

Magyar

Kémiai Folyóirat

Kémiai Közlemények

127. ÉVFOLYAM, 2021

3-4

A Magyar Kémikusok Egyesülete tudományos folyóirata
A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Osztályának közleményei
Magyar Kémiai Folyóirat 127. évfolyam, 3-4. szám 101-160. oldal, 2021

Útmutatás szerzőknek

A Magyar Kémiai Folyóirat fő feladata egyrészt a magyar kémiai szaknyelv folyamatos ápolása, s a kémiai tudomány fejlődéséhez, az aktuális tudományos újdonságokhoz alkalmazása, egyidejűleg a minél teljesebb körű szakmai információ-csere késedelem nélkül biztosítása, s az, hogy magas szakmai színvonalon tegye hozzáférhetővé az érdeklődők számára a hazai és külföldön élő magyar kémikusok kiemelkedő tudományos kutatási eredményeit, sikereit és mutassa be a kémiai tudományok világszerte bekövetkező fejlődését, változását, a kémia legfrissebb vívmányait, alkalmazásait, az érdeklődés gyújtópontjába kerülő területeit, másrészt, hogy segítséget nyújtson következő kémikus nemzedékeknek a kémiai tudomány anyanyelven való megismeréséhez, a kémiai ismeretek, fogalmak szakmailag helyes és pontos magyar nyelvű kifejezéseinek megtanulásához.

A Magyar Kémiai Folyóirat negyedévenként jelenik meg. Eredeti magyarnyelvű közleményeket – az alább megadott, szigorúan korlátozott terjedelemben, a nemzetközi tudományos folyóiratok átlagos színvonalát elérő munkák esetén – jelentet meg, előnybe részesítve fiatal kutatók első önálló közleményeit. Összefoglaló cikkeket közöl (felkérés alapján) hazai kiemelkedő teljesítményű kutatóműhelyek hosszabb idő alatt elért eredményeiről, hazai nemzetközi konferenciákról, a nemzetközi érdeklődés gyújtópontjába került kutatási területekről, bemutatva a friss eredményeket, fejlődési irányokat, s ha van, a hazai hozzájárulást, külföldön élő, sikeres magyar származású vegyész-kutatók munkájáról, a szomszédos országokban, határainkon kívül működő magyar kémikusok közzétételre érdemes tudományos eredményeiről. Helyet kapnak a folyóiratban könyvismertetések, kémiai és rokontárgyú kiadványokról. Külön rovatként közli a korábban már a Magyar Kémiai Folyóirat-ba beolvadt Kémiai Közlemények profiljából átvéve akadémiai székfoglalók, MTA doktora címért megvédett értekezések és PhD-dolgozatok összefoglalóit és akadémiai fórumokon elhangzott egyes előadások rövidített változatát. Idegen nyelven már közzétett cikkek másod-közlését a folyóirat nem vállalja. Terjedelem túllépést csak a szerkesztőbizottság hozzájárulásával, a többlet terjedelem megváltása ellenében fogad el.

Az egyes közlemény-fajták térítésmentesen, szerkesztőbizottsági hozzájárulás nélkül kitölthető terjedelme (nyomtatott oldalak):

1. Összefoglaló közlemények a) jelentős, aktuális kutatási terület legújabb nemzetközi eredményeiről: max. 8 + 1 oldal angol nyelvű kivonat, b) kiemelkedő hazai kutatóhelyek újabb eredményeiről, ill. c) külföldön alkotó magyar származású kiemelkedő elismertségű kutatók munkásságáról: max. 6 + 1 oldal angol nyelvű kivonat.
2. Eredeti közlemények: új tudományos eredményeket bemutató, lektorált magyar nyelvű közlemények: max. 4 + 1 oldal angol nyelvű kivonat. Előnyt élveznek fiatal kutatók (pl. kiemelkedő PhD értekezések összefoglalója) és határon túli magyar kutatók munkái.
3. A „Kémiai Közlemények” rovatban a) Akadémiai székfoglaló előadások rövidítve és b) MTA Doktora védések anyagának összefoglalói: max. 4-4, továbbá c) a Szerk. Bizottság, vagy az MTA Kémiai Tud. Osztálya által kiválasztott és az Osztály szervezésében elhangzott előadás összefoglalója: max. 2 oldal + féloldal angol nyelvű kivonat.
4. Könyvismertetés: max. fél oldal.

A megadott maximális terjedelem túllépéséhez esetenként a Szerkesztő Bizottság – a költség-többlet szerző általi megtérítése ellenében – hozzájárulhat.

A papír-alakú bírálatokat a következő címre kérjük eljuttatni: 1111 Budapest, Szent Gellért tér 4, BME Szerves Kémia és Technológia Tanszék, Szerves Kémia Csoport, Huszthy Péter szerkesztő.

Az ELTE címet (ebben a formában: Magyar Kémiai Folyóirat, főszerkesztő, c/o ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék, 1528 Budapest 112., Pf. 32.) csak akkor használják, ha kimondottan a főszerkesztőnek szóló levélről van szó (pl. reklamáció - mondjuk elfogult bírálat, plágium, etc. esetében).

Az irodalmi hivatkozásoknál a DOI számokat is kérjük feltüntetni.

Színes ábrákat csak fekete-fehér formában tudunk megjelentetni. Az emiatt bekövetkező esetleges információ-vesztés elkerülésére kérjük, hogy a szerzők ezt a körülményt tartsák szem előtt.

A képleteket és ábrákat külön file-ban is, vagy csak így kérjük csatolni a közlésre beküldött kéziratokhoz.

A levelező szerző elérhetőségét (telefon, fax, e-mail cím) kérjük a név lábjegyzeteként megadni.

Az angol nyelvű összefoglalót nem abstract formában, hanem bő kivonatként (legalább 3/4 nyomtatott oldal terjedelemben) kérjük csatolni.

Kérjük, hogy a tartalomjegyzékhez a szerzők adják meg közleményük angol címét.

A kézirat elkészítését segítő mintafajlt, valamint a részletes formai követelményeket a folyóirat honlapján találja meg:

<http://www.mkf.mke.org.hu>

Magyar Kémiai Folyóirat

HUNGARIAN JOURNAL OF CHEMISTRY

és

MTA Kémiai Közlemények

A Magyar Kémikusok Egyesületének lapja

Megindította Than Károly 1895-ben

Főszerkesztő: Sohár Pál

A szerkesztőbizottság tagjai:

Baranyai András, Felinger Attila, Gelencsér András,
Keglevich György, Szakonyi Zsolt, Szilágyi László

Szerkesztő: Huszthy Péter

Technikai szerkesztő: Dinnyés Tünde

TARTALOMJEGYZEK

KÖZLEMÉNYEK

<i>Skodáné Földes Rita</i> : Bevezető gondolatok.....	102
<i>Nagy Enikő, Maksó Lilla, Ispán Dávid, Hancsók Jenő, Skodáné Földes Rita</i> : Több mint egyszerű oldószer – ionfolyadékok alkalmazása katalitikus reakciókban.....	103
<i>Lakk-Bogáth Dóra, Kaizer József</i> : Oxidoreduktáz enzimek biotánzó reakcióinak vizsgálata.....	110
<i>Valicsek Zsolt, Szabóné Bárdos Erzsébet, Fodor Lajos és Horváth Ottó</i> : Fotoindukált folyamatok homogén és heterogén rendszerekben: spektroszkópia, fotolízis és fotokatalízis.....	118
<i>Horváth Erzsébet, Kristóf János, Zsirka Balázs és Vágvolgyi Veronika</i> : Agyagásvány nanoszerkezetek előállítására és fotokémiai aktivitásuk vizsgálata.....	126
<i>Koók László, Bakonyi Péter, Nemestóthy Nándor és Bélaifiné Bakó Katalin</i> : A membránfejlesztés jelentősége bioelektrokémiai rendszerekben – rövid áttekintés.....	132
<i>Császár Zsófia, Major Máté Miklós, Bakos József és Farkas Gergely</i> : Variációk négy donoratomra (P, N, S, O): a ligandum szerkezetének finomhangolása nagy hatékonyságú katalizátorok előállítására.....	137
<i>Boda Dezső, Valiskó Mónika, Fertig Dávid, Máдай Eszter, Sarkadi Zsófia, Ható Zoltán és Kristóf Tamás</i> : Természetes és mesterséges nanopórusok számítógépes szimulációja.....	144
<i>Eniszné Bódogh Margit, Hegedűs-Dobrádi Annamária, Jakab Miklós, Korim Tamás, Soósné Balczár Ida, Boros Adrienn, Kovács András, és Kristófné Makó Éva</i> : Nemfémes szervesen funkcionális anyagok és nanoszerkezetek fejlesztése a Pannon Egyetemen.....	153

CONTENT

PAPERS

<i>Enikő Nagy, Lilla Maksó, Dávid Ispán, Jenő Hancsók, Rita Skodáné Földes</i> : More than just a solvent – Catalytic applications of ionic liquids.....	103
<i>Dóra Lakk-Bogáth, József Kaizer</i> : Investigation of biomimetic reactions of oxidoreductase enzymes.....	110
<i>Zsolt Valicsek, Erzsébet Szabóné Bárdos, Lajos Fodor and Ottó Horváth</i> : Photoinduced processes in homogeneous and heterogeneous systems: spectroscopy, photolysis, and photocatalysis.....	118
<i>Erzsébet Horváth, János Kristóf, Balázs Zsirka and Veronika Vágvolgyi</i> : Synthesis of clay nanostructures and assessment of their photocatalytic activity.....	126
<i>László Koók, Péter Bakonyi, Nándor Nemestóthy and Katalin Bélaifiné Bakó</i> : The importance of membrane development in bioelectrochemical systems – mini review.....	132
<i>Zsófia Császár, Máté Miklós Major, József Bakos and Gergely Farkas</i> : Variations of four donoratoms (P, N, S, O): tuning of the ligands' structure for the preparation of highly efficient catalytic systems.....	137
<i>Dezső Boda, Mónika Valiskó, Dávid Fertig, Eszter Máдай, Zsófia Sarkadi, Zoltán Ható and Tamás Kristóf</i> : Computer simulation of natural and artificial nanopores.....	144
<i>Margit Eniszné Bódogh, Annamária Hegedűs-Dobrádi, Miklós Jakab, Tamás Korim, Ida Soósné Balczár, Adrienn Boros, András Kovács, and Éva Kristófné Makó</i> : Development of nonmetallic inorganic functional materials and nanostructures.....	153

Bevezető gondolatok

SKODÁNÉ FÖLDES Rita*

*Pannon Egyetem, Természettudományi Központ, Szerves Szintézis és Katalízis Kutatócsoport,
Egyetem u. 10. 8200 Veszprém*

A Pannon Egyetem Mérnöki Karán a több mint hét évtizedre visszatekintő vegyészmérnök- és az 1994 óta folyó vegyészképzésnek megfelelően a kémiai és vegyipari tárgyú kutatások adják a Kar K+F tevékenységének jelentős részét.

A hagyományosan művelt tématerületek, a molekulaspektroszkópia, folyadékkromatográfia, fotokémia, fémorganikus katalízis szinte a kezdetektől jelen voltak és vannak a kutatási palettán. A kollégák érdeklődése ezeken a területeken belül olyan témák felé fordult, amelyek elősegítik a modern kémiai technológiai megoldások kifejlesztését.

Az agyagásványok változatos szerkezetük és előnyös felületi tulajdonságaik következtében ideális katalizátorok vagy katalizátor-hordozók lehetnek. Röntgendiffrakciós, termoanalitikai és molekulaspektroszkópiás jellemzésük alapvető információkat szolgáltat a katalitikus tulajdonságok feltérképezéséhez, kémiai módosításuk pedig kedvező szerkezeti változásokat idéz elő. A katalízis szempontjából is lényeges a nanopórusos zeolitok és agyagásványok pórusaiban végbemenő adszorpció és anyagtranszport folyamatok ismerete, melyhez jelentős segítséget nyújt a számítógépes szimuláció.

A fém-porfirin komplexek jelenlétében lejátszódó homogén, illetve a TiO_2 -alapú heterogén fotokatalitikus reakciók tanulmányozása víztisztításra és napenergia-hasznosításra alkalmazható vagy – megfelelően megválasztott kiindulási vegyületek esetén – potenciálisan bioaktív termékekhez vezető rendszerek kifejlesztését eredményezi. Biológiai

aktív molekulák királis építőelemeinek szintézise hatékonyan valósítható meg könnyen hangolható, moduláris felépítésű ligandumokat tartalmazó fémkomplexek segítségével végrehajtott enantioszelektív katalitikus reakciókkal. Az ionfolyadékok mint oldószerek és/vagy katalizátorok alkalmazása módot ad a katalizátor–oldószerkelet vagy – hordozóra rögzített ionfolyadékok esetén – a katalizátor visszaforgatására, ezáltal a káros hulladékok mennyiségének csökkentésére.

Számos kutatás irányul a biológiai rendszerek jobb megértésére és kémiai alkalmazási lehetőségeik feltérképezésére. A fémorganikus enzimmodellek tanulmányozása egyrészt támpontot ad az enzimek működési mechanizmusának jobb megértéséhez, másrészt lehetőséget nyújt új, nagy hatásfokú katalitikus rendszerek kifejlesztéséhez. A hulladékkezelésben, megújuló alapú energiatermelésben alkalmazható bioelektrokémiai rendszerek hatékonyságának növelésére irányulnak az új membrántípusok kidolgozására és tesztelésére irányuló kutatások. A számítógépes szimuláció hasznos eszköznek bizonyult ioncsatornák működésének leírására. A szilikátipari kutatások a hulladékok hasznosításától a bioaktív kerámiák előállításáig a tématerületek széles spektrumát fogják át.

A Magyar Kémiai Folyóirat e számában megjelenő közlemények, melyek az alapkutatással foglalkozó csoportok munkatársainak tollából születtek, az elmúlt 5-10 év eredményeit foglalják össze.

* Tel.: +36 88 624 719; e-mail: skodane@almos.uni-pannon.hu

Több mint egyszerű oldószer – ionfolyadékok alkalmazása katalitikus reakciókban

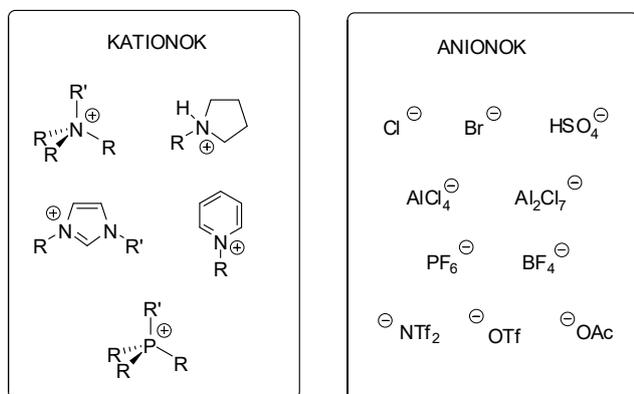
NAGY Enikő,^a MAKSÓ Lilla,^a ISPÁN Dávid,^a HANCSÓK Jenő,^b SKODÁNÉ FÖLDES Rita^{a,*}

^aPannon Egyetem, Természettudományi Központ, Szerves Szintézis és Katalízis Kutatócsoport, Egyetem u. 10. 8200 Veszprém

^bPannon Egyetem, Bio-, Környezet- és Vegyészmérnöki Kutató-Fejlesztő Központ, MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék, Egyetem u. 10. 8200 Veszprém

1. Bevezetés

Az ionfolyadékok nagy térkitöltésű szerves kationt tartalmazó, alacsony olvadáspontú sók (1. ábra). Történetük a múlt század elejére nyúlik vissza: első képviselőjüket, a 12°C-os olvadásponttal rendelkező etilammónium-nitrátot Walden már 1914-ben leírta [1]. Bár korán felismerték olyan kedvező tulajdonságaikat, mint a kiváló oldóképesség (mely még a cellulóz oldására is alkalmassá teszi őket) [2] vagy az elektromos vezetőképesség (melyet elektrokémiai eszközök készítésénél lehet felhasználni) [1], az igazi áttörést a nedvességre nem érzékeny imidazólium-tetrafluoroborát, -szulfát, -acetát, stb. sók megjelenése jelentette [3].



1. Ábra. Az ionfolyadékokat felépítő leggyakoribb kationok és anionok

Az ionfolyadékokat még mindig gyakran említik „zöld” oldószerekként. Az élettani hatások részletes vizsgálata azonban csak az elmúlt évtizedben kezdődött: a kutatók rávilágítottak bizonyos szerkezet-toxicitás összefüggésekre [4]. Ebből a szempontból az ionfolyadékokat nem lehet egységes csoportként kezelni éppen a — felhasználás szempontjából egyébként rendkívül előnyös — változatos szerkezetnek köszönhetően. Mindenképpen kijelenthető, hogy kezelésük a szokásos szerves oldószerekhez képest sokkal biztonságosabb, hiszen gőznyomásuk elhanyagolható, ezenkívül nem gyúlékonyak. Ráadásul, ahogyan saját eredményeink is igazolják, a legtöbb reakciótypusban többször felhasználhatók.

Szerves kémiai szempontból fontos tulajdonságuk, hogy jól oldanak poláris szerves és szervesetlen vegyületeket, de nem elegyednek alacsony polaritású oldószerekkel, pl. szénhidrogénnel, éterekkel. Stabilizálják a különböző átmenetifém-komplexeiket [5], így előnyös oldószerek lehetnek homogén katalitikus reakciókban [6]. A termékek desztillációval vagy extrakcióval történő elkülönítése után az ionfolyadék oldószer a katalizátorral együtt újra felhasználható. Figyelmünket éppen ez a tulajdonságuk fordította az ionfolyadékok felé: szteránvázis jódarkének atmoszférikus körülmények között végzett aminokarbonilezése megfelelően poláris ligandum és Pd(OAc)₂ jelenlétében több cikluson keresztül megvalósíthatónak bizonyult [7]. A termék toluollal extrahálható volt, míg a ligandumból és palládium-prekursorból képződő aktív katalizátor az ionfolyadék fázisban maradt és újra felhasználható volt.

Az ionfolyadékok további előnye a vegyületek változatos szerkezete. Amellett, hogy megválaszthatjuk a feladatnak legjobban megfelelő kation — anion párt, különböző funkciós csoportokat is beépíthetünk az ionokba, így feladat-specifikus, pl. önmagában katalizátorként alkalmazható, esetenként savas [8] vagy bázikus vegyülethez [9] juthatunk. Az ionfolyadékok egy különleges csoportját alkotják a reverzibilis származékok [10], amelyek valamilyen külső behatás (pl. CO₂ bevezetés) segítségével egy kevésbé poláris, ún. molekuláris állapotból ionos formába kerülnek, majd a hatást kiváltó anyag eltávolítása után visszaalakíthatóak a molekuláris állapotba. A két különböző polaritású közeg közötti váltás ismét lehetőséget adhat termék és katalizátor hatékony elválasztására.

Bár az ionfolyadék — szerepeljen csupán a katalizátort stabilizáló közegként vagy töltsse be a katalizátor szerepét is — többször felhasználható, kezelése többnyire nagy viszkozitása miatt nehézkes, ára pedig viszonylag magas. Ezért a katalitikus alkalmazásokban sokszor előnyösebb, ha akár adszorpcióval, akár kovalens kötéssel hordozóhoz rögzítjük őket. Az ily módon kapott szilárd anyag (SILP: Supported Ionic Liquid Phase) akár katalizátorhordozóként [11], akár katalizátorként [12] működhet. Kezelése, elválasztása egy-

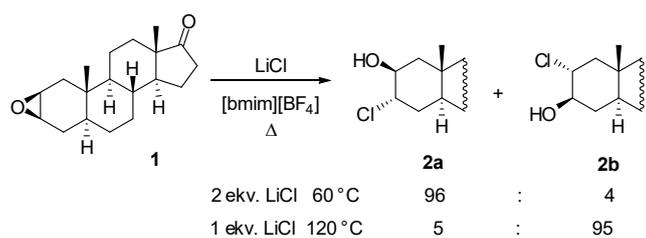
* Tel.: +36 88 624 719; e-mail: skodane@almos.uni-pannon.hu

szerűbb, kevesebb ionfolyadék felhasználását igényli és nagyobb érintkezési felületet biztosít, ezáltal gyorsíthatja a katalitikus reakciót.

A továbbiakban néhány példát mutatunk be ionfolyadékok homogén és heterogén fázisú katalitikus reakciókban történő felhasználására.

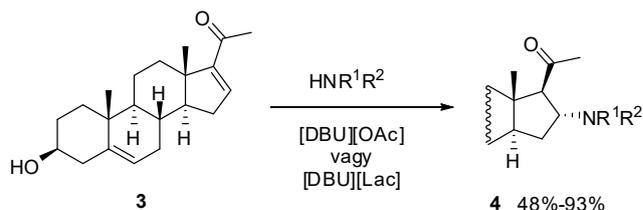
2. Ionfolyadékok felhasználása katalizátorként és oldószerként

1,3-Dialkilimidazólium kationt tartalmazó ionfolyadékok alkalmasak különböző epoxidok nukleofil reagensek jelenlétében lejátszódó gyűrűnyitásának katalizálására. Korábbi munkánk során sikeresen állítottunk elő szteránvázas aminoalkoholokat [13] és hidroxiszulfidokat [14] 2,3-epoxiszteroidok aminok vagy tiolok jelenlétében kivitelezett gyűrűnyitásával. A munka folytatásaként halohidrinek előállítására volt a célunk, melyet [bmim][BF₄] katalizátor (bmim: 1-butil-3-metilimidazólium) és fém-halogenid reagensek segítségével hajtottunk végre [15]. Erre egy példát a 2. ábra mutat be. Szteránvázas (és általában gyűrűs) epoxidok gyűrűnyitásának sztereokémiájára érvényes az ún. Fürst-Plattner-szabály, mely szerint a reakció kinetikailag kontrollált és a stabilabb szerkezetű átmeneti állapoton keresztül a kisebb stabilitású, mindkét szubsztituenst axiális helyzetben tartalmazó származékhoz (jelen esetben **2a**) vezet kitűnő szelektivitással. A savkatalizált reakcióval ellentétben az ionfolyadék alkalmazása lehetőséget adott arra, hogy a reakciókörülményektől, elsősorban a hőmérséklettől függően akár a szokásos diaxiális- (**2a**), akár az általában nem képződő diekvatoriális származékot (**2b**) előállítsuk. Kvantumkémiai számításokkal bizonyítottuk, hogy az imidazólium kation koordinációja révén az átmeneti állapot térszerkezete megváltozik, és magas hőmérsékleten a diekvatoriális származékhoz vezető út válik kedvezőbbé.



