

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



XLII. KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK

Előadás összefoglalók

Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza
Szeged, 2019. október 28-30.

Szerkesztették

Ádám Anna Adél,
SZTE TTIK Szerves Kémia Tanszék

Ziegenheim Szilveszter
SZTE TTIK Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

Lektorálta

Dr. Pálinkó István, egyetemi tanár
a Magyar Kémikusok Egyesületének főtitkára
SZTE TTIK Szerves Kémia Tanszék

ISBN 978-615-6018-01-4

FENOTIAZIN KARBONSÁVAK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS INTERKALÁLÁSA RÉTEGES KETTŐS HIDROXIDOKBA

Szabó Yvette^a, Nagy Sándor-Balázs^a, Lovász Tamás^a, Varga Gábor^{b,c}, Sipos Pál^{b,d}, Pálinkó István^{b,c}

^aBBTE, Kémia és Vegyészmérnöki kar, 400028, Kolozsvár, Arany János 11

^bSZTE, TTIK, Anyag- és Oldatszerkezeti Kutatócsoport, H-6720, Szeged, Dóm tér 8

^cSZTE, TTIK, Szerves Kémiai Tanszék, H-6720, Szeged, Dóm tér 8

^dSZTE, TTIK, Szeretlen és Analitikai Kémiai Tanszék, H-6720, Szeged, Dóm tér 9

Bevezetés

A réteges kettős hidroxidok (LDH-k) és a fenotiazin származékok széleskörű felhasználhatóságából adódóan kutatásunk célkitűzései fenotiazinnal adalékolt LDH-kompozitok szintézise, jellemzése és alkalmazhatósági vizsgálatai voltak. Az LDH-kat a XIX. század közepén fedezték fel [1]. Az első ilyen ásvány a hidrotalcit volt, ezért szokás az LDH-kat hidrotalcitszerű anyagoknak is nevezni. A hidrotalcit a magnézium és az alumínium hidroxikarbonátja, amelynek szerkezete a brucitéből (magnézium-hidroxid [2]) származtatható [3]. A hidrotalcitot 1842-ben fedezték fel Svédországban [4], de a pontos összetételét ($Mg_6Al_2(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4H_2O$) csak 1915-ben publikálták. Feitknecht „doppelschichtstrukturen”-nek vagyis dupla lapos struktúráknak nevezte a hidrotalcitot 1942-ben, ez volt az első próbálkozás szerkezetének megadására [5].

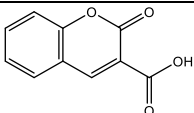
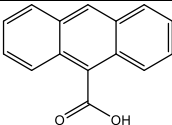
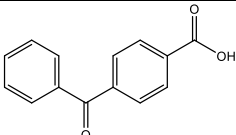
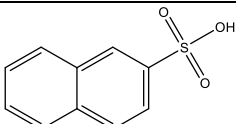
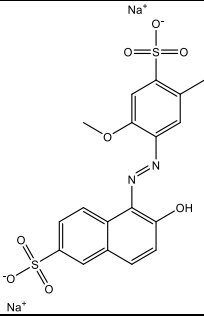
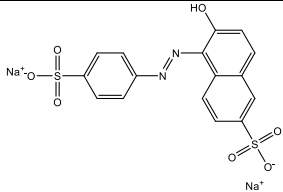
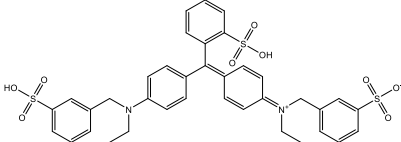
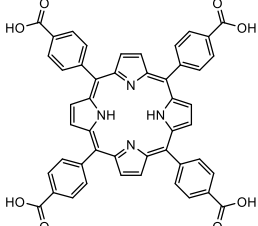
Az LDH-k sok szempontból hasonlítanak az agyagásványokhoz [6]. Réteges szerkezetük, széles skálán mozgó kémiai összetételük, ioncserélő tulajdonságuk, a reaktív rétegek közötti tér, valamint a reológiai és kolloidális tulajdonságaik, teszik az LDH-kat agyagszerűvé. Az LDH-k kialakulása során a kétértékű fémion hidroxidjába izomorf szubsztitúcióval épülnek be a háromértékű fémionok, és a rétegek pozitív többlettöltését kompenzálják a rétegek közötti térbe beépülő anionok [7].

