Pálinkó I:  
Superoxide dismutase inspired Fe(III)-amino acid complexes covalently grafted onto chloropropylated silica gel – syntheses, structural characterisation and catalytic activity,  
*J. Mol. Struct.* **1044**, 39–45 (2013).

Impakt faktor: 1,599

Idegen hivatkozás: 2

(8) **Varga G**, Csendes Z, Peintler G, Berkesi O, Sipos P, Pálinkó I:  
Using low-frequency IR spectra for the unambiguous identification of metal ion–ligand coordination sites in purpose-built complexes,  
*Spectrochim. Acta, Part A* **122**, 257–259 (2014).

Impakt faktor: 2,353

Idegen hivatkozás: 1

(9) Csendes Z, **Varga G**, Schmehl H, Timár Z, Carlson S, Canton SE, Bajnóczi ÉG, Sebők D, Dékány I, Elek G, Sipos P, Pálinkó I:  
Superoxide dismutase inspired immobilised Ni(II)–protected amino acid catalysts – synthesis, characterisation, and catalytic activity,  
*J. Mol. Catal. A* **395**, 93–99 (2014).

Impakt faktor: 3,615

Idegen hivatkozás: 1

(10) **Varga G**, Csendes Z, Bajnóczi ÉG, Carlson S, Sipos P, Pálinkó I:  
Fe-amino acid complexes, immobilised on silica gel as active and highly selective catalysts in cyclohexene epoxidation  
*Res. Chem. Intermed.* **41**, 9155–9169 (2015).

Impakt faktor: 1,833

Idegen hivatkozás: –

(11) **Varga G**, Timár Z, Csendes Z, Bajnóczi ÉG, Carlson S, Canton SE, Bagi L, Sipos P, Pálinkó I:  
Building, characterising and catalytic activity testing of Co–C-protected amino acid complexes covalently grafted onto chloropropylated silica gel,  
*J. Mol. Struct.* **1090**, 138–143 (2015).

Impakt faktor: 1,780

Idegen hivatkozás: 1

(12) **Varga G**, Timár Z, Schmehl H, Csendes Z, Bajnóczi ÉG, Carlson S, Sipos P, Pálinkó I:  
Bioinspired covalently grafted Cu(II)–C-protected amino acid complexes – selective catalysts in the epoxidation of cyclohexene,  
*React. Kinet. Mech. Cat.* **115**, 33–43 (2015).

Impakt faktor: 1,265

Idegen hivatkozás: 1

(13) Csendes Z, **Varga G**, Nagy NV, Bajnóczi ÉG, Sipiczki M, Carlson S, Canton SE, Metzinger A, Galbács G, Sipos P, Pálinkó I:  
Synthesis, structural characterisation, and catalytic activity of Mn(II)–protected amino acid complexes covalently immobilised on chloropropylated silica gel,  
*Catal. Today* **241**, 264–269 (2015).

Impakt faktor: 4,312

Idegen hivatkozás: 1

(14) Ferencz Zs, Szabados M, **Varga G**, Csendes Z, Kukovecz Á, Kónya Z, Carlson S, Sipos P, Pálinkó I:

Mechanochemical synthesis and intercalation of Ca(II)Fe(III)-layered double hydroxides, *J. Solid State Chem.* **233**, 236–243 (2016).

Impakt faktor: 2,299

Idegen hivatkozás: 6

(15) Truong Ngoc Hung, Ádám A, **Varga G**, Dudás Cs, Kele Z, Sipos P, Pálinkó I:

Thionation of a cyanoxime derivative to form the sulphur-containing derivative, a novel ligand for complexation with transitional metal ions, *Struct. Chem.* **28**, 475–478 (2017).

Impakt faktor: 1,582

Idegen hivatkozás: –

(16) Timár Z, **Varga G**, Muráth Sz, Kónya Z, Kukovecz Á, Havasi V, Oszkó A, Pálinkó I, Sipos P:

Synthesis, characterization and photocatalytic activity of crystalline Mn(II)Cr(III)-layered double hydroxide, *Catal. Today* **284**, 195–201 (2017).

Impakt faktor: 4,636

Idegen hivatkozás: 1

(17) **Varga G**, Muráth Sz, Ujvári L, Kukovecz Á, Kónya Z, Sipos P, Pálinkó I:

Mn(II)-containing LDH composites – synthesis, characterization and an application, *React. Kinet. Mech. Cat.* **121**, 175–184 (2017).