2. Ábra. Halohidrinek előállítása 2β,3β-epoxi-5α-androsztan-17-on gyűrűnyitásával

Bázikus ionfolyadékok ([DBU][OAc] vagy [DBU][Lac]) (Lac: laktát) alkalmasnak bizonyultak a 16-dehidropregnenolon (**3**) és különböző primer és szekunder aminok között lejátszódó aza-Michael-addíciós reakció (3. ábra) katalizálására [16]. A termék toluollal vagy dietil-éterrel történő extrakciója után az ionfolyadék többször felhasználható volt. Az átalakulás csak a 4-5. felhasználás során kezdett csökkenni. Ez utóbbi valószínűleg az extrakció



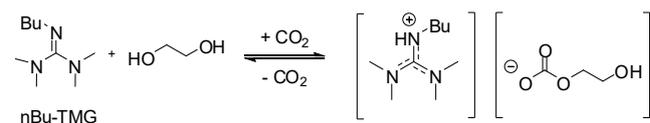
3. Ábra. 16-Dehidropregnenolon (**3**) és különböző primer és szekunder aminok között lejátszódó aza-Michael-addíció

során bekövetkező veszteségek miatt következett be, ami a kis anyagmennyiségű kísérleteknél elkerülhetetlen volt.

A biológiai vizsgálatok során a termékek mérsékelt C_{17,20}-liáz inhibitoraktivitást mutattak.

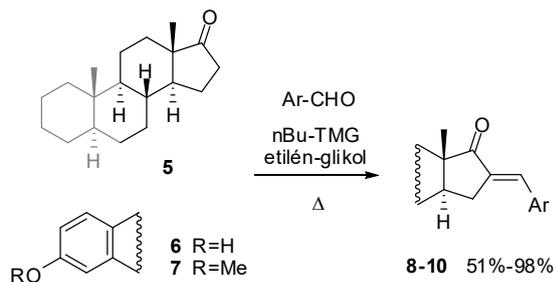
3. Katalizátor és termék elválasztása reverzibilis ionfolyadékok segítségével

A bázikus ionfolyadékok hatékonyságát korlátozza, hogy sok képviselőjük (elsősorban az imidazóliumiont tartalmazó vegyületek) magasabb hőmérsékleten bomlik [9]. A báziskatalizált reakciók esetében mégis van lehetőség arra, hogy a termék elválasztását és a katalizátor visszaforgatását ionfolyadék kialakításával segítsük elő. Egyes, katalizátorként gyakran alkalmazott guanidin- és amidinszármazékok alkohol és CO₂ jelenlétében ionfolyadékot képeznek. A 4. ábra a folyamatot a szintetikus munkánkban legsikeresebben alkalmazott Bu-TMG (2-butil-1,1,3,3-tetrametilguanidin) és etilén-glikol példáján mutatja be. A termék extrakciója és a CO₂ melegítéssel és/vagy vákuumban történő eltávolítása után a guanidin visszanyerhető és katalizátorként újra felhasználható.

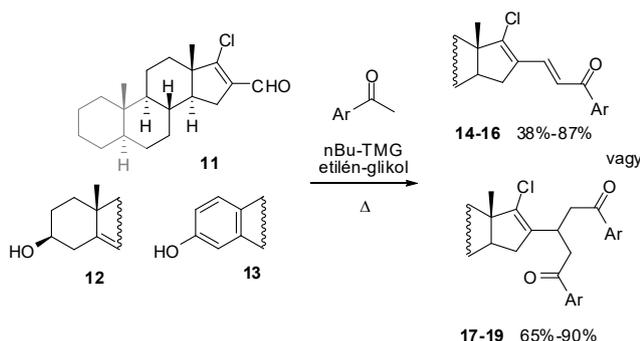


4. Ábra. A Bu-TMG-ből és etilén-glikolból álló reverzibilis rendszer

A módszert különféle szteránvázas karbonilvegyületek (17-keto- (**5**. ábra) [17], illetve 16-formilszármazékok (**6**. ábra) [18]) Claisen-Schmidt-reakciójában alkalmaztuk a termék elválasztására és a Bu-TMG/etilén-glikol elegy visszaforgatására. A második reakció típusban (**6**. ábra) az aromás ketonok arányának növelésével dominó Claisen-Schmidt-reakció — Michael-addíció lejátszódását figyeltük meg. Így a reakciókörülmények (esetenként a reakciópartnerek) megfelelő megválasztásával akár az egyszerű adduktokat (**14-16**), akár a dominóreakció termékeit (**17-19**) elő tudtuk állítani. Mivel az Bu-TMG/etilén-glikol reverzibilis rendszert korábban még nem tanulmányozták, az ionfolyadék szerkezetét (**4**. ábra) NMR-, IR-, ESI-MS-vizsgálatokkal és kvantumkémiai számításokkal támasztottuk alá, reverzibilitását konduktometriás méréssel bizonyítottuk. A guanidin katalizátor mindkét reakció típusban többször felhasználható volt, számottevő aktivitáscsökkenést nem tapasztaltunk.



5. Ábra. 17-Ketoszteroidok (5-7) Claisen-Schmidt-kondenzációjá



6. Ábra. 16-Formilszteroidok (11-13) Claisen-Schmidt kondenzációjá

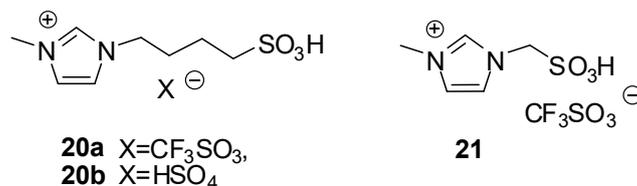
4. Rögzített ionfolyadékok felhasználása katalizátorként

Bár az ionfolyadék oldószerben vagy ionfolyadék/szerves oldószer kétfázisú rendszerben kivitelezett reakciók esetében gyakran van lehetőség a termék egyszerű izolálására, nem illékony és nagyobb polaritású vegyületek extrakcióval történő elválasztása sokszor gondot okoz. A savas vagy bázikus ionfolyadékok katalitikus hatásukat akkor is megőrzik, ha szilárd hordozóra rögzítjük őket [19]. Ekkor a reakcióelegyből szűréssel eltávolíthatóak, így kezelésük lényegesen egyszerűbb. Másrészt például a mezopórusos hordozókra felvitt ionfolyadékok esetén az érintkezési felület nő a folyadék/folyadék kétfázisú rendszerekhez képest, így a katalitikus aktivitás is növelhető.

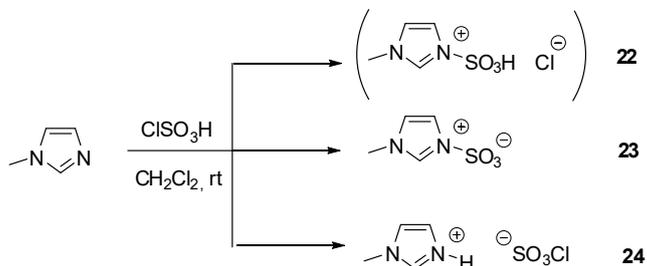
A MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék és a Szerves Kémiai Intézeti Tanszék együttműködésében vizsgáltuk izobutén oligomerizációját szilikagél hordozóra rögzített Brønsted-sav ionfolyadékok (pl. 1-metil-3-szulfobutilimidazólium-triflát (**20a**, 7. ábra) jelenlétében. [20] Megállapítottuk, hogy az ionfolyadék rögzítése a szilikagél felületén egyszerű adszorpcióval megoldható, a lemosódás mértéke elhanyagolható. A SILP-katalizátor aktivitása és stabilitása mind a szulfoalkil oldallánc hosszától, mind az anion minőségétől függ. A szulfometilcsoportot és triflát-aniont tartalmazó ionfolyadék (**21**) esetén a sugárhajtómű-üzemanyag forrásponttartományába eső komponensek aránya 80 °C-on már 1 óra reakcióidő után is 80% feletti volt a kiindulási anyag teljes átalakulása mellett. A hordozóra rögzített **20a** katalizátorral végzett oligomerizáció esetén hasonló szelektivitást 100 °C-on 3-5 óra alatt sikerült elérnünk. Ezen a hőmérsékleten az előző katali-

zator (rögzített **21**) jelenlétében erőteljes izomerizációt és krakkolódást tapasztaltunk. Mindkét katalizátor legalább 8 egymást követő kísérletben megőrizte aktivitását. A hidrogénszulfát aniont tartalmazó katalizátorok (pl. **20b**) esetén a fő termékek a dimerek voltak, aktivitásuk azonban az újrafelhasználás során fokozatosan csökkent. FTIR mérések segítségével meghatároztuk a felületen lévő Brønsted- és Lewis-sav centrumok arányát és erősségét, és megállapítottuk, hogy a katalizátorok aktivitása egyértelműen az előbbieken jelenlétéhez rendelhető.

A saverősség további növelése érdekében megkíséreltük az irodalomban leírt, de megnyugtatóan nem jellemzett **22** vegyület szintézisét (8. ábra). Megállapítottuk, hogy az 1-metilimidazol klórszulfonálása a megadott körülmények között valójában a **24** imidazóliumszulfonát képződéséhez vezet [21], míg szennyezésként az ikerionos vegyület (**23**) is megjelenik a reakcióelegyben. A **24** só szerkezetét hűtött körülmények között végzett röntgendiffrakciós méréssel, valamint ¹H-, ¹³C-, ¹⁷O-NMR- és ¹⁵N-¹H HSQC spektrumok értékelésével támasztottuk alá.

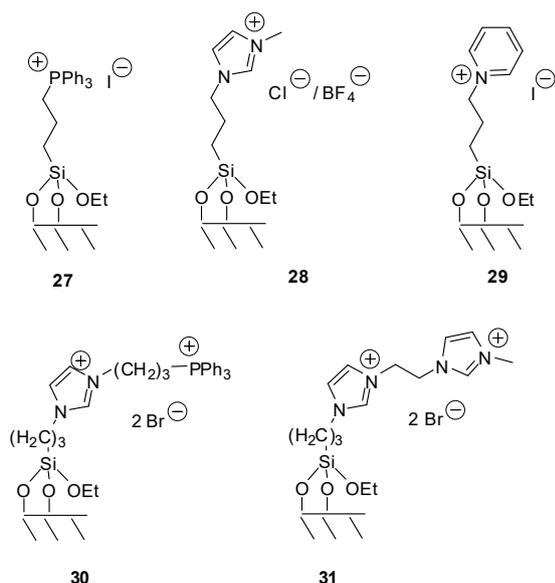


7. Ábra. Oligomerizáció során alkalmazott Brønsted-sav ionfolyadékok



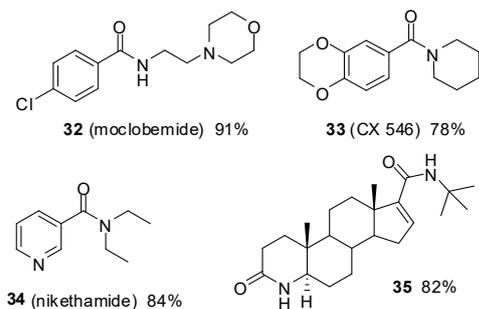
8. Ábra. 1-Metilimidazol klórszulfonálásának termékei

C₄-C₅ alkének oligomerizációját is megvalósítottuk szilikagél hordozóra rögzített **20a** katalizátor jelenlétében [22]. A módszert különböző összetételű, 1-butént, izobutént, és 1-pentént tartalmazó elegyek, illetve poliolefinok krakkolásával kapott, alacsony forráspontú komponenseket tartalmazó alapanyagok átalakítására alkalmaztuk. A reakciókörülmények megfelelő megválasztásával 60-70%-os szelektivitással állítottunk elő a kerozin forrásponttartományba eső, izolefinokból és kisebb mennyiségben cikloparaffinokból álló terméket, mely hidrogénezés után sugárhajtómű-üzemanyag keverőkomponensként alkalmazható. A SILP-katalizátor ismét többször felhasználható volt minimális aktivitás-csökkenés mellett. Megállapítottuk, hogy a csökkenés mértéke az izobutént nagyobb arányban tartalmazó elegyek (9. ábra) esetén kisebb, tehát az alapanyag izobuténnel történő dúsítása kedvezőbb eredményre vezet.



11. Ábra. Kovalens kötással rögzített kationokat tartalmazó SILP hordozók

A reakciókörülmények módosításával (magasabb hőmérséklet, alacsonyabb nyomás és oldószermentes körülmények [28] vagy 1,4-dioxán oldószer alkalmazása [32]) lehetőségünk nyílt arra is, hogy az α -ketoamidok helyett jó szelektivitással a karbonsavamidokat állítsuk elő. A piridiniumtartalmú katalizátorral ezt a reakciót nem csupán egyszerű amidok, hanem olyan gyógyszerhatóanyagok előállítására is felhasználtuk, mint pl. az antidepresszáns moclobemide (**32**), a neurális betegségek kezelésénél tesztelt CX-546 (**33**), a légzőszervi stimuláns nikethamide (**34**) vagy az 5α -reduktáz inhibitor finasteride prekursora (**35**) (12. ábra) [32].

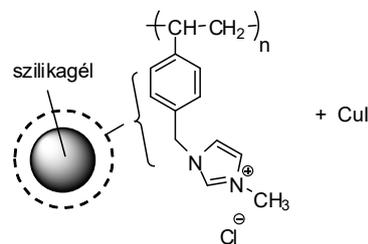


12. Ábra. SILP-Pd katalizátorral előállított gyógyszerhatóanyagok / prekursorok

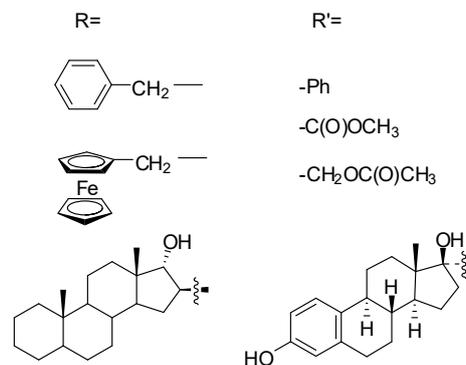
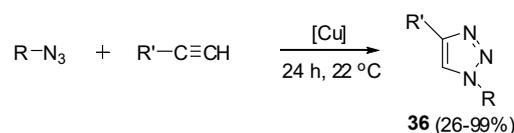
5.2. Rézkatalizált azid-alkin cikloaddíció

Szilikagél/poliinfolyadék kompozitot használtunk hordozóként egy heterogén rézkatalizátor készítésénél (13. ábra), melyet NMR-, FTIR-, Raman- és XPS-módszerekkel elemeztünk [33]. A DFT számítások és a Raman spektrumok igazolták Cu-karbén komplexek kialakulását a felületen. A katalizátor rendkívül stabilnak bizonyult: benzilazid és fenilacetilén reakciójában (14. ábra) az eredeti 24 órás reakcióidőt csak 7 egymást követő kísérlet után kellett 10%-

kal emelni a teljes átalakulás eléréséhez. Egy kísérletben az eredeti rézmennyiség kevesebb, mint 0,14%-a mosódott le. A katalizátor alkalmas volt bonyolultabb szerkezetű, pl. ferrocén- és szteránvázas szubsztrátumok átalakítására is, bár két nagy térkitöltésű kiindulási vegyület kombinációja lényegesen alacsonyabb konverzióhoz vezetett.



13. Ábra. Azid-alkin cikloaddícióban alkalmazott katalizátor



14. Ábra. Különböző szubsztrátumok rézkatalizált azid-alkin cikloaddíciója

Összefoglalás

A fentiekben bemutatott eredmények jól tükrözik, hogy az ionfolyadékok és származékaik rendkívül széles körben alkalmazhatóak katalitikus reakciókban, és jelentősen növelhetik a módszerek hatékonyságát. A kationok vázának, az oldalláncok funkciós csoportjainak és az anionoknak változtatásával szinte végtelen számú lehetőségünk van új, a célnak minél inkább megfelelő vegyületek előállítására. Ugyanakkor az új változatok tervezésénél mindenképpen figyelembe kell vennünk a toxicitásra és a biológiai lebontóságra vonatkozó vizsgálatok eredményeit, hogy megfeleljünk a korszerű kémiai követelményeknek.

Köszönetnyilvánítás

A kutatások elvégzésére az OTKA K116727, K120014, valamint a GINOP-2.3.2-15-2016-00049 és a GINOP-2.3.2-15-2016-00053 pályázatok támogatásával került sor.

Hivatkozások

- Wilkes, J. S. A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents. *Green Chem.* **2002**, *4*, 73–80. <https://doi.org/10.1039/b110838g>
- Charles, G. Cellulose solution. US 1 943 176, 1934.
- Wilkes, J. S., Zaworotko, M. J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965–967. <https://doi.org/10.1039/c39920000965>
- Flieger, J., Flieger, M. Ionic liquids toxicity—benefits and threats. *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, *21*, 6267; <https://doi.org/10.3390/ijms21176267>
- Chiappe, C., Ghilardi, T., Pomelli, C. S. Structural features and properties of metal complexes in ionic liquids: application in alkylation reactions. In *Ionic Liquids (ILs) in Organometallic Catalysis*; Dupont, J., Kollár, L., Eds; Top. Organomet. Chem. 51, Springer, Berlin, 2013, pp. 79–93. https://doi.org/10.1007/3418_2013_68
- Li, J., Yang, S., Wu, W., Jiang, H. Recent advances in Pd-catalyzed cross-coupling reaction in ionic liquids. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 1284–1306. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201701509>
- Skoda-Földes, R., Takács, E., Horváth, J., Tuba, Z., Kollár, L. Palladium-catalyzed aminocarbonylation of steroidal 17-iodo-androst-16-ene derivatives in N,N'-dialkyl-imidazolium-type ionic liquids. *Green Chem.* **2003**, *5*, 643–645. <https://doi.org/10.1039/B306085C>
- Amarasekara, A. S. Acidic Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 6133–6183. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00763>
- McNeice, P., Marr, P. C., Marr, A. C. Basic ionic liquids for catalysis: the road to greater stability. *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 726–741. <https://doi.org/10.1039/D0CY02274H>
- Jessop, P. G., Mercera, S. M., Heldebrant, D. J. CO₂-triggered switchable solvents, surfactants, and other materials. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7240–7253. <https://doi.org/10.1039/c2ee02912j>
- Bartlewicz, O., Dąbek, I., Szymańska, A., Maciejewski, H. Heterogeneous catalysis with the participation of ionic liquids. *Catalysts* **2020**, *10*, 1227. <https://doi.org/10.3390/catal10111227>
- Skoda-Földes, R. The use of supported acidic ionic liquids in organic synthesis. *Molecules* **2014**, *19*, 8840–8884. <https://doi.org/10.3390/molecules19078840>
- Horváth, A., Skoda-Földes, R., Mahó, S., Berente, Z., Kollár, L. Facile ring opening of 2,3-epoxy-steroids with aromatic amines in ionic liquids. *Steroids* **2006**, *71*, 706–711. <https://doi.org/10.1016/j.steroids.2006.04.006>
- Horváth, A., Frigyes, D., Mahó, S., Berente, Z., Kollár, L., Skoda-Földes, R. Facile synthesis of steroidal vicinal hydroxy-sulfides via the reaction of steroidal epoxides with thiols in the presence of an ionic liquid. *Synthesis* **2009**, 4037–4041. <https://doi.org/10.1055/s-0029-1217031>
- Horváth, A., Bolla, K., Wachtler, A., Maksó, I., Papp, M., Mahó, S., Dubrovay, Zs., Kóti, J., Skoda-Földes, R. A temperature-controlled switch between Fürst-Plattner rule- and anti-Fürst-Plattner rule ring opening of 2,3-epoxy-steroids with various halide sources in the presence of imidazolium ionic liquids. *ACS Omega* **2021** <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02470>
- Szánti-Pintér, E., Maksó, L., Gömöry, Á., Wouters, J., Herman, B. E., Szécsi, M., Mikle, G., Kollár, L., Skoda-Földes, R. Synthesis of 16 α -amino-pregnenolone derivatives via ionic liquid-catalyzed aza-Michael addition and their evaluation as C17,20-lyase inhibitors. *Steroids* **2017**, *123*, 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.steroids.2017.05.006>
- Ispán, D., Szánti-Pintér, E., Papp, M., Wouters, J., Tumanov, N., Zsirka, B., Gömöry, Á., Kollár, L., Skoda-Földes, R. The use of switchable polarity solvents for the synthesis of 16-arylidene steroids via Claisen-Schmidt condensation. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 3236–3244. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201800356>
- Ispán, D., Varga, B., Balogh, Sz., Zsirka, B., Gömöry, Á., Skoda-Földes, R. Claisen-Schmidt condensation and domino Claisen-Schmidt condensation — Michael addition of 16-formyl steroids in the presence of switchable polarity solvents. *ChemistrySelect* **2021**, *6*, 5705–5710. <https://doi.org/10.1002/slct.202100886>
- Skoda-Földes, R. The use of supported acidic ionic liquids in organic synthesis. *Molecules* **2014**, *19*, 8840–8884. <https://doi.org/10.3390/molecules19078840>
- Fehér, Cs., Kriván, E., Hancsók, J., Skoda-Földes, R. Oligomerisation of isobutene with silica supported ionic liquid catalysts. *Green Chem.* **2012**, *14*, 403–409. <https://doi.org/10.1039/C1GC15989E>
- Urbán, B., Szalontai, G., Papp, M., Fehér, Cs., Bényei, A. C., Skoda-Földes, R. Characterization of the ionic liquid obtained by chlorosulfonation of 1-methylimidazole: 1-methyl-3-sulfonic acid imidazolium chloride, 1-methylimidazolium chlorosulfate or a zwitterionic salt? *J. Mol. Liq.* **2021**, *326*, 115276. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115276>
- Fehér, Cs., Tomasek, Sz., Hancsók, J., Skoda-Földes, R. Oligomerization of light olefins in the presence of a supported Brønsted acidic ionic liquid catalyst. *Appl. Catal. B Env.* **2018**, *239*, 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.013>
- Urbán, B., Srankó, D., Sáfrán, Gy., Úrge, L., Darvas, F., Bakos, J., Skoda-Földes, R. Evaluation of SILP-Pd catalysts for Heck reactions in a microfluidics-based high throughput flow reactor. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2014**, *395*, 364–372. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.08.031>
- Fehér, K., Gömöry, Á., Skoda-Földes, R. A modular synthesis of 1,4,5-trisubstituted 1,2,3-triazoles with ferrocene moieties. *Monats. Chem.* **2015**, *146*, 1455–1463. <https://doi.org/10.1007/s00706-015-1490-z>
- Fehér, Cs., Papp, M., Gömöry, Á., Nagy, L., Wouters, J., Lendvay, Gy., Skoda-Földes, R. Synthesis of 2-ureido-4-ferrocenyl pyrimidine guests. Investigation of complementary molecular recognition of 2,6-diaminopyridine. *Organometallics* **2016**, *35*, 4023–4032. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00586>
- Papp, M., Skoda-Földes, R. Phosphine-free double carbonylation of iodobenzene in the presence of reusable supported palladium catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem* **2013**, *378*, 193–199. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.06.002>
- Urbán, B., Papp, M., Srankó, D., Skoda-Földes, R. Phosphine-free atmospheric carbonylation of aryl iodides with aniline derivatives in the presence of a reusable silica-supported palladium catalyst. *J. Mol. Catal. A: Chem* **2015**, *397*, 150–157. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.11.008>
- Papp, M., Szabó, P., Srankó, D., Skoda-Földes, R. Solvent-free aminocarbonylation of iodobenzene in the presence of SILP-palladium catalysts. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 45349–45356. <https://doi.org/10.1039/C6RA03916B>
- Papp, M., Szabó, P., Srankó, D., Sáfrán, G., Kollár, L., Skoda-Földes, R. Mono- and double carbonylation of aryl iodides with amine nucleophiles in the presence of recyclable palladium catalysts immobilised on a supported dicationic ionic liquid phase. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 44587–44597. <https://doi.org/10.1039/C7RA04680D>