Ezeket az anyagokat könnyen funkcionálisítani lehet különféle, akár bonyolult szerkezetű molekulák anionos formáival [9]. Így nem csoda, hogy az LDH-kat az elmúlt évtizedekben gyakran alkalmazták többek között katalizátorhordozóként vagy biológiailag aktív molekulák *in vivo* szállítóiként. Ezek a hibrid (szerves-szeretlen) nanokompozitok felhasználhatók katalizátorként is, például alkánok hidroxilezési vagy alkének epoxidálási reakcióiban [12]. Ráadásul, az utóbbi időben jelentős előrelépés történt a szerkezeti sajátágaik, valamint ioncserélő tulajdonságaik feltérképezése terén az *in situ* technikák elterjedésének köszönhetően [1].

Az elmúlt évtizedekben egyre nagyobb figyelem fordult a szerves festékanyagok immobilizálására szeretlen hordozókon. Ilyen szeretlen anyagok lehetnek az LDH-k, a zeolitok, a réteges szerkezetű foszfátok illetve szilikátok [8]. A kompozit tulajdonsága nagymértékben függ a hordozó töltéssűrűségének eloszlásától valamint az interkalált szerves molekula koncentrációjától,

töltésétől és méretétől [11]. Sikeres szintézis esetén nagy stabilitású, heterogén kromofor rendszerek nyerhetők, amelyek ugyanakkor megtarthatják nemlineáris optikai sajátságait. Néhány irodalmi példát mutatunk be az 1. táblázatban.

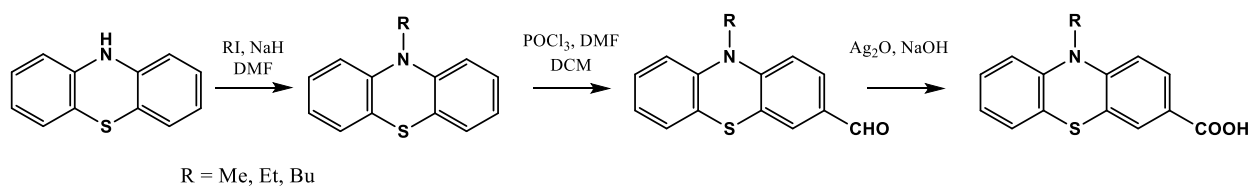
1. táblázat LDH-ba interkalált szerves anyagok és az alkalmazott módszerek

Név	Szerkezet	Szervetlen hordozó	Módszer
kumarin-3-karbonsav		MgAl-LDH	direkt anioncsere
9-antracén karbonsav			
4-benzoil benzoésav			
2-naftalén szulfonsav			
Alluravörös		ZnAl-LDH	együttes lecsapás
E110 (sunset yellow fcf)			
Brillantkék			
mezo-tetrakis(p-karboxifenil) porfirin (pTCPP)		ZnAl-LDH	direkt anion csere együttes lecsapás

metil-narancs		ZnAl-LDH	direkt anioncsere
fluoreszcein		ZnAl-LDH	direkt anioncsere
Alizarin red s		ZnAl-LDH MgAl-LDH	dehidratáció- rehidratáció

