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

XL.
KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza
Szeged, 2017. október 16-18.

Szerkesztették:

*Ádám Anna Adél,
Timár Zita*

SZTE TTIK Szerves Kémia Tanszék

Ziegenheim Szilveszter

SZTE TTIK Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

ISBN 978-963-9970-83-0

CaAl-RÉTEGES KETTŐS HIDROXID MINTÁK ADALÉKOLÁSA ÁTMENETI FÉM IONOKKAL

Kocsis Marianna^{1,2}, Karádi Krisztina^{1,2}, Mészáros Rebeka^{1,3}, Varga
Gábor^{1,2}, Sipos Pál^{1,4}, Pálinkó István^{1,2}

¹*Anyag- és Oldatszerkezeti Kutatócsoport, ²Szerves Kémiai Tanszék, ⁴Szervetlen és
Analitikai Kémiai Tanszék, Kémiai Intézet, ³Gyógyszerkémiai Intézet, Szegedi
Tudományegyetem, Szeged, Magyarország*

CaAl-réteges kettős hidroxid mintákat adalékolunk Mn(II), illetve Ni(II) ionokkal egyrészt úgy, hogy az illető ionokat a réteges kettős hidroxidok felületén adszorbeáltattuk, másrészt úgy, hogy az ionok rácsalkotók voltak. A kapott anyagok katalitikus tulajdonságait kapcsolási reakciókban teszteltük.

Bevezetés

A hidrokalamit típusú réteges kettős hidroxidok (LDH-k) egyik képviselője a CaAl-LDH.^[1] Itt a Ca(II) és Al(III) ionok aránya mindig 2:1. Az alaprács a portlandit, Ca(OH)₂, amely réteges szerkezetű, és a rétegek töltéssemlegesek. A CaAl-LDH úgy jön létre, hogy a portlandit Ca(II)-tartalmának egy részét Al(III)-ra cseréljük. A csere eredményeként a rétegek pozitív töltésűek lesznek, amit rétegeközi anionok kompenzálnak. A rétegekben az Al(III) ionokat oktaéderes elrendezésben OH-csoportok veszik körbe, míg a Ca(II) koordinációs száma hét. Itt OH-csoportok és víz a koordinálódó ligandumok.^[2]

Kapcsolási reakciókban az CaAl-LDH inaktív, azonban, ha átmeneti fém ionokkal adalékoljuk, akkor a hibridanyag hatékony katalizátorrá válhat. Ám újrafelhasználhatósági szempontból egyáltalán nem mindegy, hogy az átmeneti fém ion hol helyezkedik el. Ha a rács alkotórésze, akkor az újrafelhasználhatóság jó, ám meglehet, hogy a katalitikus aktivitás alacsony. Ha az átmenetifém ion a rétegeken gyengén kötődik, akkor, mégha a katalitikus aktivitás magas is az első reakcióban, várhatóan az újrafelhasználhatóság gyenge lesz az átmeneti fém ion lemosódása miatt.

A következőkben bemutatandó eredmények ilyen jellegű kísérleti munkából származnak: különféle módszerek alkalmazásával Mn(II) és Ni(II) ionokkal adalékolunk CaAl-LDH-t, a kapott anyagokat jellemeztük és tanulmányoztuk katalitikus tulajdonságaikat egy Ullmann-típusú^[3] és egy Suzuki-Miyaura^[4] kapcsolási reakcióban.

Kísérleti rész

A Mn(II)- és Ni(II)-tartalmú anyagainkat kétféle módszerrel készítettük. A Mn(II)Ca(II)Al(III)- és a Ni(II)Ca(II)Al(III)-LDH-kat az együttes lecsapás módszerével szintetizáltuk, a nitrátsókat használva kiindulási anyagként. A szintézisek során többféle összetételt és lecsapási pH-t használtunk. Arra ügyeltünk, hogy mindig 2:1 legyen a kétértékű és a háromértékű ionok aránya. A szintézishőmérsékleteket 35°C és 75°C között

változtattuk, valamint 24 órás utókezelést alkalmaztunk 110°C-on, annak érdekében, hogy növeljük mintáink kristályosságát.