30. Urbán, B., Szabó, P., Srankó, D., Sáfrán, Gy., Kollár, L., Skoda-Földes, R. Double carbonylation of iodoarenes in the presence of reusable palladium catalysts immobilised on supported phosphonium ionic liquid phases. *Mol. Catal.* **2018**, *445*, 195–205.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.11.024>
31. Urbán, B., Nagy, E., Nagy, P., Papp, M., Skoda-Földes, R. Double carbonylation of iodoarenes in the presence of a pyridinium SILP-Pd catalyst. *J. Organomet. Chem.* **2020**, *918*, 121287, <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121287>
32. Adamcsik, B., Nagy, E., Urbán, B., Szabó, P., Pekker, P., Skoda-Földes, R. Palladium nanoparticles on a pyridinium supported ionic liquid phase: a recyclable and low-leaching palladium catalyst for aminocarbonylation reactions. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 23988–23998, <https://doi.org/10.1039/D0RA03406A>
33. Fehér, K., Nagy, E., Szabó, P., Juzsakova, T., Srankó, D., Gömör, Á., Kollár, L., Skoda-Földes, R. Heterogeneous azide-alkyne cycloaddition in the presence of a copper catalyst supported on an ionic liquid polymer/silica hybrid material. *Appl. Organomet. Chem.* **2018**, e4343. <https://doi.org/10.1002/aoc.4343>
34. Hollóczki, O., Nyulászi, L. Carbenes from Ionic Liquids. In *Electronic Effects in Organic Chemistry*. Kirchner, B., Ed.; Top. Organomet. Chem. 351, Springer, Berlin, 2013, pp. 1-24. https://doi.org/10.1007/128_2012_416

More than just a solvent – Catalytic applications of ionic liquids

Ionic liquids (ILs) are salts consisting of bulky organic cations and inorganic or organic anions (Figure 1). They have negligible vapor pressure and they are not flammable, which makes them very easy and safe to handle. They dissolve both polar organic molecules and inorganic salts, but do not mix with apolar solvents, such as hydrocarbons or ethers. They stabilize transition metal complexes, so they can be ideal solvents for homogeneous catalytic reactions. After distillation or extraction of the products, the catalyst/IL mixture can be recycled. Due to this property, our attention was turned towards ILs. Palladium-catalyzed aminocarbonylation of steroidal alkenyl iodides could be carried out efficiently under atmospheric pressure by dissolving the palladium precursor, a phosphine ligand of suitable polarity and reactants in an imidazolium IL. After completion of the reaction, the products were extracted with toluene and the catalyst/IL mixture was reused.

ILs may also play the role of the catalyst. Steroidal amino alcohols and hydroxysulfides were synthesized from 2,3-epoxysteroids in the presence of 1,3-dialkylimidazolium ILs as solvents and catalysts. While these reactions usually follow the Fürst-Plattner rule and lead to the diaxial ring opening products via kinetic control, the stereochemical outcome could be altered in the IL-catalyzed process when metal halides were used as reagents. The application of a higher temperature led to the unusual diequatorial products with good selectivity. As another example for the catalytic activity of ILs, aza-Michael addition of unsaturated steroidal ketones could be facilitated by basic derivatives.

Although some basic ILs are not stable at higher temperatures, the reversible formation of ILs from organobases may facilitate separation of products and catalyst recycling in base-catalyzed processes. On completion of the reaction, an amidine- or guanidine-type catalyst can be turned into an IL in the presence of an appropriate alcohol and CO₂. After extraction of the product with an apolar solvent, CO₂ can be removed and the base catalyst can be recovered and recycled. This methodology was used efficiently in the Claisen-Schmidt condensation of 17-keto- and 16-formyl-steroids carried out in a 2-*n*-butyl-1,1,3,3-tetramethylguanidine/ethylene glycol mixture. The proposed structure of this new system was supported by NMR measurements and quantum chemical calculations and its reversibility was proved by conductometry.

Because of the high viscosity of some ILs, their handling is often cumbersome and catalytic reactions are limited by diffusion processes. These difficulties can be overcome by the use of supported ionic liquid phases (SILPs) prepared by the immobilization of ILs on solid supports by adsorption or grafting. SILPs can also be helpful in the heterogenization of transition metal catalysts enabling an easy separation and recycling.

Brønsted acidic ILs adsorbed on mesoporous silica supports were found to be active and reusable catalysts in the oligomerization of isobutene leading to the production of branched C₁₂-C₁₆ olefins that can be used as jet fuel blending components after isomerization. The activity of the SILP-catalysts depended greatly both on the length of the sulfoalkyl chain of the imidazolium cation and the choice of the anion. SILPs bearing triflate anions exerted higher activity and greater stability compared to their counterparts with hydrogensulfate anions. The higher acidity of the IL with the sulfomethyl chain made it possible to obtain C₁₂-C₁₆ oligomerization products with good selectivity at lower temperature and in shorter reactions. Beside isobutene, mixtures containing C₄-C₅ olefins could also be converted into oligomerization products efficiently.

In order to increase acidity further, the synthesis of 1-methyl-3-sulfonic acid imidazolium chloride was attempted. Although a great number of organic reactions catalyzed by the ionic liquid product of chlorosulfonation of 1-methylimidazole had been reported, controversial assumptions had appeared on the real structure of the catalyst. According to our investigations, the primarily formed chlorosulfonation product was proved to be 1-methylimidazolium chlorosulfate instead of the 3-sulfonic acid derivative, as confirmed by low temperature X-ray crystallography and NMR spectroscopy, including ¹H-, ¹³C-, ¹⁷O- and ¹⁵N-¹H HSQC measurements.

SILPs are also ideal supports for the immobilization of catalytically active metal complexes/nanoparticles. Palladium-catalyzed aminocarbonylation and double carbonylation were investigated using catalysts prepared from silica supports with adsorbed or grafted imidazolium-, phosphonium- and pyridinium ILs. The success of the catalytic process depended on numerous factors, such as the choice of the IL, palladium precursor and immobilization methodology, as well as on the conditions of the carbonylation reaction. The catalysts could be recycled and the most efficient derivatives could be used in 8-15 consecutive experiments. The best results were obtained when palladium was deposited on a phase decorated with pyridinium ions, where loss of palladium was less than 0.1% of the original load per cycle. By changing the temperature, pressure and solvent used in the carbonylation reactions, all of the catalysts could be used for the selective synthesis of either carboxamides or α -ketonimides.

Another example for the application of a supported metal catalyst was the copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition. Cu was immobilized on an organic/inorganic material composed of an IL polymer and silica, to produce a readily recyclable and low leaching catalyst. It could be used for the conversion of not only simple compounds, but also for that of more elaborate substrates, such as steroids and a ferrocene derivative.

Oxidoreduktáz enzimek biotánzó reakcióinak vizsgálata

LAKK-BOGÁTH Dóra*, KAIZER József *

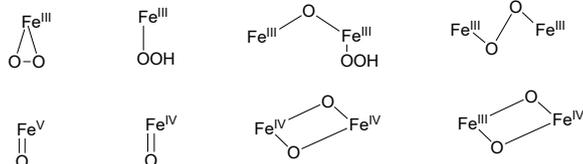
Pannon Egyetem, TTK, Bioszerves és Biokoordinációs Kémia Kutatócsoport,
Wartha Vince utca 1, 8200, Veszprém, Magyarország

1. Bevezetés

Mind a kémia, mind a biológia területén régóta kutatják már a metalloenzimek által katalizált reakciók mechanizmusát. A szerkezetből nehéz, bonyolult eljárással lehet kinyerni az enzimeket, amelyek tisztasága sem mindig kielégítő. Az aktív centrum szerkezete a legtöbb esetben még nem ismert, ezen problémák kiküszöbölésére a szintetikus modellezés egy jól bevált módszer. Az enzimmodellek alapvetően két csoportba sorolhatók: *szerkezeti- és működési* (funkcionális) modellek [1]. A szerkezeti modellek az aktív centrum térbeli szerkezetének megismerését segítik elő a modellek és az enzimek spektroszkópiai adatainak összehasonlításával. A működési modellek segítik az enzimkatalizált reakciók mechanizmusának megértését és lehetővé teszik a mesterséges katalitikus rendszerek kidolgozását.

2. Egymagvú vastartalmú modellek

Az egy- és kétmagvú nem-hem vastartalmú enzimek legnagyobb és legváltozatosabb családját alkotják az α -ketosavat (α -KG) kosubsztrátumként tartalmazó enzimek, amelyek aktív centrumai az 1. Ábrán láthatóak. Ezen enzimek számos átalakítást képesek elvégezni, pl.: hidroxilezést, desaturációt, epimerizációt, heterociklusos gyűrűképződést és gyűrűkapcsolást, epoxidációt, endoperoxid képződést, valamint halogénezést. Ezek az enzimek szerepet játszanak számos fontos biológiai folyamatban is: a sejtek oxigénérzékelésében [2], a DNS és az RNS javításában [3], epigenetikai szabályozás során a hiszton demetilálásában [4], különböző fehérjék aminosav oldalláncainak poszttranszlációs módosításában [2; 5; 6] és antibiotikumok bioszintézisében [7].

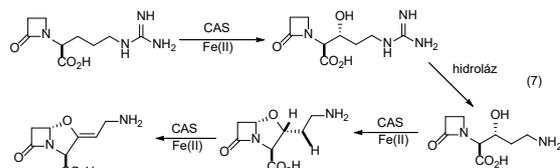
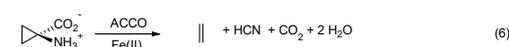
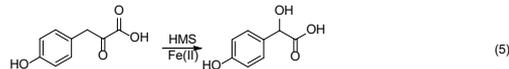
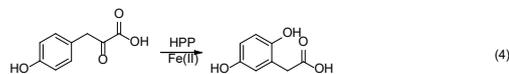
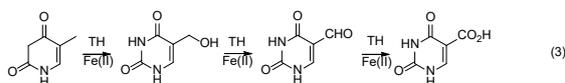
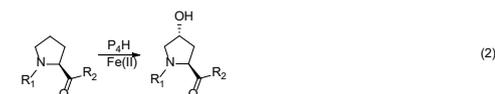
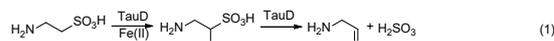


1. Ábra. Vastartalmú enzimek reaktív intermedijeri

A vastartalmú α -KG-függő enzimek leggyakrabban a szubsztrátumok C-H kötésének hidroxilezését katalizálják (2. Ábra). Ilyen enzimek a TauD (taurin-dioxigenáz) (1) és a P₄H (prolil-4-hidroziláz) (2), amelyek intermolekuláris dioxigenázok, mivel a vizsgálatok során a jelzett ¹⁸O₂ oxigénatomjai két különböző termékben jelennek meg. A TauD

a taurin szulfonátcsoport melletti szénatomjának hidroxilezési reakcióját katalizálja. A hidroxilezett termék aminosav-aldehidre és szulfitra bomlik.

A TauD (1) az első egymagvú, nem-hem vastartalmú enzim, amelyben azonosították az oxovas(IV) (TauD-J) intermediert [8]. Mössbauer spektroszkópiával megállapították, hogy az intermedier nagyspinszámú ($S = 2$), 0,30 mms⁻¹ izomereltolódással és 0,90 mms⁻¹ kvadrupol-felhasadással rendelkezik [9]. Az EXAFS mérés alapján a Fe-O kötésvolság 1,62 Å [10]. Deuterált taurinnal végzett megfigyelések alapján kimutatták, hogy a taurin C1-es szénatomjáról hasad le a H, amit a kinetikus izotóp effektus (KIE) értéke ~50 [9; 11] is egyértelműen alátámaszt. A P₄H (2) enzim esetében is kimutatták az oxovas(IV) intermediert, és meghatározták a Mössbauer paramétereit (izomereltolódás: 0,30 mms⁻¹, kvadrupol-felhasadás: 0,82 mms⁻¹) és a KIE értéket (~60), amelyek nagyon hasonlóak a TauD-J intermedijére kapott értékekhez [12]. A két különböző szubsztrátummal rendelkező enzim közötti feltűnő hasonlóság azt sugallja, hogy az α -KG-függő hidroxilázokra ugyanaz a mechanizmus jellemző.

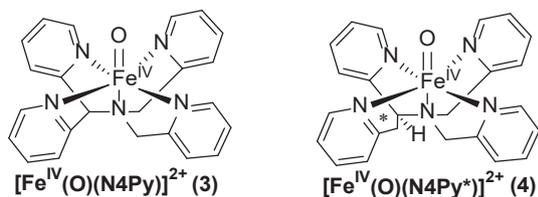


2. Ábra. α -ketosav függő oxidoreduktázok

* Tel.: +36 88 624 720; e-mail: kaizer@almos.uni-pannon.hu, lakkd@almos.uni-pannon.hu

A klavaminát szintáz (CAS) (7) és a carbapenem szintáz (CarC) olyan vastartalmú α -KG-függő enzimek, amelyek a szubsztrátumok deszaturációját katalizálják. Továbbá a CAS katalizál még hidroxilezést és heterociklusos gyűrűképződést, míg a CarC epimerizációt is [13]. A timin hidroxiláz (TH) (3) a nukleinsavak metabolizmusát katalizáló vastartalmú α -KG-függő enzim [14]. Az α -KG-függő enzimek reaktivitása sokoldalú, ezért nagyon változatos oxidációs reakciókra képesek.

A 4-hidroxifenilpiruvát-dioxigenáz (HPP) (4) enzim által katalizált reakcióban az α -keto-karboxilát oxidatív decarboxilezését a fenilgyűrű hidroxileződése kíséri, valamint egy 1,2-alkil-vándorlás, míg a 4-hidroximandelát-szintáz (HMS) (5) enzim által katalizált reakciókban ehelyett a benzilhelyzetű C-atom hidroxileződése játszódik le [15]. A növényekben az etilén bioszintézisének az utolsó lépése az 1-amino-ciklopropán-1-karbonsav (ACC) gyűrűhasítási reakciója, melyet az ACC oxidáz enzim katalizál (6) [15; 16; 17; 18].

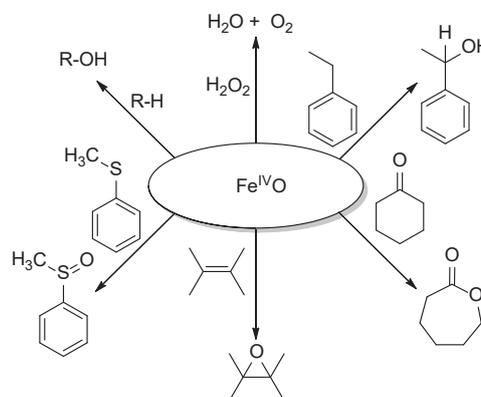


3. Ábra. Az előállított komplexek oxovas(IV) intermedijerei

Az egymagvú nem-hem vastartalmú enzimek modellezésére a következő prekursor komplexeket és oxovas(IV) intermedijereket (3. Ábra) állítottuk elő: $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{N4Py} = N,N$ -bis(2-piridil-metil)-bis(2-piridil)-

metil-amin) (1), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N4Py}^*)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{N4Py}^* = N,N$ -bis(2-piridil-metil)- N -bis(2-piridil)-metil-amin) (2), $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py})]^{2+}$ (3), $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py}^*)]^{2+}$ (4).

A komplexek hatékonyságát, reaktivitását vizsgáltuk oxigénatom transzfer (OAT) [19] és hidrogénatom transzfer (HAT) [20,21] reakciókban (4. Ábra), valamint a királis vaskompleksszel enantioszelektív reakciókat dolgoztunk ki. Tioanizol származékok oxidációja során magas enantiomerfelesleg (*ee*) értékeket sikerült elérnünk (64-96 %) [22], ciklohexanon származékok *Baeyer-Villiger* oxidációja során 30-45 %-os [23], etilbenzol oxidációja során 13-33 %-os [24], míg sztírol származékok oxidációja során 8-12%-os *ee* értékeket értünk el [25]. (1. Táblázat) Az általunk tanulmányozott $\text{Fe}(\text{IV})$ oxo és $\text{Mn}(\text{IV})$ oxo tartalmú komplexek képesek a H_2O_2 oxigénné és vízzé történő diszproporcionálódási reakciójára, így azok a nem-hem Fe-tartalmú kataláz enzim modelljeinek is tekinthetők [26-28].



4. Ábra. Oxovas(IV) komplexekkel vizsgált reakciók

	katalizátor	oxidálószer	szubsztrátum	<i>ee</i> %	Hivatkozás
1 ^a	(S)-(+)-2	PhIO	4-metoxi-tioanizol	95	[22]
2 ^a	(R)-(-)-2	PhIO	4-metoxi-tioanizol	96	[22]
3 ^a		(S)-(+)-4	4-metoxi-tioanizol	84	[22]
4 ^a		(R)-(-)-4	4-metoxi-tioanizol	87	[22]
5 ^b		(R)-(-)-4	sztírol	8	[25]
6 ^b		(R)-(-)-4	4-klór-sztírol	12	[25]
7 ^b		(R)-(-)-4	4-metil-ciklohexanon	30	[23]
8 ^b		(R)-(-)-4	4-tercbutil-ciklohexanon	39	[23]
9 ^c	(R)-(-)-2	mCPBA	etilbenzol	13,4	[24]
10 ^c	(R)-(-)-2	H_2O_2	etilbenzol	12,1	[24]
11 ^c	(R)-(-)-2	TBHP	etilbenzol	14,4	[24]
12 ^c		(R)-(-)-4	etilbenzol	33	[24]

[katalizátor]₀ = $6,45 \times 10^{-3}$ M, [szubsztrátum]₀ = $6,45 \times 10^{-1}$ M, acetonitril oldószerben.

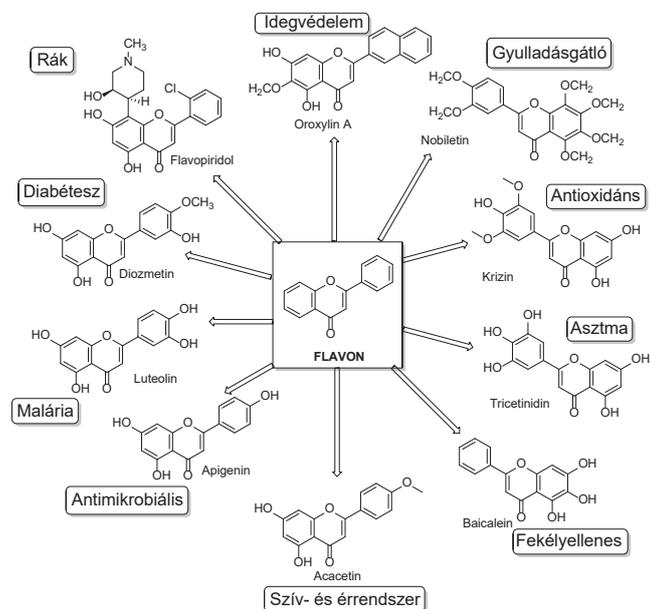
^a 35°C-on elvégzett reakciók. ^b 25°C-on elvégzett reakciók. ^c 0 °C-on elvégzett reakciók.