Kísérleti rész

A kísérletek során három különböző alkil-fenotiazin-karboxilát származékot állítottunk elő és használtunk fel. A vegyületek előállítását az 1. ábrán látható egyenlet lépései alapján történt. A 100 ml DMF-ben feloldott fenotiazin (0,1 mol) oldatát 0°C-ra hűtöttük, majd hozzáadagoltuk a szilárd NaH-et (0,3 mol). Az így kapott elegyet fél órán át kevertettük. A reakció terméke a fenotiazin nátriumsója volt. A fekete színű oldathoz csepegtettük a megfelelő alkil-halogenidet (0,3 mol). A kapott elegyet 6 órán át kevertettük szobahőmérsékleten, a reakció lejárta után jégre öntöttük, extraháltuk 3× 25ml toluollal és bepároltuk. A kapott sárgás színű 10-alkil-fenotiazinszármazékok tisztítottuk etanoltól történő átkristályosítással és oszlopkromatográfiával állófázisként szilikagél, mozgófázisként toluolt használva. A reakció hatásfoka a tisztítási lépéseket követően 80%. Az így kapott 10-alkil-fenotiazin származékot Vilsmeier-Haack formilezési reakció segítségével, a molekula különböző pozícióiba szubsztitúciót tudunk végrehajtani. A reakció során mono- illetve diformilszármazék is keletkezik. Első lépésben feloldottuk az 10-alkil-fenotiazint (0,043 mol) 50 ml diklór-etánban, majd a kapott oldatot 0°C-ra hűtöttük, majd hozzáadtunk 17 ml DMF-ot, majd a POCl₃-ot (0,22 mol) úgy, hogy a hőmérséklet ne haladja meg az 5°C-t. Ennek eredményeként egy opálos oldatot kaptunk, amelyhez még 100 ml diklór-etánt adtunk és 2-6 órán keresztül visszafolyattuk. A reakció végén jégre öntöttük az elegyet, egy napon keresztül állni hagytuk a teljes(ebb) hidrolízis érdekében, beállítottuk a pH-t 7-re, a szerves fázist elválasztottuk a víztől, majd pedig a vizes fázist NaCl-al telítettük és 3× 25 ml toluollal extraháltuk. Az egyesített szerves fázisok bepárlása után egy sárgás olajos terméket kaptunk, amely kevés etanol hozzáadása után kikristályosodott. A termék oszlopkromatográfiával tisztítottuk eluensként toluolt használva. A kapott 10-alkil-3-formil-fenotiazin lúgos közegben ezüst-oxid felhasználásával szelektíven oxidálva kaptuk meg a kívánt terméket.



1. ábra Fenotiazin karbonsavak előállítási reakciója

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ vagy $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, valamint $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ sókat használva, az együttes lecsapás módszerével állítottunk elő CaAl-LDH-t és MgAl-LDH-t. A szintézis során a sók közös oldatának 100 ml-ét csepegtettük a lúgoldathoz, amelynek a pH-ját 13,1-re állítottuk be. A törzsoldat kalciumra (magnéziumra) nézve 0,3 M, míg alumíniumra nézve 0,15 M koncentrációjú volt. A szintézis során N_2 -atmoszférát alkalmaztunk a karbonátosodás elkerülése érdekében. A szuszpenziót 24 órán át kevertettük, majd szűrtük, az anyalúggal mostuk nagy felesleget alkalmazva (250 ml), végül a szilárd anyagot 24 órán keresztül 60°C -on szárítottuk. Hasonlóan jártunk el a NiAl-, CoAl- és ZnAl-LDH előállításánál is, de ezekben az esetekben a pH-t 10-re állítottuk be. A módszert interkalálásra is használtuk, ekkor a fémsó-oldat adagolása közben fenotiazintartalmú oldatot is adtunk a NaOH-hoz.