Impakt faktor: 1,264

Idegen hivatkozás: –

(18) **Varga G**, Muráth Sz, Bajcsi Á, Kukovecz Á, Kónya Z, Sipos P, Pálinkó I:

Borate-containing layered double hydroxide composites – synthesis, characterisation and an application, *React. Kinet. Mech. Cat.* **121**, 241–254 (2017).

Impakt faktor: 1,264

Idegen hivatkozás: –

(19) Szabados M, **Varga G**, Kónya Z, Kukovecz Á, Carlson S, Sipos P, Pálinkó I:

Ultrasonically enhanced preparation, characterization of CaFe-layered double hydroxides with various interlayer halide, azide and oxo anions ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ), *Ultrason. Sonochem.* x, xx (2018) (DOI: 10.1016/j.ultsonch.2017.08.041).

Impakt faktor: 4.218<sub>2016</sub>

Idegen hivatkozás: –

(20) Ziegenheim Sz, **Varga G**, Szabados M, Sipos P, Pálinkó I:

Cu(II)Cr(III)-LDH – Synthesis, characterization, intercalation properties and a catalytic application, *Chem. Pap.* x, xx (2018).

Impakt faktor: 1.258<sub>2016</sub>

Idegen hivatkozás: –

#### 5.4. Az értekezés témaköréhez nem kapcsolódó, konferenciakiadványban megjelent teljes közlemények

(21) Csendes Z, Elek G, Zahorán K, Gyuris K, **Varga G**, Kiss JT, Pálinkó I:

Co-protected amino acid complexes covalently grafted onto solid supports – syntheses, structural characterization and testing of catalytic activity,

*Proc. 10th Pannonian Internat. Symp. Catal.*, ISBN:978-83-929430-4-4, Cracow (Poland), 2010, pp.37–44.

(22) **Varga G**, Csendes Z, Sipos P, Pálinkó I:

Egyfajta koordinálódó csoportot tartalmazó átmenetifém-komplexek távoli IR spektrumai - kísérlet korrelációs táblázat összeállítására (The far IR spectra of metal ion complexes containing ligands capable of coordination via one type of functional group),

*XXXV. Kémiai Előadói Napok, Program és előadásösszefoglalók*, ISBN: 978-963-315-099-3, Szeged, 2012, pp. 135–137.

(23) **Varga G**, Csendes Z, Peintler G, Berkesi O, Sipos P, Pálinkó I:

Using far IR spectra for the unambiguous identification of metal ion-ligand coordination sites in purpose-built complexes,

*Recent Developments in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry: XXIV. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry*, ISBN: 978-80-227-3918-4), Smolenice (Slovak Republic), 2013, pp. 429–433.

(24) Szabados M, Ferencz Zs, **Varga G**, Csendes Z, Carlson S, Sipos P, Pálinkó I:

Comparative structural study of layered double hydroxides prepared and intercalated by commonly as well as scarcely applied methods

Max IV Lab Activity Report. Lund: Lund University, 2016. Paper I811\_808.

(25) Karádi KA, **Varga G**, Sipos P, Pálinkó I:

AgBi-kompozitok előállítása, szerkezetük és felhasználási lehetőségeik tanulmányozása (The syntheses, structural characterization and possible utilization of AgBi composites),

*XXXIX Kémiai Előadói Napok, Program és előadásösszefoglalók*, ISBN:978-963-9970-73-1, Szeged, 2016, pp. 215–219.

(26) Timár Z, Kocsis M, **Varga G**, Sipos P, Pálinkó I:

Intercalation of CaAl-layered double hydroxide with benzoate or acetate ion,

*Recent Developments in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry*, (Segl'a, P., Tatarko, M.), ISBN 978-80-89597-65-9, Press of Slovak University of Technology, Bratislava, 2017, pp. 131–137.

#### **közlemények folyóiratban**

a dolgozathoz kapcsolódóan: 4

összesen: 20

#### **halmozott impakt faktor**

a dolgozathoz kapcsolódóan: 18,177

összesen: 51,455

#### **független hivatkozások**

a dolgozathoz kapcsolódóan: 10

összesen: 24