1. Táblázat. OAT és HAT reakciók során elért *ee* értékek

3. Flavonoidok

A flavonoidok kis molekulatömegű, polifenolos fitokémiai anyagok. A növények másodlagos anyagcseréjéből származnak és fontos szerepet játszanak különböző biológiai folyamatokban. Részt vesznek a növények színének kialakításában, UV-védelemben, növényvédelemben, fajok közötti kölcsönhatásban. Széles spektrumú biológiai aktivitásuk miatt szintéziseik a gyógyszervegyészek és a bioszerves kémikusok fontos céljává váltak (5. Ábra) [29].

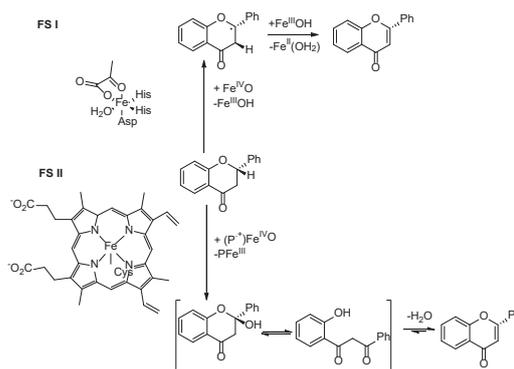
A flavonok bioszintézisének egyik legfontosabb lépése a flavanonok oxidációja hem és nem-hem vasfüggő enzimekkel. A magas vegyértékű oxovas (IV) intermedierek mind a hem, mind a nem-hem enzimekben kulcsfontosságú oxidánsok, pl: citokróm P450 [30], a flavon-szintáz II (FSII) [31-35], pterin-függő fenilalanin-hidroxiláz [36] és α -keto-sav-függő dioxigenázok (taurin-dioxigenáz, TauD) [37-39] és flavon-szintáz I, FS I [40-43].



5. Ábra. Flavonok biológiai aktivitása. [29]

A flavanonok bioszintézisét a növényekben két különböző flavon szintáz katalizálja, amelyek teljesen különböző aktív helyekkel és eltérő katalitikus mechanizmusokkal rendelkeznek [40, 44, 45] (6. Ábra). Az FS I- Fe^{II} /2-oxoglutarátfüggő dioxigenáz hidroxilezés nélkül, hidrogén elvonással, majd 2,3-deszaturációval képi a flavont.

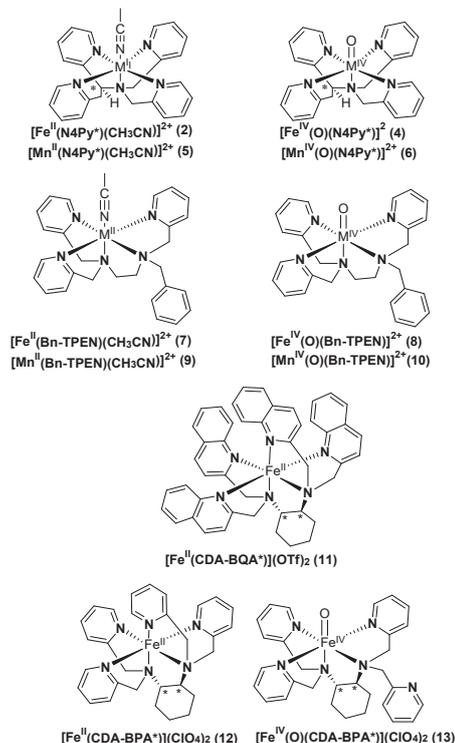
Az FSII-citokróm P450-függő monooxigenáz katalizálja a feltételezett 2-hidroxi-flavanon kialakulását, majd a dehidratációját, ami flavont eredményez.



6. Ábra. Flavanon oxidációja hem (FS II) és nem-hem (FS I) flavon szintázal

Mivel a flavanon egy királis molekula, ezért a racém flavanonok kinetikai rezolválása is elvégezhető királis vastartalmú katalizátorokkal és oxovas(IV) intermedierekkel.

Sztöchiometrikus és katalitikus flavanon oxidációs reakciókat elemeztünk spektroszkópiailag jól jellemzett nem-hem $\text{Fe}(\text{II})$ és $\text{Mn}(\text{II})$ komplexekkel, illetve oxovas(IV) és oxomangán(IV) intermedierekkel (7. Ábra) [46]: $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{Bn-TPEN})]^{2+}$ (8) (Bn-TPEN = *N*-benzil-*N,N',N'*-tris(2-piridilmetil)-1,2-diaminoetán) [47; 48], $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{CDA-BPA}^*)]^{2+}$ (13), (CDA-BPA = *N,N,N',N'*-tetrakis(2-piridilmetil)-ciklohexándiamin) $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py}^*)]^{2+}$ (6) [27], $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{Bn-TPEN})]^{2+}$ (10) [49], $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Bn-TPEN})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ (7), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CDA-BQA}^*)]^{2+}$ (11) (CDA-BQA = *N,N,N',N'*-tetrakis(2-kinolilmetil)-ciklohexándiamin), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CDA-BPA}^*)]^{2+}$ (12) [50], $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{N4Py}^*)(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ (5) [27], $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Bn-TPEN})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ (9) [49].

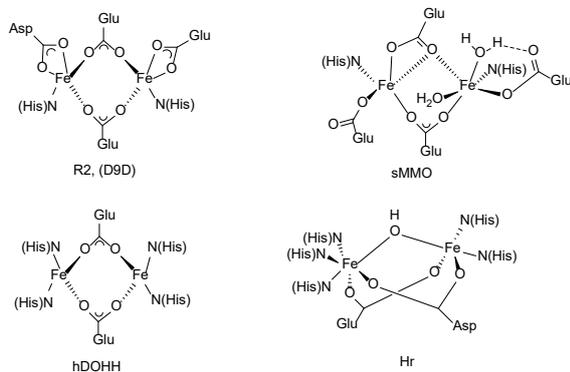


7. Ábra. Oxovas(IV) és oxomangán(IV) komplexek és a vas(II) és mangán(II) prekursor komplexeik. [40]

Az N4Py-típusú vas komplexek funkcionális flavon szintáz modellnek tekinthetők, mivel képesek a flavanon 2,3-deszaturációját végrehajtani 2-hidroxi-flavanon közbelső termék képződésén keresztül. Megpróbáltuk növelni a katalitikus aktivitást TPEN-típusú ligandumok alkalmazásával és vizsgáltuk a fém-kofaktor szerepét és hatását vas- és mangán komplexekkel ugyanazon ligandumkerettel. Összehasonlítva a $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{Bn-TPEN})]^{2+}$ (**8**) és $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{Bn-TPEN})]^{2+}$ (**10**) komplexek reakcióját flavanonnal ugyanazon körülmények között, 3,5-szer gyorsabban játszódott le a reakció a $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{Bn-TPEN})]^{2+}$ komplexszel. Az oxovas (IV) komplexek relatív reaktivitása: $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{CDA-BPA}^*)]^{2+}$ (**12**) > $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{Bn-TPEN})]^{2+}$ (**8**) > $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py})]^{2+}$ (**2**) > $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py}^*)]^{2+}$ (**4**) összhangban van a katalitikus eredményeinkkel, és azt mutatja, hogy a ciklohexán-diamin, mint királis elem hozzáadása a katalitikus aktivitás növekedéséhez vezet [27].

4. Kétmagvú vastartalmú modellek

A nem-hem divastartalmú enzimek nagyon változatos kémiai reakciók lejátszódásáért felelősek. Ezen enzimek csoportjába tartoznak a ribonukleotid reduktáz (RNR-R2), a sztearil-ACP Δ^9 deszaturáz, az oldható metán-monooxigenáz (sMMO), a humán deoxihipuszin hidroxiláz (hDOHH), a hemeritrin (Hr) és az aldehid deformiláz oxigenáz (cADO), amelyek aktív centrumát a 8. Ábrán tüntettük fel.



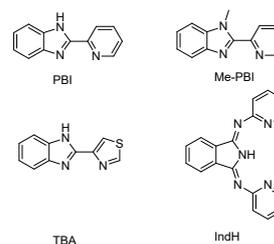
8. Ábra. Divas(II) tartalmú enzimek aktív centruma

A ribonukleotid reduktáz a DNS bioszintézisének a kulcsfontosságú lépését katalizálja, a ribonukleotidok dezoxiribonukleotiddá alakítását [50]. A sztearil-ACP Δ^9 deszaturáz egy *cis*z kettős kötés kialakításáért felel a sztearil ACP 9-es és 10-es szénatomja között, mellyel oleoil-ACP-t eredményez [52]. A metán-monooxigenáz a metán metanollá történő szelektív oxidációját katalizálja a metanotróf baktériumokban [53]. A humán deoxihipuszin hidroxiláz a hipuszin bioszintézisében vesz részt és fontos szerepe van a sejtsztódásban, ezért új antitumor terápiák kidolgozását is elősegítheti az enzim által katalizált folyamatok megértése [54]. A hemeritrin az O_2 felvételében és szállításában játszik kulcs szerepet [55]. Az aldehid deformiláz oxigenáz a hosszú alifás szénláncok bioszintézisét végzi a növényekben, rovarokban és egyes baktériumokban [56]. Ezen enzimek redukált formája dioxigénnel metastabilis intermediereket képez [51]: Hr enzim esetén egy $\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-O}_2\text{R})(\mu\text{-O})\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}$ szerkezetű peroxidhoz jutunk,

az R2, Δ^9 , sMMO és hDOHH enzimek esetén pedig egy $\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-O}_2)\text{Fe}^{\text{III}}$ szerkezetű peroxidot kapunk.

Az irodalomból eddig megismert peroxo-divas(III) komplexek nagyon változatos szerkezettel írhatók le: $\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-O}_2)\text{Fe}^{\text{III}}$, $\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-O}_2)\text{Fe}^{\text{III}}$, $\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2)\text{Fe}^{\text{III}}$, $\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-OR})(\mu\text{-O}_2)\text{Fe}^{\text{III}}$, $\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-OR})(\mu\text{-OCR}')(\mu\text{-O}_2)\text{Fe}^{\text{III}}$. Fe^{II} prekursor és hidrogén peroxid reakciója során $\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-O}_2)\text{Fe}^{\text{III}}$ összetételű szerkezetet kaphatunk.

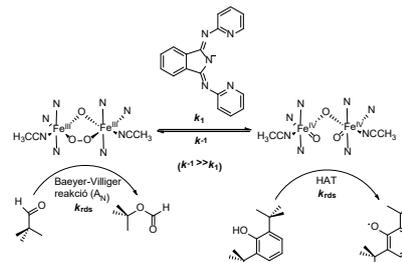
Munkánk során relatív stabil peroxo-divas(III) komplexeket állítottunk elő a 9. Ábrán szereplő ligandumokból és az enzimreakciók során feltételezett intermedierek szerepét tisztáztuk.



9. Ábra. Peroxo-divas(III) komplexek előállításához használt ligandumok

Két peroxo addukt $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$, és $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{Me-PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$, (PBI = 2-(2'-piridil)benzimidazol Me-PBI= 2-(2'-piridil)-N-metilbenzimidazol) reaktivitását figyeltük meg H_2O_2 -dal kataláz modellként [57] és különböző fenolokkal funkcionális RNR-R2 modellként. A kinetikai és reakciómechanizmus vizsgálatok, valamint az elméleti számítások közvetlen bizonyítékot szolgáltatnak arra, hogy a $(\mu\text{-1,2-peroxo})$ -divas(III) közttermék részt vesz az O-H aktivációs folyamatban alacsony spinű oxovas(IV) intermedier képződése révén [58].

A korábban közölt peroxo-adduktok ($[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O}_2)(\mu\text{-1,2-O}_2)(\text{MeBzim-Py})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ MeBzim-Py = 2-(2'-piridil)-N-metilbenzimidazol [59], $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-1,2-O}_2)(\text{IndH})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (IndH = 1,3-bis(2-pyridil-imino)izoindolin) [60]) reaktivitását tanulmányoztuk nukleofil (pl. alkil- és aril-alkil-aldehidek deformilézése) és elektrofil (pl. fenolok, H_2O_2 oxidációja) sztöchiometrikus reakciókban (10. Ábra), mint RNR-R2, cADO és kataláz enzimek modelljeit (2. Táblázat). Részletes kinetikai és reakciómechanizmus vizsgálatok alapján további bizonyítékokat találtunk a peroxo intermedierek ambifil viselkedésére, amelyet a divastartalmú oxidoreduktáz enzimekre javasolnak.



10. Ábra. A $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-1,2-O}_2)(\text{IndH})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ elektrofil (fenol oxidáció) és nukleofil (aldehid deformilézés) reakciója.

szubsztrátum	komplex	k_2 [M ⁻¹ s ⁻¹] ^a	ΔH^\ddagger [kJmol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [Jmol ⁻¹ K ⁻¹]	ΔG^\ddagger [kJmol ⁻¹]	Hivatkozás
trimetil-acetaldehid	1	2,96±0,15	21±1	-163±3	69±2	[54]
ciklohexán-karboxaldehid	1	2,34±0,10	27±1	-144±5	69±3	[54]
ciklohexán-karboxaldehid	2	0,192	67	-18	72	[53]
benzaldehyd	1	2,39±0,06	28±1	-138±3	69±2	[54]
benzaldehyd	2	0,59	42	-98	71	[53]
fenilacetaldehyd	1	0,95±0,06	18±1	-181±2	72±1	[54]
fenilacetaldehyd	2	0,04	52	-87	77	[53]
propionaldehyd	1	0,77±0,03	29±2	-145±6	72±4	[54]
propionaldehyd	2	0,074	52	-92	78	[53]
2-fenil-propionaldehyd	1	0,68±0,04	25±1	-162±5	73±2	[54]
2-fenil-propionaldehyd	2	0,002	72	-34	82	[53]
2,6-di-terc-butylfenol	1	0,40±0,01	27±4	-175±14	79±8	[54]
2,6-di-terc-butylfenol	2		64	-108	96	[53]

^a Acetonitrilben, 10°C-on.

2. Táblázat. A kapott reakciósebességi állandó értékek és a számított aktiválási paraméterek a peroxo-vas(III) komplexek aldehidekkel és fenollokkal történő reakciója során.

A [Fe^{II}(TBA)₃(CH₃SO₃)₂] (TBA = 2-(4-tiazolil) benzimidazol) komplexből hidrogén-peroxiddal képeztük a [Fe^{III}(μ-O₂)(TBA)₄(CH₃CN)₂]₄ komplexet, amely az oxidoreduktáz enzimek katalitikus ciklusa során keletkezett peroxo divas intermedierek funkcionális modellje [61]. A komplex spektroszkópiai tulajdonságai összhangban vannak az N-donor ligandumokkal képzett komplexek tulajdonságaival. Ez a komplex elektrofil és nukleofil reaktivitást is mutat az O-H kötések (H₂O₂, fenolok) oxidációjában, az aldehidek deformilezésében és a DMA oxidatív N-demetilezésében elektrofil C-H aktiváláson keresztül.

Összefoglalás

Az egymagvú, nem-hem, vastartalmú enzimek modellezésére előállítottunk két Fe(II) komplexet és oxovas(IV) komplexeket, amelyek reaktivitását vizsgáltuk OAT és HAT reakciókban. A királis komplexszel enantioszelektív reakciókban magas *ee* értékeket értünk el. Az általunk készített N4Py-típusú vas komplexek funkcionális flavon szintáz modellnek tekinthetők. Az oxovas (IV) komplexek relatív reaktivitását meghatároztuk: [Fe^{IV}(O)(CDA-BPA*)]²⁺ (**12**) > [Fe^{IV}(O)(Bn-TPEN)]²⁺ (**8**) > [Fe^{IV}(O)(N4Py)]²⁺ (**2**) > [Fe^{IV}(O)(N4Py*)]²⁺ (**4**). Majd az oxovas(IV) komplexek mintájára oxomangán(IV) intermedierekkel is tanulmányoztuk flavanon sztöchiometrikus és katalitikus oxidációs reakcióját. Végül relatív stabil peroxo-divas(III) komplexeket állítottunk elő, amelyekből képzett peroxo intermedierek reaktivitását analizáltuk H₂O₂-dal kataláz modellként, különböző fenollokkal funkcionális RNR R2 modellként és különböző aldehidekkel funkcionális cADO modellként. Részletes kinetikai vizsgálatok alapján bizonyítékokat találtunk a peroxo intermedierek ambifil viselkedésére, tehát elektrofil és nukleofil reaktivitást is mutatnak.

Köszönetnyilvánítás

A kutatás az Országos Tudományos Kutatási Alapprogram (OTKA K108489), a GINOP-2.3.2-15-2016-00049, TÁMOP-4.2.2.B-15/1/KONV-2015-0004, az Emberi Erőforrások Minisztériuma Új Nemzeti Kiválóság Programja (2016-3-IV. Lakk-Bogáth Dóra) és a TKP2020-IKA-07 finanszírozásával valósult meg.

Hivatkozások

- Körös, E., *Bioszervetlen kémia*, Gondolat Kiadó, Budapest **1980**.
- Taabazuing, C. Y.; Hangsky, J. A.; Knapp, M. J. *J. Inorg. Biochem.* **2014**, *133*, 63-72.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.12.010>.
- Shen, L.; Song, C.-X.; He, C.; Zhang Y. *Annu. Rev. Biochem.* **2014**, *83*, 585-614.
<https://doi.org/10.1146/annurev-biochem-060713-035513>
- Mosammaparast, N.; Shi Y. *Annu. Rev. Biochem.* **2010**, *79*, 155-179.
<https://doi.org/10.1146/annurev.biochem.78.070907.103946>
- Gorres, K. L.; Raines, R. T. *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.* **2010**, *45*, 106-124.
<https://doi.org/10.3109/10409231003627991>
- Hausinger, R. P. *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.* **2004**, *39*, 21-68.
<https://doi.org/10.1080/10409230490440541>
- Hamed, R. B.; Gomez-Castellanos, J. R.; Henry, L.; Ducho, C.; McDonough, M. A.; Schofield, C. J. *Nat. Prod. Rep.* **2013**, *30*, 21-107.
<https://doi.org/10.1039/C2NP20065A>
- Price, J. C.; Barr, E. W.; Tirupati, B.; Bollinger, J. M.; Krebs, C. *Biochemistry* **2003**, *42*, 7497-7508.
<https://doi.org/10.1021/bi030011f>