A direkt anioncsere reakció során az első lépésben a fenotiazin törzsoldathoz annyi NaOH-oldatot ($\sim 0,1$ M) adagoltunk, hogy az kromofórok anionos formába kerüljenek. Az törzsoldathoz (100 cm^3) szilárd LDH-t (0,3 g) adtunk, majd az így kialakított szuszpenziót 168 órán át kevertettük. Ezt követte a szűrés, mosás és szárítás, a fentebb már leírt módszerrel. Dehidratáció-rehidratáció során az előre elkészített LDH 0,5 g-ját kemencében 500°C -on kiégettük, összeomlasztva a szerkezetet. A következő lépésben a fenotiazint tartalmazó etanol:víz:0,1M NaOH 5:1:1 arányú keverékében rehidratáltuk a szerkezetet. Végezetül a kapott anyagot szűrtük, mostuk és szárítottuk, a fentebb leírt módszerrel. Delamináció során az előre elkészített LDH 0,1g-os részletét delamináló oldószerhez adtuk (100 ml). A kapott koloid oldatot 300 ml vizes fenotiazinoldatra öntöttük. A kiváló csapadékot szűrtük, desztillált vízzel (300 ml), etanollal (100 ml) és 0,1 M-os NaOH-dal (100 ml) mostuk, majd foszfor-pentoxidon, N_2 atmoszféra alkalmazása mellett szárítottuk 12 órán keresztül.

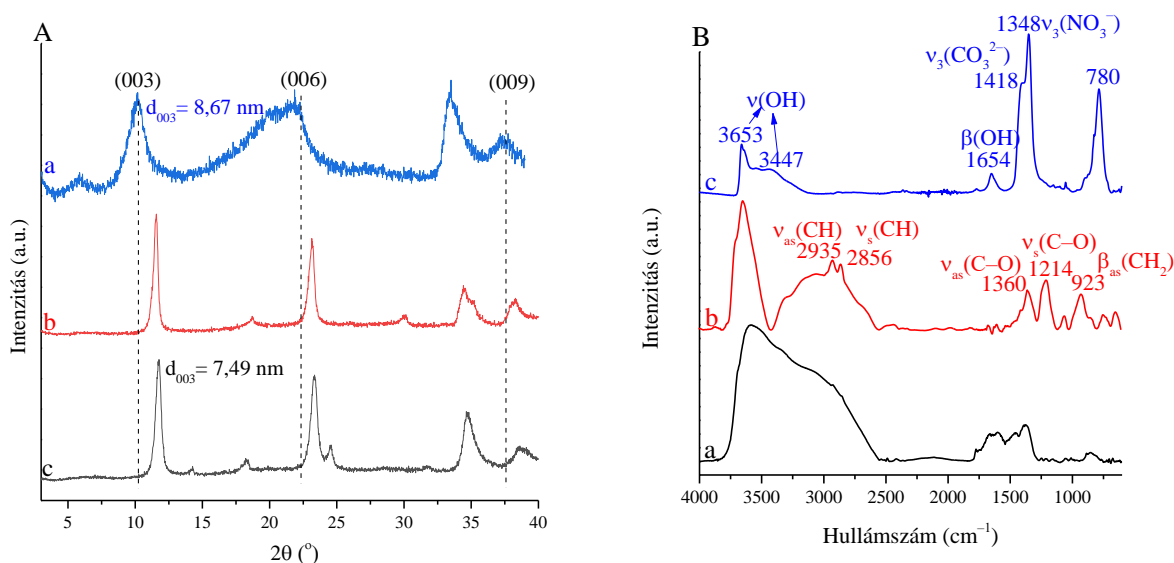
A (por)röntgen diffraktogramokat $2\theta = 4\text{--}40^\circ$ tartományban, $4^\circ/\text{perc}$ pásztázási sebesség mellett, egy Rigaku Miniflex II készüléken vettük fel $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) sugárzást használva. A röntgen diffraktometriás (XRD) mérések segítségével megállapítható, hogy a kompozit réteges szerkezetű-e, illetve a rétegtávolság változásból következtethetünk a fenotiazinok beépítésének sikerességére. Két különböző IR spektroszkópiai detektálási módszert alkalmaztunk annak eldöntésére, hogy a fenotiazinok döntően a rétegek közötti térbe, vagy az LDH külső felületére kötődtek. A mérésekhez egy BIO-RAD Digilab Division FTS-65A/896 FT-IR spektrofotométert alkalmaztunk, amelynek felbontása 4 cm^{-1} volt. Az összes spektrum esetében 256 interferogramot gyűjtöttünk a $4000\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ tartományban. A mérésekhez használtunk diffúz reflektancia spektroszkópiai detektálást (IR-DRS), valamint felület érzékenyített grazing incidence (surló szögű reflexió, GIRA) üzemmódot is.