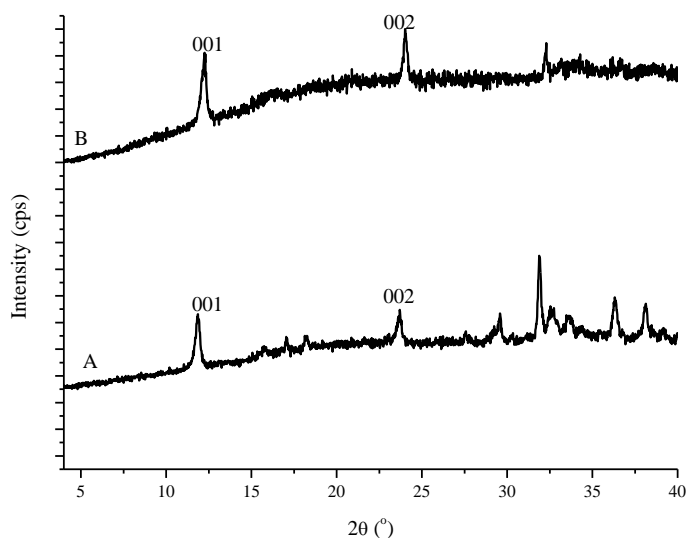
A Mn(II)- és Ni(II)-ionokkal felületkezelt mintákhoz előzetesen elkészítettük a „tisztá” CaAl-LDH-t, és az ebből vett mintákat kezeltük a Mn(II) és Ni(II) ionokat tartalmazó oldatokkal. Majd ezekre a mintákra alkalmaztuk a fentebb leírt utókezelést.

A kapott anyagok fő vizsgálati módszere a röntgen diffraktometria volt (XRD), morfológiai vizsgálatokhoz pásztázó elektronmikroszkópiát (SEM) használtunk, az esetleges ion kimosódás vizsgálatára induktívan csatolt plazma spektrometriát (ICP-OES) alkalmaztunk.

Eredmények és értékelésük

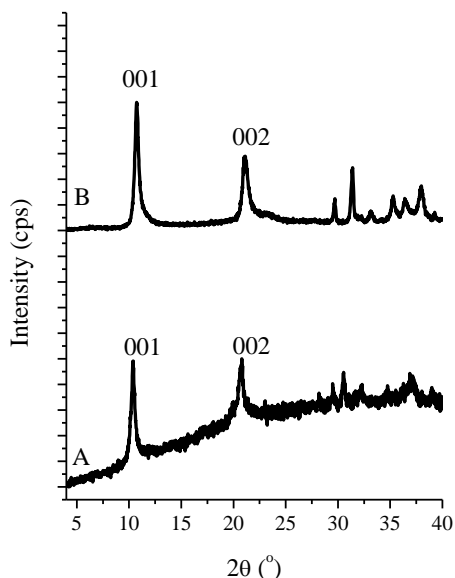
Az összetevők arányának, a lecsapás pH-jának, a reakció hőmérsékletének változtatásával és az utókezelés alkalmazásával jó kristályossági fokú LDH mintákhoz jutottunk (1. és 2. ábrák).

1. ábra A Mn(II)-sót és az LDH komponenseit is tartalmazó oldat NaOH-s lecsapásával készített minták röntgen diffraktogramjai, amelyekben a Mn(II):Ca(II) arány A: 1:9; B: 1:19 volt. Az optimalizált szintézisek pH-ja 12, hőmérséklete 35°C volt, amelyeket 24 órás utókezelés követett 110 °C-on.



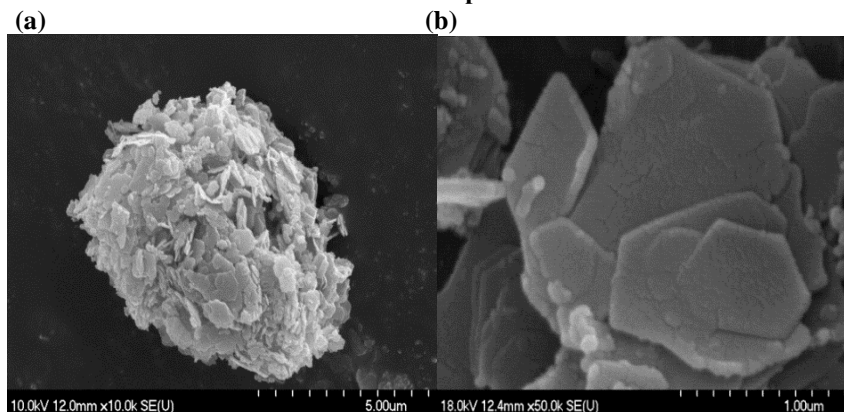
Mindkét átmeneti fém ion esetén az optimális szintéziskörülménye megegyeztek (pH = 12, a szintézis hőmérséklete 35°C, az átmenetifém ion Ca(II) ion arány 1:19, 24 órás utókezelés 110°C-on) és valószínű, hogy mindkét esetben az átmeneti fém ionok beépültek az alap LDH rácsába.

2. ábra A Ni(II)-sót és az LDH komponenseit is tartalmazó oldat NaOH-s lecsapásával készített minták röntgen diffraktogramjai, amelyekben a Ni(II):Ca(II) arány A: 1:9; B: 1:19 volt. Az optimalizált szintézisek pH-ja 12, hőmérséklete 35°C volt, amelyeket 24 órás utókezelés követett 110 °C-on.