9. Sinnecker, S.; Svensen, N.; Barr, E. W.; Ye, S.; Bollinger, J. M.; Neese, F.; Krebs, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6168–6179.
<https://doi.org/10.1021/ja067899q>
10. Riggs-Gelasco, P. J.; Price, J. C.; Guyer, R. B.; Brehm, J. H.; Barr, E. W.; Bollinger, J. M.; Krebs, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8108–8109.
<https://doi.org/10.1021/ja048255q>
11. Price, J. C.; Barr, E. W.; Glass, T. E.; Krebs, C.; Bollinger, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13008–13009.
<https://doi.org/10.1021/ja0263137>
12. Hoffart, L. M.; Barr, E. W.; Guyer, R. B.; Bollinger, J. M.; Krebs C. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 14738–14743.
<https://doi.org/10.1073/pnas.0604005103>
13. Chang, W.; Guo, Y.; Wang, C.; Butch, S. E.; Rosenzweig, A. C.; Boal, A. K.; Krebs, C.; Bollinger, J. M. *Science* **2014**, *343*, 1140–1144.
<https://doi.org/10.1126/science.1248000>
14. Ryle, M. J.; Padamkumar, R.; Hausinger, R. P. *Biochemistry* **1999**, *38*, 15278–15286.
<https://doi.org/10.1021/bi9912746>
15. Costas, M.; Mehn, M. P.; Jensen, M. P.; Que, L. Jr. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 939–986.
<https://doi.org/10.1021/cr020628n>
16. Adam, D. O.; Yang, S. F. *PNAS* **1979**, *76*, 170–174.
<https://doi.org/10.1073/pnas.76.1.170>
17. Dong, J. G.; Fernandez-Maculet, J. C.; Yang, S. F. *PNAS* **1992**, *89*, 9789–9793.
<https://doi.org/10.1073/pnas.89.20.9789>
18. Peiser, G. D.; Wang, T. T.; Hoffman, N. E.; Yang, S. F.; Liu, H. W.; Walsh, C. T. *PNAS* **1984**, *81*, 3059–3063.
<https://doi.org/10.1073/pnas.81.10.3059>
19. Lakk-Bogáth, D.; Speier, G.; Kaizer, J. *NJC* **2015**, *39*, 8245–8248.
<https://doi.org/10.1039/C5NJ02093J>
20. Lakk-Bogáth, D.; Speier, G.; Kaizer, J. *Polyhedron* **2018**, *145*, 227–230.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.02.015>
21. Turcas, R.; Lakk-Bogáth, D.; Speier, G.; Kaizer, J. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 3248–3252.
<https://doi.org/10.1039/C7DT03727A>
22. Lakk-Bogáth, D.; Csonka, R.; Speier, G.; Réglér, M.; Simaan, A. J.; Naubron, J.-V.; Giorgi, M.; Lázár, K.; Kaizer, J. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (20), 10090–10093.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01089>
23. Turcas, R.; Lakk-Bogáth, D.; Speier, G.; Kaizer, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2018**, *92*, 141–144.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.04.024>
24. Lakk-Bogáth, D.; Kripli, B.; Meena, B. I.; Speier, G.; Kaizer, J. *Inorg. Chem. Comm.* **2019**, *104*, 165–170.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.04.008>
25. Meena, B. I.; Lakk-Bogáth, D.; Kripli, B.; Speier, G.; Kaizer, J. *Polyhedron* **2018**, *151*, 141–145.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.05.044>
26. Meena, B. I.; Kaizer, J. *Catalysts* **2020**, *10*, 404.
<https://doi.org/10.3390/catal10040404>
27. Kripli, B.; Garda, Z.; Sólyom, B.; Tirsó, G.; Kaizer, J. *NJC* **2020**, *44*, 5545–5555.
<https://doi.org/10.1039/C9NJ06004A>
28. Kripli, B.; Sólyom, B.; Speier, G.; Kaizer, J. *Molecules* **2019**, *24*, 3236–3267.
<https://doi.org/10.3390/molecules24183236>
29. Singh, M.; Kaur, M.; Silakari, O. *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, *84*, 206–239.
<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.07.013>
30. Ko, T.P.; Day, J.; Malkin, A.J.; McPherson, A. *Acta Crystallogr.* **1999**, *55*, 1383–1394.
<https://doi.org/10.1107/S0907444999007052>
31. Martens, S.; Forkmann, G. *Phytochemistry* **1998**, *49*, 1953–1958.
[https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(98\)00345-8](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(98)00345-8)
32. Akashi, T.; Aoki, T.; Ayabe, S.I. *Plant Physiol.* **1999**, *121*, 821–828.
<https://doi.org/10.1104/pp.121.3.821>
33. Akashi, T.; Aoki, T.; Ayabe, S.I. *FEBS Lett.* **1998**, *431*, 287–290.
[https://doi.org/10.1016/S0014-5793\(98\)00781-9](https://doi.org/10.1016/S0014-5793(98)00781-9)
34. Zhang, J.; Subramanian, S.; Zhang, Y.; Yu, O. *Plant Physiol.* **2007**, *144*, 741–751.
<https://doi.org/10.1104/pp.106.095018>
35. Du, Y.; Chu, H.; Wang, M.; Chu, I.K.; Lo, C. *J. Exp. Bot.* **2010**, *61*, 983–994.
<https://doi.org/10.1093/jxb/erp364>
36. Kappock, T. J.; Caradonna, J. P. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2659–2756.
<https://doi.org/10.1021/cr9402034>
37. Elkins, J. M.; Ryle, M. J.; Clifton, I. J.; Dunning Hottop, J. C.; Lloyd, J. S.; Burzlaff, N. I.; Baldwin, J. E.; Hausinger, R. P.; Roach, P. L. *Biochemistry* **2002**, *41*, 5185–5192.
<https://doi.org/10.1021/bi016014e>
38. Costas, M.; Mehn, M. P.; Jensen, M. P.; Que, L., Jr. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 939–986.
<https://doi.org/10.1021/cr020628n>
39. Nam, W. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 465.
<https://doi.org/10.1021/ar700131d>
40. Gebhardt, Y.; Witte, S.; Forkmann, G.; Lukacin, R.; Matern, U.; Martens, S. *Phytochemistry* **2005**, *66*, 1273–1284.
<https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2005.03.030>
41. Gebhardt, Y. H.; Witte, S.; Steuber, H.; Matern, U.; Martens, S. *Plant Physiol.* **2007**, *144*, 1442–1454.
<https://doi.org/10.1104/pp.107.098392>
42. Lee, Y. J.; Kim, J. H.; Kim, B. G.; Lim, Y.; Ahn, J. H. *BMB Rep.* **2008**, *41*, 68–71.
<https://doi.org/10.5483/BMBRep.2008.41.1.068>
43. Britsch, L. *Arch. Biochem. Biophys.* **1990**, *282*, 152–160.
[https://doi.org/10.1016/0003-9861\(90\)90099-K](https://doi.org/10.1016/0003-9861(90)90099-K)
44. Hanauske-Abel, H. M.; Günzler, V.; J. *Theor. Biol.* **1982**, *94*, 421–455.
[https://doi.org/10.1016/0022-5193\(82\)90320-4](https://doi.org/10.1016/0022-5193(82)90320-4)
45. Du, Y.; Chu, H.; Chu, I. K.; Lo, C. *Plant Physiol.* **2010**, *154*, 324–333.
<https://doi.org/10.1104/pp.110.161042>
46. Lakk-Bogáth, D.; Juraj, N. P.; Meena, B. I.; Peric, B.; Kirin, S. I.; Kaizer, J. *Molecules* **2021**, *26* (11) 3220–3235.
<https://doi.org/10.3390/molecules26113220>
47. Kaizer, J.; Klinker, E. J.; Oh, N. Y.; Rohde, J.-U.; Song, W. J.; Stubna, A.; Kim, J.; Münck, E.; Nam, W.; Que, L., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 472–473.
<https://doi.org/10.1021/ja037288n>
48. Klinker, E. J.; Kaizer, J.; Brennessel, W. B.; Woodrum, N. L.; Cramer, C.J.; Que, L., Jr. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3756–3760.
<https://doi.org/10.1002/anie.200500485>
49. Wu, X.; Seo, M.S.; Davis, K.M.; Lee, Y.-M.; Chen, J.; Cho, K.-B.; Pushkar, Y.N.; Nam, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20088–20091.
<https://doi.org/10.1021/ja208523u>
50. McCusker, J. K.; Toftlund, H.; Rheingold, A. L.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1797–1804.
<https://doi.org/10.1021/ja00058a026>
51. Bois, J. D.; Mizoguchi, T. J.; Lippard, S. J. *Cord. Chem. Rev.* **2000**, *200–202*, 443–485.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00336-2](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00336-2)
52. Solomon, E. I.; Brunold, T.; Davis, M. I.; Kemsley, J.; S. Lee, K.; Lehnert, N.; Neese, F.; Skulan, A. J.; Yang, Y. S.; Zhou J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 235–350.
<https://doi.org/10.1021/cr9900275>

53. Rosenzweig, A.C.; Lippard, S. J. *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 229-236.
<https://doi.org/10.1021/ar00044a003>
54. Vu, V. V.; Emerson, J. P.; Martinho, M.; Kim, Y. S.; Münck, E.; Park, M. H.; Que, L. Jr. *PNAS* **2009**, *106*, 14814-14819.
<https://doi.org/10.1073/pnas.0904553106>
55. Kurtz, D. M. Jr.; Shriver, D. F.; Klotz, I. M. *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *24*, 145-178.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80337-9](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80337-9)
56. Schirmer, A.; Rude, M. A.; Li, X.; Popova, E.; del Cardayre, S. B. *Science* **2010**, *329*, 559-562.
<https://doi.org/10.1126/science.1187936>
57. Lakk-Bogáth, D.; Török, P.; Csendes, F. V.; Keszei, S.; Gantner, B.; Kaizer, J. *Molecules* **2021**, *26*, 4501.
<https://doi.org/10.3390/molecules26154501>
58. Szávuly, M. I.; Surducun, M.; Nagy, E.; Surányi, M.; Speier, G.; Silaghi-Dumitrescu, R.; Kaizer, J. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14709-14718.
<https://doi.org/10.1039/C6DT01598K>
59. Kripli, B.; Csendes, F. V.; Török, P.; Speier, G.; Kaizer, J. *Chemistry- A European Journal* **2019**, *25*, 14290-14294.
<https://doi.org/10.1002/chem.201903727>
60. Kripli, B.; Szávuly, M.; Csendes, F. V.; Kaizer, J. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 1742-1746.
<https://doi.org/10.1039/C9DT04551A>
61. Török, P.; Unjaroen, D.; Csendes, F. V.; Giorgi, M.; Browne, W. R.; Kaizer, J. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 7181-7185.
<https://doi.org/10.1039/D1DT01502H>

Investigation of biomimetic reactions of oxidoreductase enzymes

The mechanism of reactions catalyzed by metalloenzymes has been long studied in chemistry and biology. Enzymes, the purity of which is not always satisfactory, can be recovered from the body by a difficult, complicated process. The structure of the active site is not yet known in most cases, and synthetic modeling is a well-established method to overcome these problems. Enzyme models can basically be divided into two groups: structural and functional models [1]. Structural models facilitate the understanding of the spatial structure of the active site by comparing the spectroscopic data of the models and the enzymes. Functional models help to understand the mechanism of enzyme-catalyzed reactions and allow the development of artificial catalytic systems.

The largest and most diverse family of mononuclear non-heme iron-containing enzymes (Figure 1) are those ones that contain an α -keto acid as a cosubstrate. These enzymes can perform a number of transformations, such as hydroxylation, desaturation, epimerization, heterocyclic ring formation and ring coupling, epoxidation, and halogenation. These enzymes also play a role in a number of important biological processes: cellular oxygen sensing [2], DNA and RNA repair [3], histone demethylation during epigenetic regulation [4], and posttranslational modification of amino acid side chains of various proteins [2; 5; 6] and in the biosynthesis of antibiotics [7].

To model mononuclear non-heme iron-containing enzymes, the following complexes and oxoiron(IV) intermediates (Figure 4) were prepared: $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{ClO}_4)_2]$ ($\text{N4Py} = N,N$ -bis(2-pyridyl(methyl)bis(2-pyridyl)methylamine) (**1**), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N4Py}^*)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{ClO}_4)_2]$ ($\text{N4Py}^* = N,N$ -bis(2-pyridyl(methyl)) N -bis(2-pyridyl) methylamine) (**2**), $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py})]^{2+}$ (**3**), $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py}^*)]^{2+}$ (**4**). The efficiency and reactivity of the complexes were investigated in oxygen atom transfer (OAT) and hydrogen atom transfer (HAT) reactions, and we tried to develop enantioselective reactions with the chiral iron complex. During the oxidation of thioanisole derivatives we achieved high enantioselectivity values 64-96% [19], during the oxidation of cyclohexanone derivatives 30-45% [20], during the oxidation of ethylbenzene 13-33% [21], and during the oxidation of styrene derivatives 8-12% *ee* values were achieved [22] (Table 1).

Flavonoids are low molecular weight polyphenolic phytochemical materials. They are derived from the secondary metabolism of plants and play an important role in various biological processes. They are involved in the color formation of plants, UV protection, plant protection, and interactions between species. Due to their broad-spectrum biological activity, their syntheses have become an important target for pharmaceutical chemists and bioorganic chemists [23]. One of the most important steps in the biosynthesis of flavones is the oxidation of flavanones by heme and non-heme

iron-dependent enzymes. The high valence oxoiron(IV) intermediates are key oxidants in both heme and non-heme enzymes, e.g., cytochrome P450 [24], flavone synthase II (FSII) [25; 26; 27; 28; 29], pterin-dependent phenylalanine hydroxylase [30] and α -keto acid-dependent dioxygenases (taurine dioxygenase, TauD [31-33] and flavone synthase I, FS I [34-37]). Stoichiometric and catalytic flavanone oxidation reactions were studied with spectroscopically well-characterized non-heme oxoiron (IV) intermediates and oxomanganese (IV) intermediates [40]. $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{Bn-TPEN})]^{2+}$ (**8**) [41; 42], $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{CDA-BPA})]^{2+}$ (**11**), $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py}^*)]^{2+}$ (**6**) [43], $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{Bn-TPEN})]^{2+}$ (**10**) [44] and their precursor complexes, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Bn-TPEN})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ (**7**), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CDA-BQA}^*)]^{2+}$ (**11**), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CDA-BPA}^*)]^{2+}$ (**12**) [45], $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{N4Py}^*)(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ (**5**) [43], $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Bn-TPEN})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ (**9**) (Figure 7) [44]. N4Py -type iron complexes can be considered as a functional flavone synthase model because of their ability to perform 2,3-desaturation of flavanone through the formation of a 2-hydroxy-flavanone intermediate. We tried to increase the catalytic activity using TPEN-type ligands and investigated the role and effect of the metal cofactor with iron and manganese complexes with the same ligand framework. Relative reactivity of oxoiron(IV) complexes: $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{CDA-BPA}^*)]^{2+}$ (**12**) > $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{Bn-TPEN})]^{2+}$ (**8**) > $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py})]^{2+}$ (**2**) > $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py}^*)]^{2+}$ (**4**), which is in agreement with our catalytic results and shows that the addition of cyclohexanediamine leads to an increase in catalytic activity [40].

Non-heme diiron-containing enzymes are responsible for a wide variety of chemical reactions. These enzymes include ribonucleotide reductase (RNR R2), stearyl-ACP $\Delta 9$ -desaturase, soluble methane monooxygenase (sMMO), human deoxyhypusine hydroxylase (hDOHH), hemeritrine (Hr), and cyanobacterial aldehyde deformylase oxygenase (Figure 8). The reactivity of two peroxo adducts $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ and $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{Me-PBI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ ($\text{PBI} = 2$ -(2'-pyridyl)benzimidazole Me-PBI = 2-(2'-pyridyl)- N -methylbenzimidazole) was investigated with H_2O_2 as a catalase model and with different phenols as a functional RNR R2 model. Kinetic, mechanical, and computational studies provided direct evidence that the (μ -1,2-peroxo)-diiron(III) intermediate is involved in the O-H activation process through the formation of a low-spin oxoiron (IV) species [52]. The reactivity of previously reported peroxo adducts ($[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O}_2)(\mu\text{-1,2-O}_2)(\text{MeBzim-Py})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ MeBzim-Py = 2-(2'-pyridyl)- N -methylbenzimidazole [53], $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-1,2-O}_2)(\text{IndH})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (IndH = 1,3-bis(2-pyridyl-imino)isoindoline) [54]) were studied in nucleophilic (e.g., deformylation of alkyl and arylalkyl aldehydes) and electrophilic (e.g., oxidation of phenols) stoichiometric reactions as models of RNR-R2 and cADO enzymes (Table 2). Based on detailed kinetic and mechanical studies, we found further evidence for the ambiphilic behavior of peroxo intermediates. We report the formation of the

peroxo-diiron(III) species $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O}_2)(\text{TBA})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{4+}$ from the *N*-heterocyclic ligand, 2-(4-thiazolyl)benzimidazole ligand (TBA) (Figure 9) [55]. This complex shows electrophilic and nucleophilic reactivity in the oxidation of O–H bonds (H_2O_2 , phenols), aldehyde deformylation, and oxidative *N*-demethylation of DMA *via* electrophilic C–H activation. The broad range of reactivity makes the complex a good functional model for diiron oxidoreductase enzymes.

In summary: To model mononuclear, non-heme, iron-containing enzymes, we prepared two Fe (II) complexes and their oxoiron(IV) complexes, the reactivity of which was investigated in OAT and HAT reactions. High *ee* values were obtained in enantioselective reactions with the chiral complex. The N4Py-type iron

complexes produced by us can be considered as a functional flavon synthase model. The relative reactivity of oxoiron(IV) complexes was determined: $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{CDA-BPA}^*)]^{2+}$ (**12**) > $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{Bn-TPEN})]^{2+}$ (**8**) > $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py})]^{2+}$ (**2**) > $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py}^*)]^{2+}$ (**4**). Then, the stoichiometric and catalytic oxidation reactions of flavanone were also studied with oxomanganese (IV) intermediates for the sample of oxoiron (IV) complexes. Finally, relatively stable peroxo-diiron (III) complexes were prepared, from which the reactivity of peroxo intermediates formed was investigated with H_2O_2 as a catalase model, with different phenols as functional RNR R2 model, and with different aldehydes as functional cADO model. Based on detailed kinetic studies, we found evidence for the ambiphilous behavior of peroxo intermediates, so they also show electrophilic and nucleophilic reactivity.

Fotoindukált folyamatok homogén és heterogén rendszerekben: spektroszkópia, fotolízis és fotokatalízis

VALICSEK Zsolt, SZABÓNÉ BÁRDOS Erzsébet, FODOR Lajos és HORVÁTH Ottó*

Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Természettudományi Központ, Környezeti és Szervetlen Fotokémia Kutatócsoport, Egyetem u. 10., 8200 Veszprém, Magyarország

1. Bevezetés

A Pannon Egyetem (korábban Veszprémi Vegyipari, majd Veszprémi Egyetem) Általános és Szervetlen Kémia Tanszékén jó 40 évvel ezelőtt kezdődtek meg a fotokémiai kutatások, melyek ma már az új szervezeti egység, a Környezeti és Szervetlen Fotokémia Kutatócsoport keretein belül folynak. A kísérleteket kezdetben – a tanszék koordinációs kémiai tapasztalataira alapozva – különböző fémkomplexekkel végeztük, melyek eleinte kizárólag szervetlen, majd később nagyobb méretű, a biológiai rendszerekben is fontos szerepet játszó aromás és porfirinvas ligandumokat tartalmaztak. Ilyen vegyületekkel különböző fotokatalitikus rendszereket is sikerült kialakítani. Utóbbiakhoz kapcsolódva fotoaktív félvezetők alkalmazásán alapuló heterogén fotokatalitikus eljárásokat is fejlesztettünk, pl. víztisztításra és napenergia-hasznosításra. A következő áttekintésben az elmúlt évtizedben elért eredményeinkből azokat ismertetjük, melyek talán legalkalmasabbak a csoport által végzett fotokémiai kutatások bemutatására.

Közismert, hogy a fotoindukált reakciók esetében az elektromágneses sugárzások közül az ibolyántúli vagy látható fény tartományába esők energiájával gerjesztjük a megfelelő fotoaktív részecskét, melyet a kívánt kémiai átalakulás elősegítésére alkalmazunk. *Fotolízis* esetében közvetlenül a gerjesztett részecske – általában ion vagy molekula – szerkezete, oxidációs állapota változik meg úgy, hogy a kívánt végterméket kapjuk. A gerjesztés során az adott vegyület elektronállapota módosul, melynek eredményeképp jelentős elektronsűrűség kerül alacsonyabb energiaszintű pályáról (HOMO) magasabb energiaszintűre (LUMO). Így az előbbi üresedésével megnő a gerjesztett részecske oxidációs, míg utóbbi betöltésével a redukációs potenciálja. (Hasonló változás lép fel fotoaktív félvezetők gerjesztésekor; tiltott sávot meghaladó energia hatására a vegyértéksávból a negatívabb potenciálú vezetési sávba kerül egy elektron, míg előbbiben egy pozitív töltésű lyukat hagy maga után.) Amennyiben az elektronátmenet kötő pályáról nemkötő vagy lazító pályára történik, a vegyületben kötés-hasadás következhet be. Fontos

megjegyezni, hogy – különösen összetett szerves molekulák esetében, melyek több kromofór csoporttal is rendelkeznek – a végbemenő fotokémiai reakció típusa függ a gerjesztő fény hullámhosszától. Ilyen esetekben megfelelő energiájú besugárással a kívánt termék nagy szelektivitású előállítását valósítható meg.

A tágabb értelemben vett *fotokatalízis* során a fotoaktív részecske csak energia vagy töltés közvetítésére szolgál, s e folyamatokat követően visszatér kiindulási (alap)állapotába. Az energiaátadás általában ütközéssel történik, s akkor alkalmazzák, ha a vegyület, melynek kémiai átalakulása a cél, közvetlenül nem gerjeszthető (nem nyel el) a reakcióhoz szükséges hullámhossz-tartományban. Ekkor egy jó fényelnyelő, ún. *érzékenyítő molekulát* sugároznak be, mely hosszú élettartamú gerjesztett állapottal rendelkezve találkozik a célmolekulával, s extra energiája jelentős részét annak átadja. Töltésközvetítés esetén a gerjesztett fotokatalizátor oxidál vagy redukál egy célvegyületet, majd regenerálódik egy elektronodonorról vagy akceptorral. Amennyiben a bruttó reakció szabadentalpiaváltozása negatív, a fény csak az aktiválási energiát biztosítja, ha pozitív, akkor a besugárási energia jelentős része beépül a folyamat végtermékébe. (Ekkor fotoszintézisről beszélünk.) A szigorú értelemben vett fotokatalízis esetében az indító fotokémiai lépésben képződik az a részecske, mely aztán alap elektronállapotban számos termikus katalitikus ciklusban vesz részt. Ilyen pl. a sztratoszférában a freonok fotodisszociációjában képződő klórgyök, ami az ózon bomlását katalizálja. Az általunk kidolgozott, ill. alkalmazott fotokatalitikus rendszerek alapvetően a töltésközvetítő típusba tartoznak.

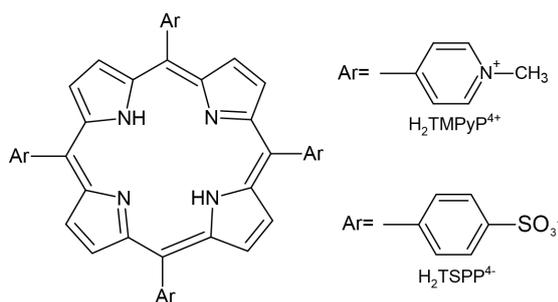
2. Fém-porfirin komplexek fotoindukált tulajdonságai

1.1. Szerkezeti és spektroszkópiai sajátosságok

A porfirinek szubsztituált porfirinszármazékok, melyek körbezáródó konjugált kettőskötés-rendszerben 4 pirrol tartalmazzanak. Ezek síknégyszetes elhelyezkedő nitrogénjei által a porfirinek merev négyfogú ligandumként visel-

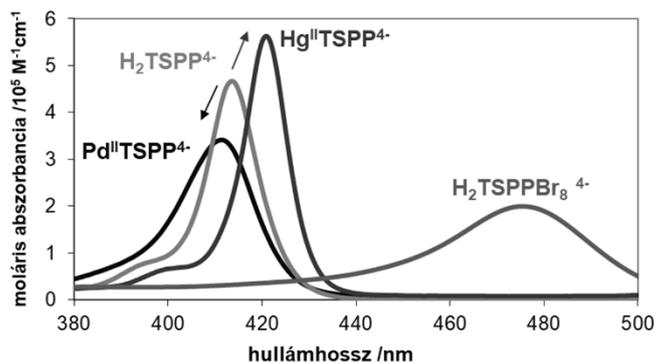
* Tel.: +36 88 624 000 / 6049; e-mail: horvath.otto@mk.uni-pannon.hu

kednek (1. ábra). A pirrolgyűrűk és a konjugált kötésrendszer révén a porfirinek erőteljes fényelnyelést mutatnak a látható tartományban, a 350-500 nm-nél elhelyezkedő, az S_0-S_2 átmenetnek megfelelő B- vagy Soret-sávok esetében $10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ nagyságrendű moláris elnyelési együtthatóval, míg az 550-850 nm-nél található, S_0-S_1 átmenetnek megfelelő Q-sávoknál $10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ -es értékekkel. Nem véletlen, hogy a fotoszintézisben kulcsszerepet játszó fényhasznosító klorofillek is porfinszármazékok (klorinok) magnézium(I-I)-komplexei. Mivel kísérleteinket vizes oldatokban végeztük, a vizsgált porfirinek anionos (szulfonátófenil) vagy kationos (metil-piridinium) szubsztituenseket tartalmaztak (1. ábra).



