

Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei  
Csoportja és a Magyar Kémikusok Egyesülete  
rendezvénye

**XXXVIII.**  
**KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK**

*Program és előadás-összefoglalók*



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza  
Szeged, 2015. október 26-28.

Szerkesztették:

***Bohner Báborka***

SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

***Mesterházy Edit***

SZTE TTIK Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

ISBN 978-963-9970-64-9

# NI-AMINOSAV KOMPLEXEK INTERKALÁLÁSA $\text{Ca}_2\text{Al}$ LDH RÉTEGEI KÖZÉ

**Ziegenheim Szilveszter<sup>1</sup>, Varga Gábor<sup>1</sup>, Sipos Pál<sup>2</sup>, Pálinkó István<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Szegedi Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék, 6720, Szeged, Dóm tér 8.

<sup>2</sup>Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6720, Szeged, Dóm tér 7.

## Bevezetés

A réteges kettős hidroxidok (LDH-k) szervetlen agyagásványok. Rétegeiket két- és háromértékű fémionok alkotják, melyeket oktaéderes elrendeződésben  $\text{OH}^-$  ionok vesznek körül. A háromértékű fémek jelenléte miatt a rétegek pozitív töltéssel rendelkeznek, ezeket kompenzálóan, a rétegek közé anionok épülnek be, melyek többféle módszerrel cserélhetők.<sup>[1,2]</sup>

A rétegeket alkotó fémionok és a rétegek közé beépíthető anionok nagy változatossága miatt felhasználási lehetőségeik is igen sokszínűek.<sup>[3,4]</sup> Csoportunk egyik fő kutatási területe a különböző LDH-k előállítása, a rétegek közti anionok cseréje, interkalálása és az így készült minták felhasználási lehetőségeinek feltérképezése.

Munkánk során célunk az volt, hogy  $\text{Ca}_2\text{Al}$ -LDH rétegei közé sikeresen interkaláljunk különféle Ni-aminosav komplexeket, majd az így interkalált LDH-k katalitikus aktivitását vizsgáljuk.

## Kísérleti rész

A kísérletek első szakaszában  $\text{Ca}_2\text{Al}$ -LDH-t állítottunk elő, a már korábban optimált recept alapján, az együttes lecsapás módszerével.<sup>[5]</sup> A fém sók anionjának könnyen cserélhető ionokat választottunk. Az LDH kialakulását, és a kísérletek során kapott szerkezetek stabilitását porröntgen-diffraktometriával (XRD), a minták morfológiáját pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgáltuk.

A sikeresen előállított LDH rétegei közé két módszerrel próbáltuk a komplexeket beépíteni. Az első módszer során ez két lépésben történt. Az első lépésben az aminosavakat interkaláltuk, majd Ni(II)-iont tartalmazó vizes oldattal végrehajtott mosással próbáltuk meg a komplexeket létrehozni. A második módszer során a komplexeket külön állítottuk elő, majd ezután vittük be a rétegek közé a direkt anioncsere módszerével. A kísérletek során a második módszer hatékonyabbnak és gyorsabbnak bizonyult, így ezután ezt alkalmaztuk a célunk eléréséhez.

A komplexek ligandumaként az L-cisztein, az L-tirozin és az L-hisztidin aminosavakat használtuk. A komplexek létrehozása a következőképp történt: Ni(II)-nitrát és a megfelelő aminosav lúgos oldatát (Ni(II):ciszteinát = 1:4; Ni(II):tirozinát = 1:4; Ni(II):hisztidinát = 1:2) 1 órán át kevertettük, majd a rendszerhez adtuk a rétegek közt nitrátiont tartalmazó LDH-t. Az így keletkezett szuszpenziót 24 órán át kevertettük, majd leszűrtük a szilárd anyagot szűrtük és szárítottuk. Mind a komplexek kialakítását, mind pedig azok interkalálását vizes etanolban végeztük, a pH-t 7,5-re állítva, nitrogénatmoszféra alatt.

A komplexek szerkezetét röntgenabszorpciós spektroszkópiával vizsgáltuk. Az interkalálás sikerességét infravörös spektroszkópiával, többféle detektálási módot alkalmazva, bizonyítottuk. Diffúz reflektancia feltétet használva megállapíthattuk, hogy a

mintánk tartalmaz-e komplexeket, hiszen az LDH-ra jellemző ún. ujjlenyomat tartományban ( $1300\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ ) az LDH gyakorlatilag nem rendelkezik elnyeléssel, míg az aminosavak igen. ATR feltét segítségével, valamint a fotoakusztikus (PA) detektálás módszerével információt nyerhettünk az interkalált molekulák helyzetéről. Kvantitatív adatokat energiadiszipatív röntgenanalízissel nyertünk.