Eredmények és értékelésük

Az előállított fenotiazinszármazékok vizsgálata során megmértük az olvadáspontjukat, valamint NMR, IR, UV-VIS és fluoreszcencia mérésekkel bizonyítottuk szerkezetüket.

A korábbi irodalmi adatokból kiindulva négy különböző interkalálási módszert választottunk a fenotiazinok beépítéséhez. Ezek az együttes lecsapás, a dehidratáció-rehidratáció, a direkt anioncsere, illetve a delamináció-újrarétegzés voltak. Azt tapasztaltuk, hogy CoAl-, ZnAl- illetve NiAl-LDH esetén nem sikerült sem a rétegek közötti immobilizálás, sem a felületi megkötés. Az átmenetifém-tartalmú LDH-k szerkezete összeomlott, feltételezhetően komplexképződés játszódhatott le a ligandum donorcsoportjai illetve a vázalkotó fémionok között. Ezekre az eredményekre nem fogunk ennél részletesebben kitérni.

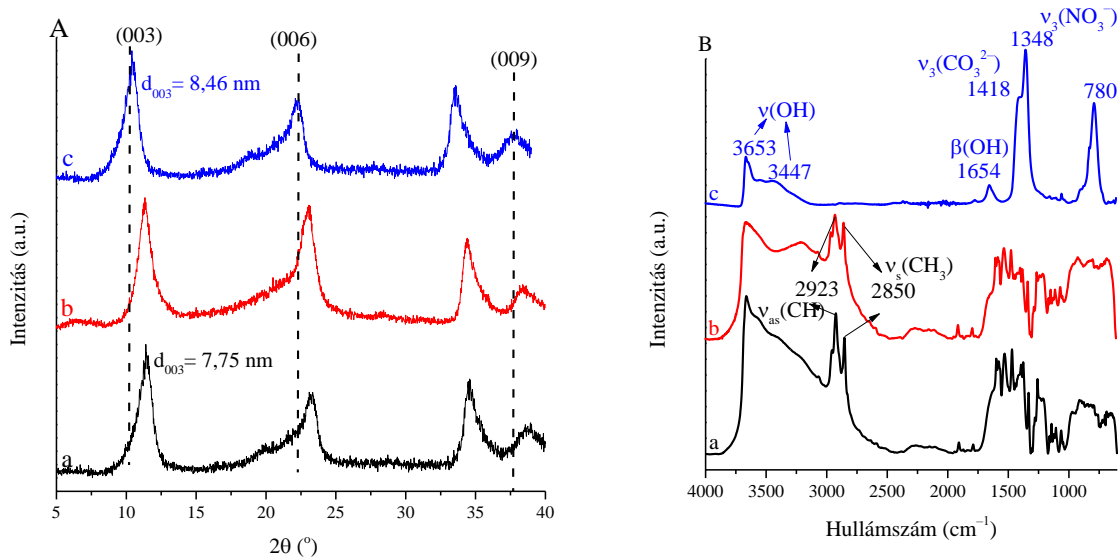
A hidrokalamit illetve hidrotalcit hordozók nagyon hasonló viselkedést mutattak kísérleteink során. Lényeges eltérést nem tapasztaltunk a különböző összetételű (Mg_2Al -, Mg_3Al -, Mg_4Al -LDH) hidrotalcitok viselkedése között sem. Eddig a 10-metil-3-karboxi-fenotiazin beépítése volt sikeres. Ezeket az eredményeket mutatjuk be. Az együttes lecsapás módszerét alkalmazva mindkét LDH típus esetén felületi megkötődést tapasztaltunk. A $MgAl$ -LDH jellemző (003), (006) és (009) reflexiók a szerves anyaggal történt kezelés után is jól megfigyelhetők a kompozitok diffraktogramjain (1. ábra). Láthatóan rétegtávolság csökkenés történt. Ez még nem zárna ki a sikeres interkalációt, ugyanakkor a szerves anyaghoz köthető rezgési sávokat a felületérzékeny GIRA spektrumon figyelhetjük meg, ami felületi megkötődésre utal.