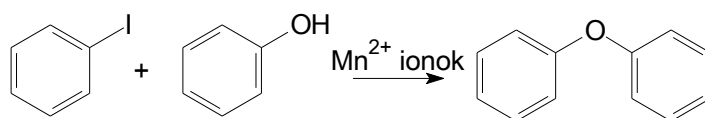
Az átmeneti fém ionok jelenlétében végrehajtott együttes lecsapással képződő LDH mintákon megfigyelhető a réteges kettős hidroxidokra jellemző hatszöges morfológia, amint azt a pásztázó elektronmikroszkópiás felvételek is mutatják (3. ábra). A hatszöges lamellák különösen jól láthatók a Ni(II)Ca(II)Al(III)-LDH mintáról készült felvételen (3(b) ábra).

3. ábra A Mn(II)Al(III)-LDH (a) és a Ni(II)Al(III)-LDH minták pásztázó elektronmikroszkópos felvételei



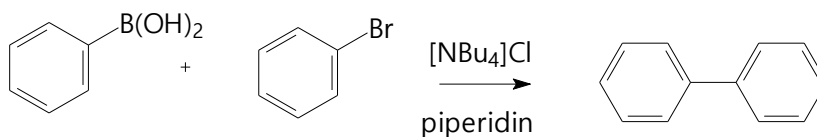
Az átmeneti fém ionokkal különféleképpen adalékolt CaAl-LDH minták mindkét reakcióban hasonlóan működtek. A „tiszta” LDH mintákon nem történt kémiai reakció, az adalékolt minták viszont elősegítették az átalakulásokat. A reakciókörülmények optimalizálása után elég nagy konverziókat kaptunk a frissen készített adalékolt LDH mintákon (az 1. és 2. táblázatok harmadik sorai). Ez az aktivitás lényegében megmaradt az együttes lecsapással készített mintákon a megismételt reakciókban is (1. és 2. táblázatok megfelelő oszlopainak negyediktől a hetedikik tartó sorai). Az átmeneti fém ionokkal felületkezelt minták aktivitásai viszont rohamosan csökkentek a megismételt reakciókban (az 1. és 2. táblázatok megfelelő oszlopainak negyediktől a hetedikik tartó sorai).

1. táblázat Az Ullmann-féle diaril-éter szintézis friss és használt Mn(II)-adalékolt LDH mintákon (75 mg szilárd anyag, 90°C reakcióhőmérséklet, 24 h reakcióidő)



Ciklusok	Konverzió (mol%)	
	MnCaAl-LDH	Mn(II) ionokkal felületkezelt CaAl-LDH
Reakció	50	58
1. újrafelhasználás	44	12
2. újrafelhasználás	42	7
3. újrafelhasználás	40	4

2. táblázat A Suzuki-Miyaura kapcsolási reakció friss és használt Ni(II)-adalékolt LDH mintákon (5 mg Ni(II) ionokkal felületkezelt vagy 25 mg NiCaAl-LDH minták, 50°C reakcióhőmérséklet, 8 h reakcióidő, tetrabutil-ammonium klorid jelenlétében)



Ciklusok	Konverzió (mol%)	
	NiCaAl-LDH	Ni(II) ionokkal felületkezelt CaAl-LDH
Reakció	42	39
1. újrafelhasználás	40	8
2. újrafelhasználás	43	5
3. újrafelhasználás	38	0

Összefoglalás

Különbéféle szintézismódszerek és utókezelési eljárások kombinálásával sikeresen állítottunk Mn(II) és Ni(II)-tartalmú CaAl-LDH mintákat. Az együttes lecsapással készültek kiváló katalitikus tulajdonságokkal rendelkeztek. Nemcsak magas aktivitásúak voltak, hanem újrafelhasználhatóságuk is kitűnő volt. Az átmenetifém ionokkal utólagosan adalékolt CaAl-LDH minták aktivitása magas volt az első reakcióban, azonban ekkor elvesztették átmenti fém iontartalmuk nagy részét, így a megismételt reakciókban aktivitásuk minimálisra csökkent. A műszeres jellemzési módszerek és a katalitikus aktivitás és különösen az újrafelhasználhatóság azt bizonyítja, hogy az együttes lecsapás során a az átmeneti fém ionok beépültek az LDH rácsába, így mennyiségük a megismételt reakció során sem csökkent, azaz kimosódás nem történt.

Irodalomjegyzék

- [1] H.F.W. Taylor; *Mineral. Mag.* **1973** (39) 377.
- [2] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer; *Science*, **2002** (297) 787-792.
- [3] F. Ullmann, P. Sponagel; *Chem. Ber.* **1905** (38) 2211.
- [4] N. Miyaura, A. Suzuki; *Chem. Commun.* **1979**, 866.