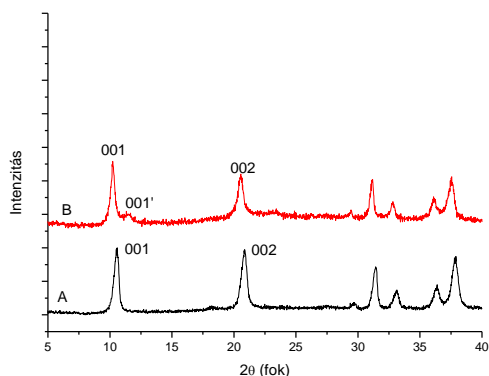
A sikeresen interkalált minták katalitikus aktivitását ciklohexén oxidációján, mint modellreakción vizsgáltuk, kétféle oxidálószer alkalmazva (perecetsav, illetve diacetoxi-jódbenzol). A reakcióelegy összetétele perecetsav oxidálószer esetén: 25 mg katalizátor;  $10\text{ cm}^3$  aceton; 5 mmol ciklohexén; 2,5 mmol perecetsav; a reakciókörülmények: szobahőmérséklet, 3 óra reakcióidő. A reakcióelegy összetétele diacetoxi-jódbenzol oxidálószerrel: 25 mg katalizátor;  $10\text{ cm}^3$  5/95 tf%-os víz/aceton elegy; 5 mmol ciklohexén; 2,5 mmol diacetoxi-jódbenzol; a reakciókörülmények: szobahőmérséklet, 3 óra reakcióidő.

### Eredmények és értékelésük

A kísérletek során a fémek  $\text{NO}_3^-$  iont ellenionként tartalmazó sóival előállított LDH-k bizonyultak megfelelőnek aminosav-komplexek direkt anioncserével történő interkalációjához. A felvett diffraktogramok alapján megállapíthatjuk, hogy a kívánt szerkezet kialakult, megtaláltuk  $10^\circ$  körül az LDH-ra jellemző (001),  $20^\circ$  körül pedig a (002) reflexiókat (1. ábra).

Ezután létrehoztuk, majd interkaláltuk a komplexeket, az előbbieken leírt módon. A Ni(II)-ciszteínát komplexszel interkalált LDH diffraktogramja az 1. ábrán látható (B diffraktogram); az LDH szerkezete és a rétegtávolság sem változott jelentősen. A másik két komplex interkalálása során is hasonlóak voltak a tapasztalatok.

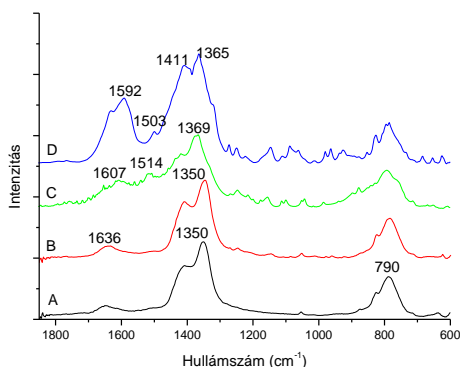
**2. ábra. A  $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$  (A) és a Ni(II)-ciszteínátot a rétegek között tartalmazó  $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$  (B) diffraktogramjai**



A mintákat ezután infravörös spektroszkópiával vizsgáltuk. A diffúz reflektancia spektrumokon az ujjlenyomat-tartományban megjelenő csúcsok a komplexek beépülésére utalnak. ATR technikával mintáink felszínét, míg PA detektálással a tömbi fázist tudtuk vizsgálni. Így eldönthető volt az, hogy a komplexek az LDH felületén is megkötődtek (az ATR spektrumon ekkor megjelennek az aminosavakra jellemző csúcsok), vagy kizárólag a rétegek közé épültek be (ekkor csak a PA spektrumokon jelennek meg az aminosavakra jellemző csúcsok). Ezen kívül a karboxilátcsoportra jellemző szimmetrikus ( $1560\text{ cm}^{-1}$ ) és aszimmetrikus ( $1410\text{ cm}^{-1}$ ) csúcsok megjelenése és eltolódása is a komplexek beépülésére

utal. A vizsgálatok során az interkalálatlan LDH spektrumán csupán a rá jellemző csúcsok voltak láthatók. A sikeresen interkalált mintán az ATR spektrumok nem, vagy csak nagyon kis intenzitású csúcsokat tartalmaztak, míg PA detektálás esetén jól láthatóan megjelennek az aminosav anionokra jellemző csúcsok. Ezt mutatja be a 2. ábra.