2. ábra Az együttes lecsapás módszerével szintetizált 10-metil-3-karboxi-fenotiazin- $MgAl$ -LDH kompozitok (A) röntgen diffraktogramjai: a: fenotiazin- Mg_2Al -LDH, b: fenotiazin- Mg_3Al -LDH, c: Mg_2Al -LDH; (B) IR spektrumai: fenotiazin- Mg_2Al -LDH a: IR-DRS, b: GIRA, Mg_2Al -LDH c: IR-DRS.

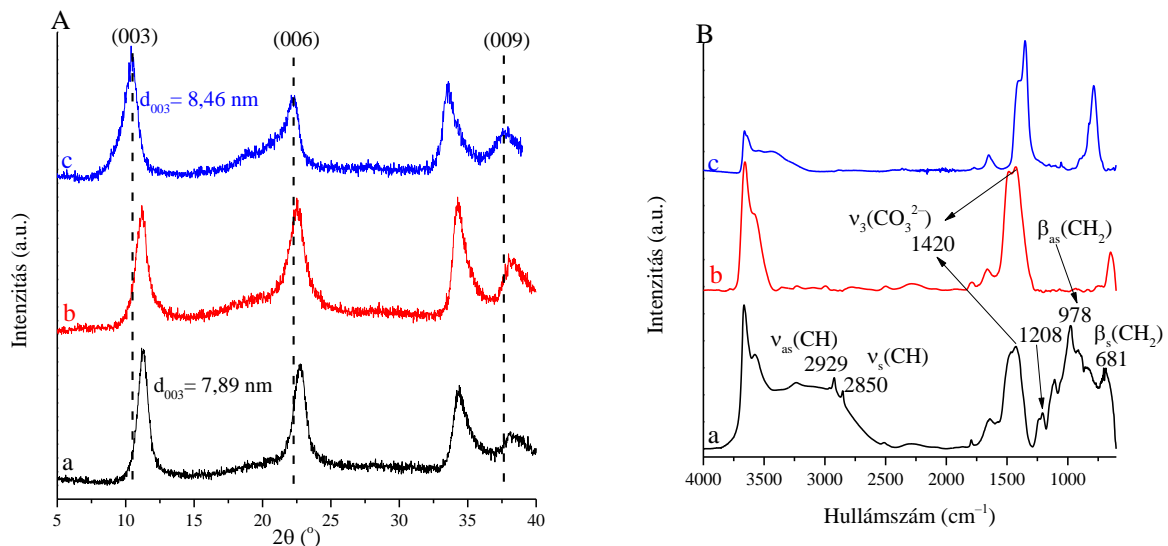
A delamináció-újrarétegzés valamint a direkt anioncsere módszerét alkalmazva a karakterisztikus reflexiók eltolódása rétegtávolság csökkenést mutat (2. ábra). A közel síkszerű fenotiazinszármazékok sikeres beépítése a rétegek közé azonban nem feltétlenül jelent rétegtávolság növekedést. A GIRA és IR-DRS spektrumok összehasonlítása azt mutatja, hogy csak a szerves anyaghoz

köthető rezgési sávok jelentek meg mindkét esetben. Vagyis a felületen és a rétegek között is sikerült immobilizálni a fenotiazint.