1. Ábra. Kationos és anionos porfirin szerkezeti képlete. $\text{H}_2\text{TSPP}^{4-} = 5,10,15,20$ -tetrakis(4-szulfonátófenil)porfirin, $\text{H}_2\text{TMPyP}^{4+} = 5,10,15,20$ -tetrakis(1-metil-4-piridinium)porfirin

A központi fémion méretétől, elektronkonfigurációjától (oxidációs állapotától) és síknégyzetes vagy tetraédes koordinációra való hajlamától függően a fémporfirinek különböző szerkezettel, s ennek megfelelő elnyelési színképpel rendelkeznek^{1,2}. Ennek alapján a fémporfirinek két legnagyobb csoportját a központi fémion mérete határozza meg. Amennyiben az ionsugár 85-90 pm-nél kisebb (pl. az Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} és Pd^{2+} ionok esetében), a fémion a koordinációs üreg belsejében, a ligandummal egy síkban helyezkedik el. Ha mérete meghaladja ezt az értéket (mint pl. a Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} és Ln^{3+} vagyis lantanoida(III)ionoknál), akkor nem fér be teljesen az üregbe, s középpontja a ligandum síkján kívül esik³⁻⁶. Utóbbi esetben a komplexek csak egyensúlyi rendszerben léteznek, míg az előbbiben kinetikailag inerte, tehát fémion-felesleg nélkül sem disszociálnak. E szerkezeti eltérés jelentősen megszabja a két csoport spektrális sajátosságait és fotokémiai viselkedését is. A központi fémion síkon kívüli helyzete a porfirin ligandum szerkezetének jelentősebb torzulását eredményezi, ami a Soret- és Q-sávok esetében a szabadbázisú porfirin megfelelő elnyelési sávjához képest vöröseltolódásban nyilvánul meg, míg az S_2-S_0 emissziós sávokra vonatkozóan kékeltolódás jelezhető (2. ábra).



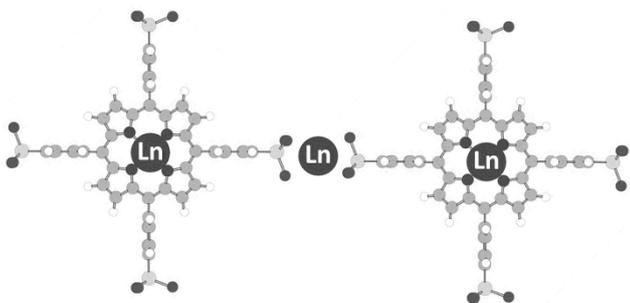
2. Ábra. Moláris elnyelési színképek a Soret-tartományban: anionos szabadbázisú porfirin ($\text{H}_2\text{TSPP}^{4-}$); erősen torzított, oktabrómozott származéka ($\text{H}_2\text{TSPPBr}_8^{4-}$); egy tipikus normál ($\text{Pd}^{\text{II}}\text{TSPP}^{4-}$) és egy síkon kívüli ($\text{Hg}^{\text{II}}\text{TSPP}^{4-}$) fémporfirin

A normál fémporfirinek esetében a színképváltozást inkább a központi fémion atomi pályáinak és a ligandum HOMO orbitáljainak erőteljesebb átlapolása eredményezi utóbbiak energiájának jelentős csökkenését előidézve, míg a kölcsönhatás a LUMO pályákat nem érinti. Így a megfelelő Soret- és Q-sávok kékeltolódást mutatnak a ligandum elnyelési csúcshoz képest, míg az S_2-S_0 emissziós sávoknál vöröseltolódás figyelhető meg. Ugyanakkor az S_1-S_0 emissziós sávok mindkét típusú komplexnél kékeltolódást mutatnak, aminek a szabadbázisú és a fémporfirinek közti szimmetrieltérés az oka. A szabadbázisú porfirinben a pirrol-nitrogének nem egyformák; két átlósan elhelyezkedő H atom is van, míg a másik kettőn nincs, így a molekula csak D_{2h} szimmetriájú. Ennek spektroszkópiai következménye, hogy a Q-sávok (vagyis a megfelelő S_1 állapotok) felhasadnak Q_x és Q_y sávokra (ill. S_{1x} és S_{1y} állapotokra). Egy fémion koordinációja során az aszimmetriát okozó hidrogének mint protonok távoznak, így mind a 4 nitrogén azonos helyzetű lesz, s a porfirin D_{4h} ill. síkon kívüli szerkezetnél C_{4v} szimmetriájú a létrejövő komplexben, így az előbb említett felhasadás megszűnik. Mivel a szabadbázisú porfirinnél az S_1-S_0 emisszió az alacsonyabb energiájú S_{1x} állapotból megy végbe, a megfelelő $S_{1x}-S_0$ energiakülönbség kisebb a komplexek emissziós sávjainak megfelelő S_1-S_0 energiakülönbségnél.

Fontos megjegyezni, hogy a porfingyűrűn viszonylag zsúfoltan elhelyezkedő szubsztituensek jelentősen módosíthatják a síkszerkezetet, ami az elnyelési sávok vöröseltolódását okozza már a szabadbázisú porfirin esetében is. Ezt jól demonstrálja az oktabrómozott porfirin nyereg alakú torzulásából eredő drámai sáveltolódás (2. ábra), mely a megfelelő $\text{Cd}(\text{II})$ -komplex színképeiben még erőteljesebben jelentkezik⁷. Emellett az erős szerkezeti torzulás az emisszió élettartamát és hatékonyságát is mintegy harmadára csökkenti a sugárzás nélküli energialeadás lehetőségeinek növelésével.

Síkon kívüli fémporfirinek esetében, ha a fémion-felesleg mellett növeljük a porfirin ligandum koncentráció-

ját, bisz- vagy oligoporfirin-komplexek is képződhetnek egyensúlyi rendszerekben. Erre mutatnak jó példát anionos lantanoida(III)-biszporfirinek, melyek esetében két 1:1 (porfirin:fém) összetételű monomert egy fémion köt össze a negatív töltésű szulfonátofenil szubsztituenssel keresztül kemény-kemény Lewis-féle sav-bázis kölcsönhatás révén (3. ábra)^{8,9}.



3. Ábra. Szulfonáto csoportokon át létrejött kapcsolat két monomer lantanoida(III)-porfirin közt egy biszporfirin komplexben

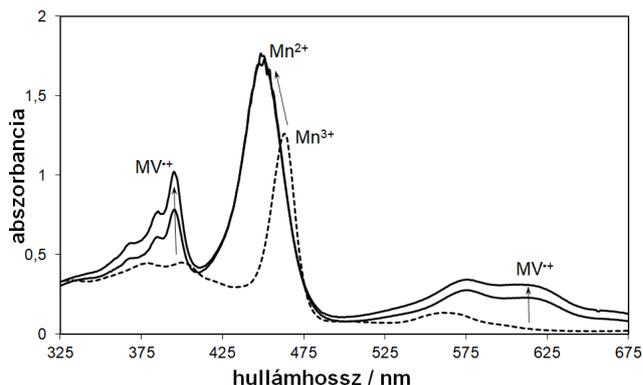
E biszporfirinek képződését nem kíséri az abszorpciós sávok olyan eltolódása, mely a sokkal erősebb „stacking” kölcsönhatásnál lép fel, amikor szendvics-jellegű szerkezetben a párhuzamos síkkal helyezkednek el a porfirinek viszonylag közel egymáshoz. Utóbbi esetben a megszűnik a monomerekre jellemző emisszió, a lantanoida(III)-komplexeknél a gyenge kölcsönhatás miatt alig csökken a fluoreszcencia hatékonysága és élettartama^{8,9}. Fontos megjegyezni, hogy a különböző méretű lantanoida(III)ionok alkalmazásával jól hangolható a központi fém síkon kívülsége, s ezáltal a komplex fotofizikai és -kémiai viselkedése^{9,10}.

2.2 Fotokémiai viselkedés

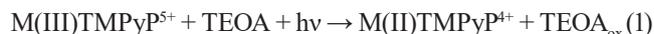
A normál és síkon kívüli fémporfirinek eltérő szerkezete jelentősen különböző fotokémiai viselkedést is eredményez. Míg az utóbbi csoportba tartozó komplexek gerjesztése – akár Soret-, akár Q-sávós besugárással – olyan, a ligandumról a központi fémionra irányuló töltésátmenet (LMCT) vezet, melynek révén csökken a fémion oxidációs száma, s nő a mérete. Ez gyengíti a koordinációs kötést, s elősegíti, hogy a redukált fémion távozzon, míg az oxidált porfirin irreverzibilis gyűrűhasadást szenved, hacsak megfelelő elektrondonor nem áll rendelkezésre a regenerálásához^{8,9}. Ilyen komplexek alkalmazása sokkal nehezebb fotokatalitikus célokra, hisz a fémionfelesleg mellett olyan regenerálószer szükséges, melyek oxidációja vagy redukciója a kívánt célterméket szolgáltatja. Ezzel szemben a normál fémporfirinek gerjesztése önmagában nem idéz elő LMCT reakciót. A kinetikailag inert szerkezet következtében a központi fémion csak akkor redukálódik (külsőszféra töltésátvitellel), ha a rendszerhez kellőképp hatékony elektrondonort adunk. Azonban egy ilyen redukció sem vezet a fémion kilépéséhez, hanem lehetőséget ad alkalmas elektrondonor jelenlétében a fotoindukált lépésben szerzett elektron továbbadására termikus reakcióban vagy ugyancsak fotogerjesztés hatására.

2.2.1. Reduktív fotokatalitikus rendszerek

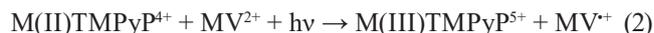
Normál (kinetikailag inert) fémporfirinek fotokatalitikus alkalmazására a fent vázolt rendszerben kationos kobalt(III)- és mangán(III)-porfirinek bizonyultak alkalmasnak^{8,11,12}. A pozitív töltésű ligandum növelte a központi fémion oxidáló hatását gerjesztett állapotban. Így az alkalmazott elektrondonorral, mely esetünkben trietanol-amin (TEOA) volt, oxigénmentes körülmények közt a központi fémion oxidációs száma eggyel csökkent, s a megfelelő Co(II)- ill. Mn(II)-porfirin képződött (4. ábra) (1).



4. Ábra. Kationos Mn(III)-porfirint (5×10^{-6} M), TEOA-t (5×10^{-4} M) és MV²⁺-t tartalmazó rendszerben mért színeképek 0, 10 és 30 perc besugárást követően ($\lambda=465$ nm-es fényel, 1 cm vastag küvetében)



A kisebb töltésű fémionok nagyobb méretűek, így komplexeik elnyelési sávjai kékeltolódást mutatnak a kiindulási vegyületekéihez képest. A vizsgált fotokatalitikus rendszerekben elektrondonorként a szintelen metilviologén (MV²⁺) szolgált, mely a redukált fémiontól vett át elektront kék színű MV^{•+} gyökkationt szolgáltatva (2). Ez a lépés ugyancsak fotogerjesztés hatására ment végbe.



A képződött MV^{•+} segédkatalizátor jelenlétében képes a víz protonját redukálni hidrogént fejlesztve, így a rendszer a látható napsugárzás hasznosítására alkalmas.

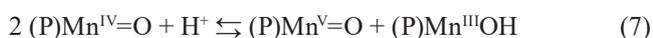
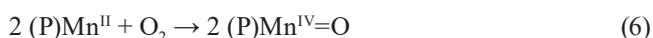
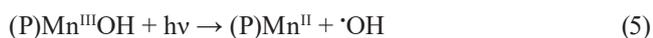
A nikkell(II) kationos porfirinkomplexe az előzőektől eltérő mechanizmussal játszik szerepet hasonló fotokatalitikus rendszerben. Ebben az esetben besugárással hatására nem változik a központi fémion oxidációs állapota, a MV^{•+} gyökkation mégis jelentős mértékben felhalmozódik¹³. Ez arra utal, hogy az elektrondonor már alapállapotban kölcsönhatásba lép a komplexszel – asszociátumot képezve (3), mely gerjesztés hatására közvetlenül a TEOA elektront adja át az elektrondonorként (MV²⁺) (4).



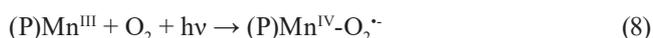
Az asszociátum képződése által okozott spektrális változás az elektrondonor ligandumhoz kötődésére utal. Ezt erősíti meg a szabad porfirinnel kapott hasonló, de jóval kisebb hatékonyságú töltésátvitel. A mechanizmust villanófény fotolízis mérésekkel igazoltuk. Míg a Mn(III)- és Co(III)-porfirinek esetében a kiindulási komplex tripllett gerjesztett állapotát a TEOA dinamikus kioltotta – igazolva a külsőszférás elektronátadást –, addig a Ni(II)-porfirinnél az elektronakceptor koncentrációjának növelésével egyre hosszabb lett a tripllett gerjesztett állapot élettartama. Utóbbit a MV²⁺ természetesen kioltotta dinamikus kölcsönhatás révén, nagy időfelbontású mérésekkel is igazolva a redukcióját eredményező elektronátadás hatékonyságát.

2.2.2. Oxidatív fotokatalitikus rendszerek

Anionos és kationos szabadbázisú és Mn(III)-porfirinek mint fotokatalizátorok alkalmazásával különböző aromás szerkezetű szerves vegyületek oxigénezési reakcióit valósítottuk meg a Zágrábi Egyetem munkatársaival együttműködve¹⁴⁻¹⁹. E kísérletekben acetronitril és víz keveréke volt az oldószer, melyet levegővel ill. oxigénnel telítettünk, s a látható fényű besugárzás csak a porfirinek gerjesztette. A szabadbázisú porfirinek esetében csak az érzékenyítési reakció jöhetett számításba, vagyis a hosszú élettartamú, tripllett gerjesztett állapotú porfirin az alapállapotú (tripllett) oxigénmolekulával ütközve azt reakcióképebb szingulett gerjesztett állapotba (O₂) hozza. A Mn(III)-porfirinek erősebb oxidáló hatást tudtak kifejteni, mert a központi fémionhoz axiálisan kötődő hidroxo ligandum fotooxidációjával hidroxilgyököt generáltak (5). Az előző reakcióban képződő Mn(II)-porfirin termikusan oxidálódik (6), s az így keletkező Mn(IV)-oxo származék diszproporcionálódása ugyancsak nagyon reaktív Mn(V)-oxo részecskét eredményez (7), ami telítetlen kötések epoxidálásában különösen hatékony.



Emellett a gerjesztett kiindulási Mn(III)-porfirin reakciója oldott oxigénnel töltésátvitel révén Mn(IV)-porfirin-szuperoxid komplex képződéséhez vezet (8), mely hidrogénvonásra képes, így telített szénhidrogéneket különböző oxo-származékokká alakít.



Ezen fotokatalitikus reakciók a kiindulási szerves molekulák szerkezetétől, összetételétől függően megfelelő reakció-körülmények mellett jó szelektivitással vezetnek különböző funkcionizált, potenciálisan bioaktív termékekhez. Pl. az analóg furán- és tiofén-származékok esetében utóbbi gyűrűn a reakcióképesség sokkal kisebb volt a megnövekedett

aromaticitás miatt^{16,18}. A heteroatom típusa mellett pozíciója és a fotokatalizátor töltése is jelentősen befolyásolta a végtermékeket.

3. Szerves vegyületek fotolízise

Szerves vegyületek fotokatalitikus oxigénezési reakcióihoz kapcsolódva különböző, telítetlen C=C kettőskötést ill. aromás gyűrűt tartalmazó molekulák közvetlen fotogerjesztésével kiváltott átalakulásait is vizsgáltuk horvát kollégáinkkal együttműködve. E kísérletekhez szerves, alapvetően apoláris oldószereket (mint pl. *n*-hexán) alkalmaztunk. Mivel a kiindulási vegyületek szintelenek voltak, ibolyántúli fényvel sugároztuk be őket. Aromás gyűrűhöz *ortho*-helyzetben kapcsolódó vinil- és fenil-butadién esetében az alifás vázon lévő metilcsoport jelenléte (1-(3-metil-4-fenilbuta-1,3-dienil)-2-vinilbenzol) erőteljesen befolyásolta a végbemenő reakciót, s így a végterméket²⁰. A metil-szubsztituens nélküli molekulák cikloaddíciós gyűrűzárési reakciót mutattak a párhuzamosan elhelyezkedő kettőskötések felnyílásával, ami naftalin- vagy dihidronaftalin-származékok képződéséhez vezetett, míg a dibutadién származékokból (1,2-bisz(4-fenilbuta-1,3-dienil)benzol) bi- és triciklusos vegyületek jöttek létre. A dibutadién-vegyületek dimetilezett származékai viszont csak geometriai (*Z-E*) izomerizációt mutattak. Fontos megjegyezni, hogy a szubsztituálatlan (metilcsoport nélküli) butadién-származékok esetében is *Z-E* izomerizáció a végtermék felé vezető elsődleges fotokémiai lépés, különösen ha a kiindulási vegyület tartalmaz *Z* geometriájú részt, ugyanis a további (gyűrűzáródási) reakció megvalósulásához az *E,E*-izomerek biztosítják a kedvező szerkezetet²⁰.

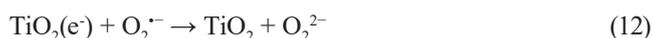
Amennyiben az előbbi vegyületek metilcsoport nélküli származékai a butadién-lánc(ok) végén lévő fenilcsoporton *para*-helyzetben fluoro, nitro vagy dimetilamino szubsztituens tartalmaznak, UV-besugárzás hatására mutatott viselkedésük jelentősen eltér egymástól²¹. A mono- és difluoro származékok esetében továbbra is hatékony intramolekuláris cikloaddíció valósul meg. A mono-dimetilamino származék is mutatja ezt a reakciót, de jóval kisebb hatékonysággal, míg a bisz(dimetilamino) vegyület csak geometriai izomerizációra képes a szubsztituensek által előidézett szterikus gátlás miatt. A mono- és dinitro származékok fotokémiaileg inaktívnak bizonyultak.

4. Heterogén fotokatalitikus rendszerek

4.1 TiO₂-alapú katalizátorokkal

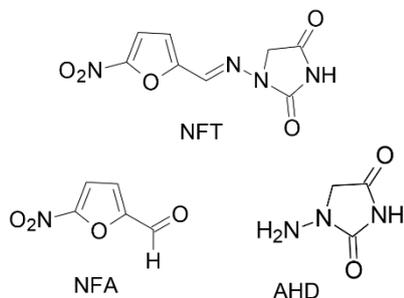
A fotoaktív félvezetők közt a legszélesebb körben alkalmazott a titán-dioxid, mert kémiaileg nagyon stabil, fotokatalitikus célokra megfelelő változatai viszonylag olcsón előállíthatók, s ezekkel közeli UV fény hatására hatékony töltésszeparáció valósítható meg. Előszertettel használják szerves szennyezőanyagok, pl. igen kis koncentrációjú biológiailag aktív vegyületek (gyógyszerhatóanyagok, növényvédőszer) lebontására vizes rendszerekben. Ilyenkor

a besugárzás során képződő elektron-lyuk pár (e^- , h^+) alkotói (9), ha a rekombinációkat elkerülve elérik a katalizátor felszínét, levegővel vagy oxigénnel telített rendszerben erősen oxidáló ágenseket generálnak (10-12).



Oxigénmentesített rendszerben nem képződik szuperoxid gyökion, ami, bár kisebb oxidációs potenciálú, mint a hidroxilgyök, bizonyos kötéseik felszakításában hatékonyabb. Így sikerült bebizonyítanunk, hogy oldott oxigén jelenléte nélkül az aromás gyűrűk nem hasíthatók fel, hiába valósul meg többszörös hidroxileződés az HO^\bullet hatására²². A nitrofurantoin (NFT) (5. ábra) elterjedt gyógyszerhatóanyag, mely ugyan fotokatalizátor nélkül is átalakul UV fény hatására, de TiO_2 jelenlétében erőteljesen megnő a bomlási sebessége ugyanakkora fényintenzitás esetén²³.

Az elsődleges fotokémiai lépést, egy viszonylag gyors *E-Z* izomerizációt követően, ill. azzal párhuzamosan (mindkét izomerből) játszódik le a NFT hidrolízise nitrofuraldehidre (NFA) és aminohidantoinra (AHD) (5. ábra).