**3. ábra. A: Ca<sub>2</sub>Al-NO<sub>3</sub>-LDH (A), a Ni(II)-hisztidinát-Ca<sub>2</sub>Al-LDH (B, ATR feltét), a Ni(II)-hisztidinát-Ca<sub>2</sub>Al-LDH (C, PA detektor) és a Ni(II)-hisztidinát-Ca<sub>2</sub>Al-LDH (D, DRS módszer) IR spektrumai**



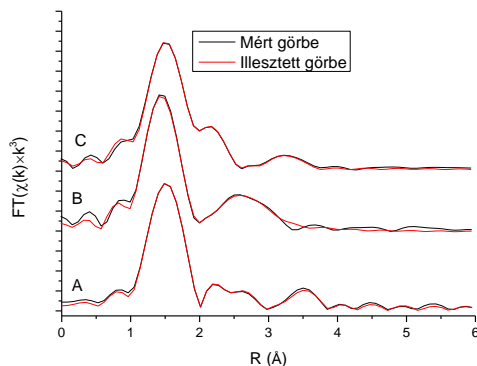
A sikeresen előállított kompozitminták morfológiáját pásztázó elektronmikroszkópiával vizsgálva megállapíthatjuk, hogy azt az interkaláció nem befolyásolta jelentősen. Az EDX vizsgálatok során a mintákban megjelenő Ni és annak egyenletes eloszlása, illetve a ciszteinát ligandum esetén a megjelenő kén, mind a sikeres interkalálásra utaló jelek.

A komplexeket röntgenabszorpciós spektroszkópiával (3. ábra) vizsgálva megállapítottuk, hogy a ligandumok oktaéderes elrendezésben koordinálódtak a központi fémionhoz. A mért spektrumok illesztésével a feltételezhető koordinációs környezetet is meg tudtuk adni (1. táblázat). Megállapítható volt, hogy akkor kaptuk a legkövetkezőbb illesztést, ha két aminosav koordinációját és két vízmolekula koordinálódását feltételeztük. Azt találtuk, hogy a tirozinát az aminocsoport nitrogénjével, valamint a karboxilát oxigénjeivel koordinálódik. A hisztidin, valamint a cisztein esetében az aminonitrogének nem játszanak szerepet, ugyanakkor a hisztidin esetében az imidazolátnitrogének, a cisztein esetében pedig a tiolátkén részt vesz a koordinációs szféra kialakításában.

**1. táblázat: Az EXAFS spektrumokra illesztett paraméterek (N: koordinációs szám, R: kötéshossz,  $\sigma^2$ : Debye-Waller faktor, R faktor: az illesztés jósága)**

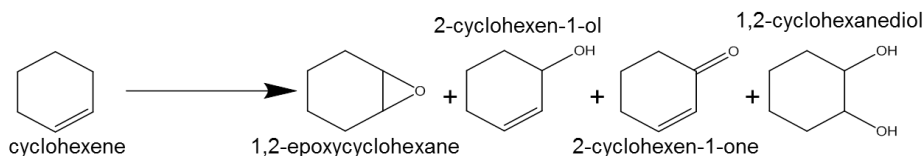
Ca <sub>2</sub> Al-LDH minta	Ni(II)-X	N	R(Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	R faktor
Ni(II)-tirozin	N/O	4	2,02	0,0085	0,115
	N/O	2	2,40	0,025	
Ni(II)-cisztein	N/O	2	2,03	0,0039	0,113
	N/O	2	2,25	0,0679	
	S	2	2,66	0,0091	
Ni(II)-hisztidin	N/O	2	1,95	0,0039	0,068
	N/O	4	2,22	0,0242	

**3. ábra: A mért és az illesztett EXAFS spektrumok: A: Ni(II)-hisztidin–Ca<sub>2</sub>Al-LDH, B: Ca<sub>2</sub>Al–Ni(II)-tirozin–LDH, C: Ni(II)-cisztein–Ca<sub>2</sub>Al-LDH**



A sikeresen interkalált LDH-kat ezután katalizátorként alkalmaztuk ciklohexén oxidációs reakciójában, perecetsavat illetve vízaktivált diacetoxi-jódbenzolt alkalmazva oxidálószerként. A reakció sémáját a 4. ábra mutatja be.