3. ábra A direkt anioncsere módszerével szintetizált 10-metil-3-karboxi-fenotiazin-MgAl-LDH kompozitok (A) röntgen diffraktogramjai: a: fenotiazin-Mg₂Al-LDH, b: fenotiazin-Mg₃Al-LDH, c: Mg₂Al-LDH; (B) IR spektrumai: fenotiazin-Mg₂Al-LDH a: IR-DRS, b: GIRA, Mg₂Al-LDH c: IR-DRS.

Sikeres beépítés történt a dehidratáció-rehidratáció módszerét alkalmazva is. Itt sem az XRD mérések szolgáltatták a bizonyítékot, hiszen rétegtávolság csökkenést tapasztalunk. A felületi megkötődést kizártuk, mert a GIRA spektrumokon csak a karbonát sávok láthatók. Mivel az IR-DRS színeképeken új, a szerves anyaghoz rendelhető rezgési sávok láthatók, megállapítható, hogy sikeres interkaláció történt.



4. ábra A dehidratáció-rehidratáció módszerével szintetizált 10-metil-3-karboxi-fenotiazin-MgAl-LDH kompozitok (A) röntgen diffraktogramjai: a: fenotiazin-Mg₂Al-LDH, b: fenotiazin-Mg₃Al-LDH, c: Mg₂Al-LDH; (B) IR spektrumai: fenotiazin-Mg₂Al-LDH a: IR-DRS, b: GIRA, Mg₂Al-LDH c: IR-DRS.

Összefoglalás

Sikeresen állítottuk elő a fenotiazin karbonsav 10-metil-, 10-etil- és 10-butilszármazékait. Az előállított karbonsavak közül 10-metil-3-karboxi-fenotiazint sikeresen interkaláltuk Mg₂Al-, valamint Ca₂Al-LDH réteges hordozókba többféle módszerrel. A beépítést követően a rétegtávolság a kiindulási, nitráttartalmú LDH rétegtávolságához képest csökkent, mivel egy közel síkalkatú molekulát építettünk be. Egy újszerű összehasonlító IR spektroszkópiai módszer (IR-DRS vs. GIRA) segítségével bizonyítani tudtuk, hogy a beépítés sikeres volt, valamint azt is ki tudtuk mutatni, hogy volt-e felületi megkötődés.

Irodalomjegyzék

- [1] A. I. Khan, D. O'Hare, *Journal of Material Chemistry*. **2002**, (12), 3191–3198
- [2] G.D. Evans, R.C.T. Slade, *Structure and Bonding* **2006**, (119), 1–87
- [3] W. Feitknecht, G. Fischer, *Helvetica Chimica Acta* **1935**, (18), 555–569
- [4] X. Duan, J. Lu, D.G. Evans, *Modern Inorganic Synthetic Chemistry* Elsevier Ltd., **2011**, (17) 375–404
- [5] W. Feitknecht, M. Gerber, *Helvetica Chimica Acta* **1942** (25) 131–137
- [6] F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly. *Handbook of Clay Science*; Elsevier Ltd. **2006** (13.1) 1021–1095
- [7] M. Catti, G. Ferraris, S. Hull, A. Pavese, *Physics and Chemistry of Minerals* **1995** (22) 200–206
- [8] S. Bonnet, C. Forano, A. de Roy, J. P. Besse *Chemistry of Materials* **1996** (8) 1962–1968
- [9] G. G. Aloisi, U. Costantino, F. Elisei, L. Latterini, C. Natali, M. Nocchetti, *Journal of Materials Chemistry*. **2002** (12) 3316–3323
- [10] J. Bauer, P. Behrens, M. Speckbacher, H. Lanhals, *Advanced Functional Materials*. **2003** (13) 241–248
- [11] K. Lang, P. Bezdicka, J. L. Bourdelande, J. Hernando *Chemistry of Materials* **2007** (19) 3822–3829
- [12] F. Leroux, J. Besse, *Chemistry of Materials* **2001** (13) 3507–3515
- [13] W. Chen, B. Qu, *Chemistry of Materials* **2003** (15) 3208–3213