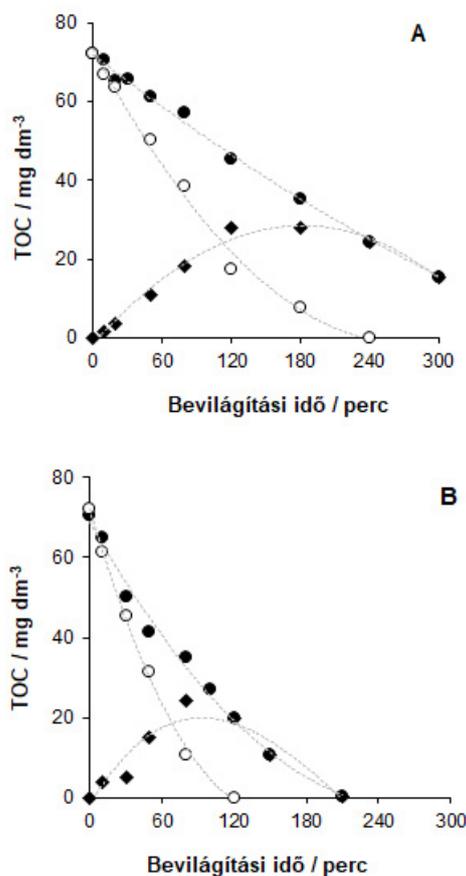


5. Ábra. Nitrofurantoin (NFT), nitrofuraldehid (NFA) és aminohidantoin (AHD) szerkezeti képlete

A *Z* izomer sokkal reakcióképesebb; még fény nélkül is hidrolízist szenved. Katalizátor nélkül a NFA fotolízise egy viszonylag stabil köztitermék, 5-hidroxifurán-2-karbaldehid felhalmozódásához vezet néhány származéka kíséretében, melyek azután nagyon lassan bomlanak. Ugyanakkor az NFA fotokatalízise során teljesen eltűnnek, miközben poláris alifás köztitermékek képződnek. Az NFA-tól eltérően az AHD közvetlen besugárzásra nem alakul át, de levegővel telített rendszerben a fotokatalízis során lebomlik.

Abban az esetben, ha levegő helyett ózont táplálunk a fotokatalitikus rendszer vizes fázisába, jelentősen megnő a mineralizáció (vagyis az egyszerű szerves vegyületek bontás) hatékonysága^{24,25}, mégpedig gyakran szinergikus módon, ahogy a benzolszulfonsav (BS) bontásakor is²⁶.

Ilyenkor az együttes bontási hatás nagyobb, mint a két módszer külön-külön mért hatásának összege. Az ózonizálás gyorsító hatását jól tükrözi a 6. ábra.

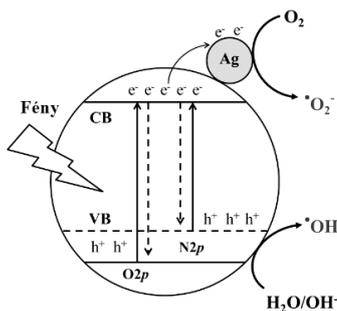


6. Ábra. A teljes szerves széntartalom (TOC) változása a besugárzási idő függvényében 1×10^{-3} M benzolszulfonsavat tartalmazó rendszerben (kezdeti pH=0) A) levegő, B) ózon jelenlétében végzett TiO_2 alapú fotokatalízis során (1 g dm^{-3} TiO_2 , UV besugárzás), a teljes rendszerre (●), a kiindulási anyagra (○) és képződő köztitermékekre (◆) vonatkozóan

A szinergikus hatás az ózon és a gerjesztés révén a vezetési sávba került elektron közt lejátszódó reakcióval értelmezhető, mely végül hidroxilgyököt eredményez.

A fotokatalitikus hatékonyság növelésének egy további módja fémleválasztás a katalizátor felületére. A fém- (pl. Ag) klaszterek elektroncsapdaként működve akadályozzák az elektron-lyuk rekombinációt és elősegítik a redukáló reakciókat. Ezt sikerült demonstrálnunk a BS fő bomlási köztiterméke, a 4-hidroxibenzolszulfonsav mineralizálásával ózonizálással kombinált Ag- TiO_2 alapú fotokatalízissel²⁷.

További lehetőség a hatékonyságnövelésre, ha a fotokatalizátor a látható fényel is gerjeszthető. Ezt a megfelelő elem, pl. nitrogén adagolásával lehet elérni, mely csökkenti a tiltott sáv szélességét, de ezzel az oxidáló erősséget is. Ezért érdemes ezüstözéssel továbbra is fokozni a redukációs hatást, ahogy a 7. ábra szemlélteti²⁸.



7. Ábra. Szerves szennyezők oxidatív lebontásához alkalmazott, nitrogénnel adalékolt és ezüstözött titán-dioxid fotokatalizátor működése levegővel telített vizes rendszerben

Az oxidatív bontásokhoz alkalmazott fotokatalizátorok hatékonyságának meghatározásához olyan módszereket fejlesztettünk ki – részben már korábban is alkalmazott vegyületekkel –, melyek révén viszonylag egyszerűen és megbízhatóan mérhető a különböző fotogenerált oxidáló ágensek koncentrációja^{29,30}.

4.2. Ferritalapú katalizátorokkal

A titán-dioxid mellett egyre nagyobb teret hódítanak a stabil színes heterogén fotokatalizátorok. Ilyenek a különböző fém-oxidokkal kombinált ferritek is, melyek mint heterogén foto-Fenton katalizátorok ismertek. Vizsgálataink vas(II)-vel módosított réz(II)-ferritekre irányultak, s megállapítottuk, hogy a különböző összetételű $\text{Cu}^{\text{II}}_{(x)}\text{Fe}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ nanorészecskék közül szerves festékek bontásában az bizonyult a leghatékonyabbnak, melyre $x=0,4$ volt³¹. Ez valószínűleg annak a következménye, hogy ez az összetétel speciális kristályszerkezetű; a gömb- és a tűszerű közötti átmenetet mutató kristályokból áll, míg a többiek tisztán az egyik vagy másik alakzatot képviselik. Ennél a nanorészecskénél 2,0 eV a gerjesztési küszöbenergia, így a látható fényt szélesebb tartományban hasznosítja. Több felhasználási ciklus után is stabilnak bizonyult a hatékonysága. A heterogén foto-Fenton rendszerekben, melyek H_2O_2 -t is tartalmaznak, a következő reakciók generálnak oxidatív ágenseket, főként hidroxilgyököt (13-15):

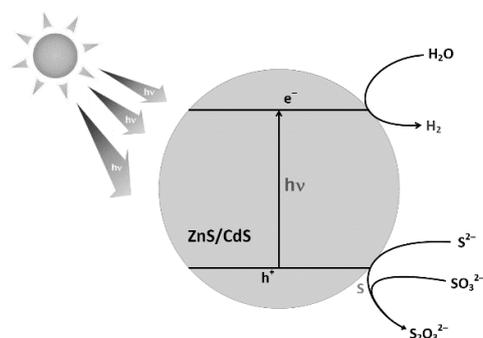


Továbbá ebben az esetben is a vezetési sáv elektronja hidroxilgyököt képez a vízzel vagy hidroxidionnal reagálva.

1.2. CdS/ZnS alapú katalizátorokkal

Az oxidációs típusú heterogén fotokatalizátorok mellett redukciós rendszerekkel is foglalkoztunk, vagyis amelyeknek a fő terméke elektrontároló üzemanyag. Ilyeneket elsősorban a napsugárzás látható tartományának hasznosítására fejlesztnek ki, ahogy az esetünkben is történt. CdS/ZnS

kompozit alkalmazásával sikerült olyan vizes rendszerből hidrogént fejleszteni, melyben szulfidionok biztosították a redukcióhoz szükséges elektronokat (8. ábra)³². Mivel a szulfid a kőolajfeldolgozás során nagy mennyiségben képződő melléktermék, hasznosításával – megújuló napenergia segítségével – környezetbarát üzemanyag állítható elő.



8. Ábra. Egyszerűsített sémá napsugárzással működtetett, CdS/ZnS fotokatalizátoron alapuló hidrogénfejlesztésre hulladék szulfid mint elektrondonor alkalmazásával

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatalnak a Magyar-Francia TÉT Együttműködési Program keretében a 2019-2.1.11-TÉT-2019-00033 projekt, valamint a 2020-4.1.1-TKP2020 Tematikus Kiválósági Program keretében a TKP2020-IKA-07 projekt által nyújtott támogatásért.

Hivatkozások

- Valicsek, Z.; Horváth, O. *Microchem. J.* **2013**, *107*, 47–62. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.07.002>
- Valicsek, Z.; Kiss, M. P.; Fodor, M. A.; Imran, M.; Horváth, O. *Hungarian J. Ind. Chem.* **2017**, *45*, 29–36. <https://doi.org/10.1515/hjic-2017-0006>
- Harrach, G.; Valicsek, Z.; Horváth, O. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 1756–1761. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2011.08.003>
- Valicsek, Z.; Horváth, O.; Patonay, K. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2011**, *226*, 23–35. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2011.10.011>
- Valicsek, Z.; Eller, G.; Horváth, O. *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 13120–13131. <https://doi.org/10.1039/c2dt31189e>
- Horváth, O.; Valicsek, Z.; Harrach, G.; Lendvay, G.; Fodor, M. A. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1531–1545. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.02.011>
- Valicsek, Z.; Horváth, O.; Lendvay, G.; Kikaš, I.; Škorić, I. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2011**, *218*, 143–155. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.12.014>
- Horváth, O.; Valicsek, Z.; Fodor, M. A.; Major, M. M.; Imran, M.; Grampp, G.; Wankmüller, A. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *325*, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.12.011>
- Imran, M.; Kiss, M. P.; Valicsek, Z.; Horváth, O. *Molecules* **2019**, *24*, 1309–1322. <https://doi.org/10.3390/molecules24071309>
- Imran, M.; Szentgyörgyi, C.; Eller, G.; Valicsek, Z.; Horváth, O. *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, *52*, 60–63. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.12.016>

11. Fodor, M. A.; Horváth, O.; Fodor, L.; Grampp, G.; Wankmüller, A. *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, *50*, 110–112. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.10.029>
12. Fodor, M. A.; Horváth, O.; Fodor, L.; Vazdar, K.; Grampp, G.; Wankmüller, A. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2016**, *328*, 233–239. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.06.011>
13. Major, M. M.; Horváth, O.; Fodor, M. A.; Fodor, L.; Valicsek, Z.; Grampp, G.; Wankmüller, A. *Inorg. Chem. Commun.* **2016**, *73*, 1–3. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2016.09.001>
14. Kikaš, I.; Horváth, O.; Škorić, I. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 6255–6259. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.09.076>
15. Kikaš, I.; Horváth, O.; Škorić, I. *J. Mol. Struct.* **2013**, *1034*, 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.09.005>
16. Vuk, D.; Kikaš, I.; Molčanov, K.; Horváth, O.; Škorić, I. *J. Mol. Struct.* **2014**, *1063*, 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.01.055>
17. Vuk, D.; Horváth, O.; Marinić, Z.; Škorić, I. *J. Mol. Struct.* **2016**, *1107*, 70–76. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.11.036>
18. Vuk, D.; Horváth, O.; Škorić, I. *Catalysts* **2019**, *9*, 304–315. <https://doi.org/10.3390/catal9040304>
19. Mlakić, M.; Šalić, A.; Bačić, M.; Zelić, B.; Šagud, I.; Horváth, O.; Škorić, I. *Catalysts* **2021**, *11*, 395–410. <https://doi.org/10.3390/catal11030395>
20. Škorić, I.; Kikaš, I.; Kovács, M.; Fodor, L.; Marinić, Z.; Molčanov, K.; Kojić-Prodić, B.; Horváth, O. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 8641–8657. <https://doi.org/10.1021/jo200691x>
21. Grgičević, A.; Fodor, L.; Barić, D.; Poje, M.; Marinić, Ž.; Horváth, O.; Škorić, I. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2020**, *400*, 112690–112708. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112690>
22. Szabó-Bárdos, E.; Markovics, O.; Horváth, O.; Törő, N.; Kiss, G. *Water Res.* **2011**, *45*, 1617–1628. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.045>
23. Szabó-Bárdos, E.; Cafuta, A.; Hegedűs, P.; Fónagy, O.; Kiss, G.; Babić, S.; Škorić, I.; Horváth, O. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2020**, *386*, 112093–112102. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112093>
24. Horváth, O.; Szabó-Bárdos, E.; Zsilák, Z.; Bajnóczi, G. *Period. Polytech. Chem. Eng.* **2012**, *56*, 49–54. <https://doi.org/10.3311/pp.ch.2012-2.01>
25. Zsilák, Z.; Fónagy, O.; Szabó-Bárdos, E.; Horváth, O.; Horváth, K.; Hajós, P. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2014**, *21*, 11126–11134. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2527-2>
26. Zsilák, Z.; Szabó-Bárdos, E.; Fónagy, O.; Horváth, O.; Horváth, K.; Hajós, P. *Catal. Today* **2014**, *230*, 55–60. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.039>
27. Fónagy, O.; Szabó-Bárdos, E.; Horváth, O.; Kiss, G. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2018**, *366*, 152–161. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.04.054>
28. Wafi, A.; Szabó-Bárdos, E.; Horváth, O.; Pósfai, M.; Makó, É.; Juzsakova, T.; Fónagy, O. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 2261–2278. <https://doi.org/10.3390/nano10112261>
29. Wafi, A.; Szabó-Bárdos, E.; Horváth, O.; Makó, É.; Jakab, M.; Zsirka, B. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2021**, *404*, 112913–112923. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112913>
30. Fónagy, O.; Szabó-Bárdos, E.; Horváth, O. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2021**, *407*, 113057–113070. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.113057>
31. Khan, A.; Valicsek, Z.; Horváth, O. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 921–937. <https://doi.org/10.3390/nano10050921>
32. Fodor, L.; Solymosi, B.; Horváth, O. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2019**, *19*, 509–515. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.15794>

Photoinduced processes in homogeneous and heterogeneous systems: spectroscopy, photolysis, and photocatalysis

This brief summary has been devoted to introduce the most characteristic results of the Environmental and Inorganic Photochemistry Group of the University of Pannonia, achieved in the past decade. Their current research fields are partly connected to their earlier experiences with coordination compounds, partly belong to new routes with heterogeneous photocatalysts. In *photolysis*, the photoactive species are directly excited by UV or visible light, increasing their oxidation potential and reduction ability as well. It is true for both molecules in homogeneous systems and solid-state semiconductor particles as heterogeneous photocatalysts. In *photocatalysis*, the excited-state photoactive catalysts generally promote charge transfer between electron donor and acceptor species which would not react with each other in the ground state. In some cases, the catalysts just *sensitize* the reaction of a substrate which cannot be directly excited as a non-absorbing species. Here, the energy transfer takes place via collision.

In homogeneous systems, mostly water-soluble metalloporphyrins were studied. The free bases are planar tetradentate ligands as Fig. 1 shows. The anionic or cationic substituents ensure their solubility in water. From a structural point of view, metalloporphyrins belong to two main categories. If the metal center is small enough (its radius does not exceed 85-90 pm), it is located inside the coordination cavity of the ligand, in its plane. These in-plane (or regular) complexes are kinetically inert. If the size of the metal center is bigger, it cannot fit in the cavity, it is located out of the ligand plane. These out-of-plane complexes can only exist in equilibrium, mostly at the excess of the metal ions. This structural difference is manifested in their absorption spectra (Fig. 2); bands of the in-plane metalloporphyrins are blue-shifted compared to the bands of the corresponding free base, while those of the out-of-plane complexes are red-shifted due to distortion of the ligand plane. The emission bands in both categories are blue-shifted because, due to the splitting of the S_1 state for asymmetry reason, the free base emits from the lower (S_{1x}) state. Even the free base itself can be distorted if it is overcrowded by substituents as in the case of the octabromo derivative displaying a very strong red-shift (Fig. 2). Out-of-plane monoporphyrins can be associated at higher concentrations of the ligand and the metal ion, forming bis- or oligoporphyrins as the tail-tail connection of anionic lanthanide(III) monoporphyrins through a Ln^{3+} ion demonstrates (Fig. 3). The similar emission properties of these mono- and bisporphyrins confirm this structure with such a weak connection.

The photochemical behavior of the metalloporphyrins is strongly related to their structure. Upon excitation, the out-of-plane complexes undergo an irreversible ligand-to-metal charge transfer (LMCT), increasing the size of the metal center and promoting its dissociation. After demetallation, the oxidized porphyrin ring is irreversibly cleaved, unless an appropriate electron donor is in the system. Hence, the out-of-plane metalloporphyrins, taking also the equilibrium system into consideration, are not ideal candidates for photocatalysis. The in-plane complexes are just the opposite. If they are on their own, they do not display any photochemical reaction upon excitation. However, they can catalyze charge transfer in the presence of suitable electron donors and acceptors, generally through the metal center via outer-sphere mechanism. Photocatalytic systems based on cationic cobalt(III) and manganese(III) porphyrins proved to be characteristic examples of this behavior (see Fig. 4 and Eqs. 1, 2). Triethanolamine (TEOA) serves as a sacrificial electron donor, while methyl viologen (MV^{2+}) can be an efficient electron acceptor. In the first step, the excited metalloporphyrin oxidizes TEOA, reducing the metal center. The reduced metal center, also upon excitation, forwards the electron gained to the MV^{2+} , producing $\text{MV}^{\cdot+}$ radical cation.

This species is very reductive, in the presence of a co-catalyst it can generate hydrogen from water, being capable of harnessing solar radiation.

Interestingly, the analogous nickel(II) porphyrin, under the same conditions, displayed an other mechanism for the production of $\text{MV}^{\cdot+}$. In this case, no reduced metal center could be observed. Instead, the electron donor (TEOA) was connected to the complex in the ground state (Eq. 3). The excitation of this associate resulted in a direct electron transfer from the electron donor to the methyl viologen (Eq. 4). This mechanism has been confirmed by flash photolysis experiments.

In-plane manganese(III) porphyrins, both anionic and cationic, as well as their free bases, could be utilized for various oxygenation reactions of different organic compounds containing aryl moieties. The free bases could only generate singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) via sensitization, while the complexes can produce both hydroxyl radicals and very reactive Mn(V)-oxo species, along with a Mn(IV) superoxide complex (Eqs. 5-8). These very oxidative agents produce various final products of potential bioactivity in rather selective reactions, depending on the starting substrate, the type and charge of the catalyst as well as the oxygen concentration. For example, the thiophene compounds were much less reactive than the analogous furyl derivatives, due to their very deviating aromaticities. The position of the heteroatom also affected the reaction mechanisms.

Photolyses of several organic compounds with C=C double bonds were carried out, too. In the case of parallel double bonds, cycloaddition reactions took place, leading to ring closure. In the case of dibutadiene derivatives, even tricyclic compounds were formed. However, the presence of a methyl substituent at the double bond could hinder this reaction, and mostly *Z-E* isomerization occurred if any. Without the methyl group, a fluoro, nitro, or dimethylamino substituent in *para* position on the benzene ring at the end of the butadiene chain dramatically affected the course of the photolysis. The fluoro derivatives underwent efficient cyclizations, the reactivities of the dimethylamino species were much lower, while the nitro derivatives proved to be photochemically inactive.

In heterogeneous photocatalytic systems, TiO_2 was mostly applied, due to its stability, low cost, and high efficiency upon UV excitation. In aerated systems, it can be utilized for oxidative degradation of various organic pollutants, due to the generation of highly oxidative agents (see Eqs. 9-12). Photolytic and photocatalytic decomposition of a pharmaceutical, nitrofurantoin (NFT), and their hydrolytic products (NFA and AHD) (Fig. 5) were examined. While only partly conversions were observed during the photolyses, almost total mineralizations were achieved by photocatalyses. The efficiency of oxidative photocatalytic decomposition was enhanced, even synergically, by combination with ozonation, e.g., for mineralization of benzenesulfonic acid (Fig. 6). Besides, silverization of the catalyst surface also increased the degradation rate. Visible light could be utilized for this purpose with nitrogen-doped TiO_2 (Fig. 7). Also visible-light-driven oxidative degradations of various dyes were realized with heterogeneous photo-Fenton type systems based on iron(II) doped copper ferrite nanoparticles ($\text{Cu}_{(x)}^{\text{II}}\text{Fe}_{(1-x)}^{\text{II}}\text{Fe}_{\text{II}}^{\text{III}}\text{O}_4$), where the one with $x=0.4$ proved to be the most efficient, due to its special morphology. Eqs. 13-15 show the formation of the oxidative agents in this system. CdS/ZnS catalysts were utilized for reductive photocatalysis to produce H_2 (as eco-friendly fuel) from water in the presence of S^{2-} ions as electron donors available as industrial side-product. This system is suitable for solar energy storage (Fig. 8).

Agyagásvány nanoszerkezetek előállítása és fotokémiai aktivitásuk vizsgálata

HORVÁTH Erzsébet^a, KRISTÓF János^{a*}, ZSIRKA Balázs^a és VÁGVÖLGYI Veronika^a

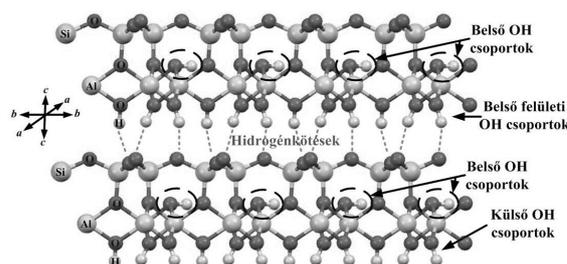
^aPannon Egyetem, Analitikai Kémia Kutatócsoport, Egyetem u. 10, 8200, Veszprém, Magyarország

1. Bevezetés

A kaolinit és a halloysit a rétegszilikátok csoportjába tartozó agyagásványok, amelyeket az emberiség a civilizáció kezdete óta felhasznál. Kvázi fehér színük, kedvező fizikai és kémiai tulajdonságaik miatt jelenleg is igen fontos ipari nyersanyagok, nemcsak a kerámia-, hanem a papír-, festék-, műanyag-, gumi-, gyógyszer- és a kozmetikai iparban is. Felületük energetikai vagy sav-bázis tulajdonságainak módosításával a felhasználhatóság lehetőségei tovább bővíthetők¹. Nemzetközi viszonylatban is nagy érdeklődés kíséri azokat a felületmódosító eljárásokat, amelyek agyagásvány alapú adszorbenseket és/vagy (foto)katalizátorokat kínálnak a környezeti ipar számára². A Pannon Egyetem Analitikai Kémia Kutatócsoportjának legfontosabb alapkutatói eredményei a kaolinit és a halloysit szerkezetvizsgálatainak és felületmódosításainak területén születtek. A jelenlegi munkában azokat a kiemelt kutatási eredményeket kívánjuk bemutatni, amelyek a gyakorlati hasznosíthatóságot segítették.