**4. ábra. A ciklohexén oxidációs reakciója**



Az előbbieken leírt körülmények között végzett kísérletek során a reakcióelegyben interkalálatlan Ca<sub>2</sub>Al-LDH-t alkalmazva katalizátorként nem tapasztaltunk jelentős változást a katalizátor nélküli reakcióhoz képest.

A perecetsavval végzett reakciók során az interkalált LDH-kat alkalmazva katalizátorként a konverzió nem ér kimagasló értéket, azonban a reakció szelektívvé válik az epoxidra nézve (a ciszteinát- és a hisztidinátkompleksszel interkalált LDH-k esetében ez egyenesen 100%). Ezeket az eredményeket mutatja be az 2. táblázat. A katalizátorokat három ciklusban újrafelhasználva a reakció konverziója és szelektivitása sem változott meg jelentősen.

**2. táblázat. Konverzió és szelektivitás a ciklohexén oxidációs reakciója során, perecetsav oxidálószer mellett (25 °C, 3 h)**

Katalizátor	Konverzió (%)	Epoxid (%)	2-Chex-1-ol (%)	2-Chex-1-one (%)	Diol (%)
–	21	64	4	2	30
Ni(II)-Tyr–Ca <sub>2</sub> Al-LDH	30	84	0	0	16
Ni(II)-Cys–Ca <sub>2</sub> Al-LDH	40	100	0	0	0
Mn(II)-His–Ca <sub>2</sub> Al-LDH	47	100	0	0	0

Ezt a reakciót vízzel aktivált diacetoxi-jódbenzol oxidálószerrel végrehajtva katalizátor nélkül, a korábbihoz hasonló eredményeket kapunk. A sikeresen interkalált LDH-kat alkalmazva katalizátorként azt tapasztaltuk, hogy a reakció diolszelektívvé vált. Ezeket az eredményeket mutatja a 3. táblázat. A korábbihoz hasonlóan itt sem változott jelentősen a szelektivitás és a konverzió a katalizátort háromszori újrafelhasználása során.

**3. táblázat. Konverzió és szelektivitás a ciklohexén oxidációs reakciója során, vízzel aktivált diacetoxi-jódbenzol oxidálószer mellett (25 °C, 3 h)**

Katalizátor	Konverzió (%)	Epoxid (%)	2-Chex-1-ol(%)	2-Chex-1-one (%)	Diol (%)
–	19	49	28	17	6
Ni(II)-Tyr–Ca <sub>2</sub> Al-LDH	20	6	0	0	94
Ni(II)-Cys–Ca <sub>2</sub> Al-LDH	53	0	0	0	100
Ni(II)-His–Ca <sub>2</sub> Al-LDH	41	11	0	0	89

### Összefoglalás

Összefoglalásként elmondhatjuk, hogy a Ni(II)-aminosav komplexeket sikeresen interkaláltuk az LDH rétegei közé, és ezt többféle vizsgálattal igazoltuk. Ezután a kész mintákat katalizátorként is sikeresen alkalmaztuk, mert bár a konverziók nem voltak kimagaslóan nagyok, a perecetsav oxidálószerrel végrehajtott reakció esetén epoxid-, míg a vízzel aktivált diacetoxi-jódbenzol oxidálószerrel végrehajtottak esetén igen magas diolszelektivitást tapasztaltunk.

### Irodalomjegyzék

- [1] A.E. Palomares, J.G. Prato, F. Rey, A. Corma, *Journal of Catalysis*, **2004**, 221, 62-66.
- [2] N. Muksing, R. Magaraphan, S. Coiai, E. Passaglia, U.G. Akpan, B.H. Hameed, *Express Polymer Letters*, **2011**, 5, 428-448.
- [3] P.J. Purohit, D.-Y. Wang, F. Emmerling, A.F. Thünemann, G. Heinrich, A. Schönhals, *Polymer*, **2012**, 53, 2245-2254.
- [4] A.A.A. Ahmed, Z.A. Talib, M.Z. bin Hussein, *Applied Clay Science*, **2012**, 56, 68-76.
- [5] M. Sipiczki, A. A. Ádám, T. Anitics, Z. Csendes, G. Peintler, Á. Kukovecz, Z. Kónya, P. Sipos, I. Pálinkó, *Catalysis Today*, **2015**, 241, 231-236.