1.1. Kaolinit és halloysit szerkezete

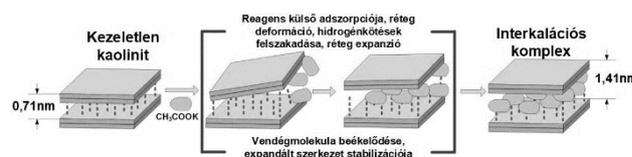
A kaolinit, valamint hidratált, polimorf módosulata, a halloysit a kaolinit-serpentin csoportba tartozó 1:1 típusú rétegszilikát. A kaolinit szerkezetét egymáshoz kapcsolódó, Si⁴⁺ központú tetraéderez (T) és Al³⁺ központú oktaéderez (O) egységekből felépülő rétegek alkotják. A központi Si⁴⁺ ionhoz tetraéderez elrendezésben négy O²⁻ ion koordinálódik. A tetraéderek a síkban lévő 3 oxigénatomon keresztül kapcsolódnak egymáshoz és hatszögletes elrendezést alkotnak. A Si-tetraéder és az Al-oktaéder a csúcson lévő (ún. apikális) oxigéneken keresztül kapcsolódik össze. Az Al³⁺ központú oktaéder-réteg szélein O²⁻ és OH⁻ anionok helyezkednek el. A dioktaéderez szerkezet él menti kapcsolódással alkot hatszögletes elrendeződést. Az így kialakuló TO rétegeket hidrogénkötések kapcsolják egymáshoz, létrehozva a kaolinit tipikusan 7,2 Å bázislap távolsággal ismétlődő réteges szerkezetét (1. ábra). A kaolinitet jellegzetes, álhatszöges (pszeudo-hexagonális) morfológia jellemzi. A hidratált halloysitban a TO rétegek között vízmolekulák vannak (10 Å), amely a nanotekercses morfológia kialakulását eredményezi.



1. ábra. A kaolinit réteges szerkezete³

1.2. Interkalációs technikák

A kaolinit ásvány expandálhatóságának, interkalálhatóságának 1961-es leírása új távlatokat nyitott a felületmódosítás területén^{4,5}. Az interkaláció során a kaolinit rétegek közötti terébe egy reaktív vendégmolekula lép be, felszakítja a meglévő hidrogénkötéseket és az expandált szerkezet létrejöttével egy új tulajdonságokkal rendelkező interkalációs komplex alakul ki (2. ábra).



2. ábra. A kaolinit kálium-acetátos interkalációjának szemléltetése³

Kultúrtörténeti érdekesség, hogy a VI-VII. századi kínai porcelángyártás titka az volt, hogy a karbamid tartalmú állati vizelettel interkalált kaolinit rendkívül jó mechanikai tulajdonságokkal rendelkezett, amely a nagyon vékony falú (ún. tojánhéj) porcelán termékek előállítását tette lehetővé⁶. Vannak olyan elméletek, amelyek szerint szerves anyagokkal interkalált agyagásványok az élet kialakulásában is fontos szerepet játszhattak⁷. Az interkalációs komplexek szerkezetének megértése igen fontos a felületmódosító eljárások tervezhetősége szempontjából. Ennek előfeltétele volt a nagy teljesítményű nagyműszeres analitikai, például a termoanalitikai és a különböző spektroszkópiai módszerek elterjedése, valamint széleskörű hozzáférhetősége.

* Tel.: +36 88 624 000 / 6094; e-mail: kristof@almos.uni-pannon.hu

1.3. Interkalációs komplexek szerkezetvizsgálata

A Kutatócsoport az 1990-es évektől foglalkozik kaolinok elsődleges interkalációs komplexeinek előállításával és szerkezetvizsgálatával.

Az interkalációs folyamatok vizsgálatának két aspektusa volt. Egyrészt az interkaláció, mint vizsgálati módszer a belső felület reaktivására ad információt és ezen keresztül az agyagásványt is azonosítja. Másrészt, az interkaláció olyan felületmódosító eljárás, amellyel új (nano)kompozit anyagok illetve azok intermedierjei állíthatók elő. Az 1:1 típusú agyagásványok TO rétegkomplexumait nagyszámú hidrogénkötés tartja össze, interkalációra csak korlátozott számú vegyület használható. Az ilyen vegyületek tulajdonságai a következők szerint csoportosíthatók: (i) hidrogénkötésben proton donor és akceptor csoporttal rendelkezők, pl. hidrazin(-hidrát), formamid, karbamid; (ii) nagy dipólusmomentumú molekulák, pl. dimetil-szulfoxid (iii) rövid láncú zsírsavak bizonyos sói, pl. kálium-acetát. Az interkalálhatóság jelentős mértékben függ a kaolinit hidratáltságától, kristályszerkezeti rendezettségétől és ásványos szennyezőitől.

Az interkaláció hatására bekövetkező rétegek közötti expanszió röntgen-diffrakciós (XRD) technikával nyomon követhető, de molekuláris szintű szerkezeti információt a komplexek termoanalitikai és molekulaspektroszkópiái (IR, Raman) vizsgálataival kiegészítve nyerhetünk, amely kritikus fontosságú a későbbi csereinterkalációs felületmódosítások tervezéséhez.

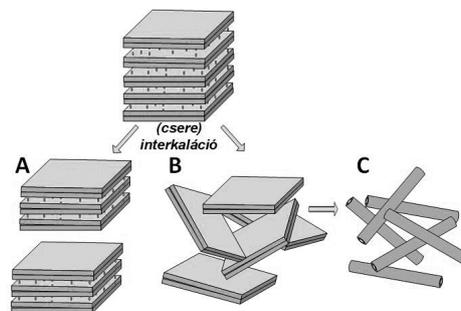
Hidrazinnal interkalált kaolinit XRD felvételei többféle expandált szerkezet kialakulására utaltak. Ezek jelenlétét infravörös spektroszkópia alkalmazásával igazoltuk, továbbá megállapítottuk, hogy az expanszió mértéke függ a beépülő hidrazin molekulák orientációjától, illetve a hidratáltság fokától⁸. A többféle expandált szerkezetről még részletesebb képet a termoanalízis, azon belül is a nagy felbontású termoanalízis (CRTA) szolgáltat^{9,10}. Ezzel a technikával a különböző energetikai szinten kötődő interkalált vendégmolekulák megkülönböztethetők és kvantitatív módon meghatározhatók. Ezzel a szerkezetben lévő belső felületi (hozzáférhető) hidroxilcsoportok számához viszonyított hidrazin esetleg hidrazin-hidrát mennyisége is kiszámítható. Ebből a szempontból a termoanalízis nem csak egy anyagvizsgáló módszer, hanem egy fontos eszköz annak érdekében, hogy tervezhető belső felületi tulajdonságokkal rendelkező interkalációs komplexet állíthassunk elő.

A különböző molekulaspektroszkópiái módszerekkel (MIR, NIR, FT-Raman) azonosítottuk az acetát-ion és a K-ion pozícióját, orientációját, és alátámasztottuk azt a feltevélezt, amely szerint az interkalációs komplexben a belső felületi hidroxilcsoportok és a vízmolekulák között kölcsönhatás van, azaz az acetát ion vízmolekulán keresztül kapcsolódik a rétegek közötti térben a kaolinit hidroxilcsoportjaihoz^{11,12}. A szerkezet azonosításából nyert tapasztalatok,

különös tekintettel az interkalációs komplex stabilitását befolyásoló paraméterekre, kulcsfontosságúnak bizonyultak a későbbiekben, amikor kaolinit nanostruktúrák előállítását céloztuk meg.

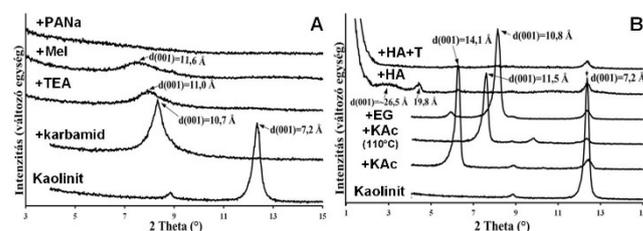
1.4. Delaminációs és exfoliációs technikák

Az interkalált vegyület jellemzően reverzibilisen kötődik a rétegek közötti térben, ezért új interkalációs reagenssel, illetve reagensek sorozatával (ún. csereinterkalációval) lecserélhető. Következésképpen olyan vegyületek is a rétegek közötti térbe juttathatók, amelyek egy lépésben, közvetlenül nem interkalálhatóak. A többlépcsős csereinterkaláció során meggyengülnek a rétegeket összetartó hidrogénkötések, így az eredeti morfológia megváltozásával a TO rétegek széteshetnek (3. ábra). A rétegeket összetartó hidrogénkötések jelentős meggyengülése felerősíti a T és O rétegsíkok közti méretkülönbségek hatását, amely a TO réteg felcsavarodását eredményezi és belül üreges, tekerces nanostruktúrák alakulnak ki.



3. ábra. Morfológiai változások szemléltetése (A: delamináció, B: exfoliáció, C: nanotekercs felcsavarodás)³

A kaolinit exfoliációjára több csereinterkalációs lépést is kidolgoztunk¹³. A kaolinit-karbamid (U) interkalációs komplex együtt őrlésével az XRD felvételek alapján (4/A. ábra) közel 100%-os interkalációs határfok érhető el, ami trietanol-aminnal (TEA) majd metil-jodiddal (MeI) azonos határfokkal lecserélhető. A kaolinit rétegek közötti térben létrehozott kvaterner-ammónium-só nátrium-poliakriláttal (PANa) interkalálható majd mosást követően 100%-os határfokkal exfoliálható.

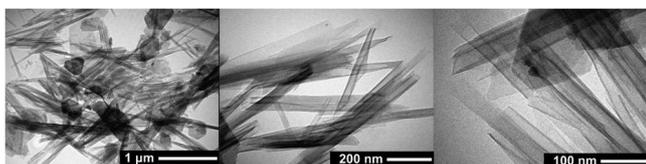


4. ábra. A csereinterkaláció folyamatának XRD felvételei két különböző szintézis esetén (A: karbamid/trietanol-amin(TEA)/metil-jodid(MeI)/nátrium-poliakrilát(PANa), B: kálium-acetát(KAc)/etilén-glikol(EG)/hexil-amin(HA)/toluol(T))^{3,13}

Az exfoliációt a d(001) reflexió eltűnése jelzi. A PANa reagens a nanostruktúrák felületéhez erősen kötődik, ami speciális alkalmazásnál (pl. polimer adalékanyag) igen kedvező

lehet. Ugyanakkor az őrlés amorfizációt okoz, ezért a tekereses morfológia kialakulása szempontjából kedvezőtlen.

A másik esetben kálium-acetát reagenssel (KAc) interkalált prekuzort állítunk elő, amely hőkezelés hatására destabilizálható és ezt követően etilén-glikollal (EG), majd hexil-aminnal (HA) lecserélhető. A rétegek exfoliációját a toluolos mosás biztosítja. A kaolinit eredeti, expandálatlan d(001) reflexiójának megléte jelzi az alacsonyabb, kb. 93%-os, átlagos interkalációs és exfoliációs hatékonyságot. Az exfoliált kaolinit nanostruktúrák felületi hidroxilcsoportjai hozzáférhetőek maradnak és jellemzően nanotekereses morfológiával rendelkeznek (5. ábra). A kaolinitre kidolgozott exfoliációs módszer (a természetes állapotában is nanotekereses morfológiájú) hidratált halloysitra is alkalmazható¹⁴, így az eredetinel vékonyabb és homogénebb eloszlást mutató nanotekercesek állíthatók elő (6/A. ábra).

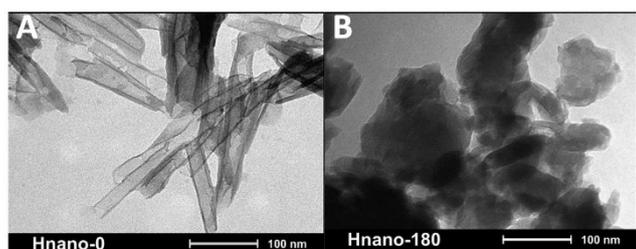


5. ábra. Az exfoliált kaolinit nanostruktúra tekereses morfológiája (TEM)^{3,13}

1.5. Szerkezeti hibahelyek kialakítása (sav-, termikus-, mechanokémiai kezelés)

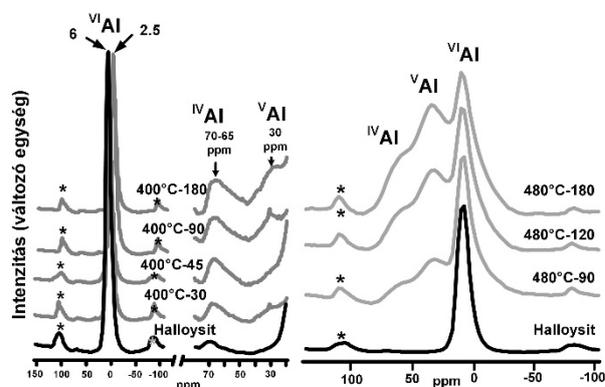
Az ipari nyersanyagok felhasználását jellemzően felületi és szerkezeti tulajdonságaik határozzák meg. Az agyagásványok fizikai és kémiai tulajdonságainak módosítására, az előző fejezetben bemutatott interkaláció mellett, leggyakrabban a mechanokémiai aktiváció (őrlés), a termikus és a savas kezelés használatos. A szerkezeti hibahelyek, mint katalitikusan aktív centrumok, jelentősen javíthatják a katalitikus aktivitást.

Az exfoliált nanohalloysit szerkezetében őrléssel kialakított hibahelyek a felület savas karakterét növelik ugyan, de a szerkezet amorfizációja (6/B. ábra), a fajlagos felület és a pórustérfogat csökkenése katalitikus szempontból kedvezőtlen¹⁵.



6. ábra. Az exfoliált nanohalloysit tekereses morfológiája; A: exfoliáció után, őrlés előtt, B: annak amorfizációja 180 perces őrlés hatására (TEM)^{3,15}

Ezzel szemben a termikus kezeléssel kíméletesebben, az amorfizáció elkerülésével hozhatók létre szerkezeti hibahelyek. A kaolinit szerkezetében kb. 360–600 °C hőmérsékleti tartományban az Al-oktaéderen lévő szerkezeti hidroxilcsoportok dehidroxilációja megy végbe, amely csökkent koordinációjú Al-hibahelyeket (^VAl, ^{IV}Al) eredményez. A szerkezeti hibahelyek ²⁷Al MAS NMR spektroszkópiai módszerrel azonosíthatók (7. ábra), populációjuk a hőkezelés hőmérsékletétől és a kezelés idejétől függ. A hibahelyek felületi tulajdonságokra gyakorolt hatását kísérleti és elméleti számítási módszerekkel (DFT) is tanulmányoztuk^{16–18}. A hőkezelés paramétereinek megfelelő megválasztásával a visszamaradt hidroxilcsoportok mennyisége, valamint a hibahelyek mennyisége is szabályozható. Ezzel a katalitikus szempontból előnyös pórusméret (diffúziós gátlás csökkentése) és a fajlagos felület (reakciófelület) is biztosítható¹⁸.



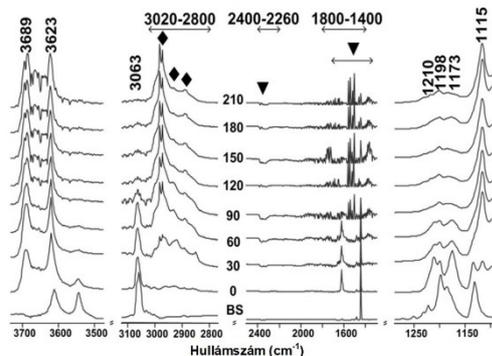
7. ábra. Csökkent koordinációjú (^VAl, ^{IV}Al) szerkezeti hibahelyek kialakítása halloysitban (²⁷Al MAS NMR)¹⁸

Katalitikus szempontból rendkívül érdekesek azok a kaolinkok, amelyek fotokémiai aktivitással rendelkező szennyezéseket is tartalmaznak. A rutil/anatáz, goethit vagy hematit szennyezők jelentősen befolyásolhatják a szerkezeti- és a felületi tulajdonságokat. Savazással nem csak a felületi tulajdonságok módosíthatók, hanem a sav-oldható szennyezők felületi koncentrációja és/vagy morfológiája is megváltozhat, amely a felület termodinamikai tulajdonságait jelentősen befolyásolhatja. Az ásványosan és szerkezetében vassal szennyezett kaolin sósavas kezelésével az aluminoszilikát váz alapvetően nem roncsolódik, de a szerkezeti hidroxilcsoportok kismértékű protonálódása bekövetkezik^{18,19}. Ez azt jelenti, hogy az oktaédes réteg felületén a protonált OH, mint koordinációs víz jelenléte koordinatív telítetlen penta- és tetraédes Al-centrumokat eredményez. A sav koncentrációjának és a savazás idejének függvényében a vastartalmú ásványos szennyezések (Fe₂O₃, FeOOH) felületi koncentrációja optimalizálható, a katalitikus aktivitás maximalizálható.

Fotokémiai reakciók szilárd és folyadék fázisban

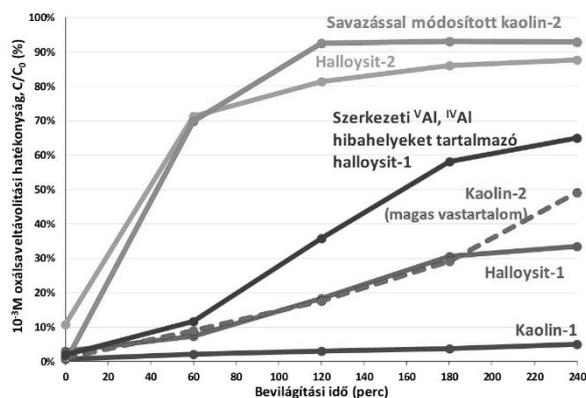
Az agyagásvány irodalom a kaolinit fotokémiai aktivitását az aluminoszilikát kristályszerkezetnek tulajdonítja²⁰. A nátrium-benzolszulfonát (BS) tesztvegyület UV bevilágí-

tás ($\lambda_{\max}=365$ nm, 254 nm) hatására bekövetkező bomlását mi is tapasztaltuk ezüsttel felületmódosított exfoliált kaolinit nanostruktúrák jelenlétében²¹. A bomlási folyamat infravörös spektroszkópiai (FTIR-ATR) módszerrel nyomon követhető. Az FT-IR spektrumok tanúsága szerint az aromás gyűrű felnyílásával és az azt követő deszulfonizációval meggy végbe a tesztvegyület (részleges) bomlása (8. ábra).



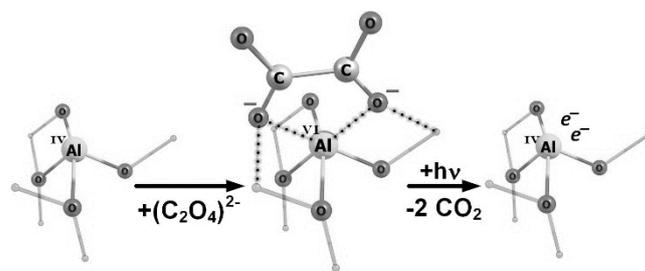
8. ábra. Nátrium-benzolszulfonát tesztvegyület bomlásának folyamata 365 nm-es UV fényel bevilágított ezüsttel módosított exfoliált kaolinit nanostruktúrák felületén (FTIR-ATR spektrumok)^{3,21}

A későbbiek során a fotokatalitikus aktivitás számszerűsítésére az egyszerű folyamatban mineralizálódó oxálsavat használtuk tesztvegyületként, vizes oldatban. Kezeletlen kaolinok és halloysitok jelenlétében a tesztvegyület változó mértékű (kb. 5-90%) fotokémiai bomlását tapasztaltuk (9. ábra). A reakciófelület és az ásványos szennyezések mellett a szerkezeti hibahelyek mennyisége határozottan befolyásolja a bontási hatásfokot. Tekintettel azonban arra, hogy az ásványos és/vagy strukturális szennyezők, valamint a hibahelyek jelenléte a felület Brønsted és Lewis savas tulajdonságait jelentősen befolyásolják, nagyon fontos tisztázni a fotokatalitikus folyamat mechanizmusát. Mivel a kaolinok felülete energetikai szempontból rendkívül heterogén, feltételezésünk szerint a Brønsted és a Lewis kötőhelyek aránya befolyásolhatja a katalitikus hatásfokot és annak szórását.



9. ábra. Kezeletlen kaolinok és halloysitok valamint felületmódosított változataik 365 nm-es UV fényű bevilágítása során megfigyelt folyadékfázisú oxálsav tesztvegyület (10^{-3} M, vizes oldat) fotokatalitikus eltávolításának hatékonyságai^{18,19,22}

Mivel az agyagásványok fotokatalitikus aktivitásának fizikai-kémiai háttere még nem tisztázott, így az egyes szennyezők bontására közölt adatok inkább empirikus megfigyeléseknek tekinthetők. Az irodalom azzal az alapvető feltételezéssel él, hogy a fotokatalitikus aktivitás a félvezető fotokatalizátorokhoz hasonlóan magyarázható, vagyis megfelelő energiájú foton besugárzás hatására a fotoindukált elektron-lyuk párok és a képződő reaktív gyökök jelenléte okozza a célnyag bomlását. A kumarin gyökbefogóval végzett kísérleteink azonban ezt a feltételezést nem erősítik meg. A bevilágítás hatására keletkező reaktív $\bullet\text{OH}$ mennyisége rendkívül alacsony volt, ami nem magyarázza a jelentős mértékű oxálsav eltávolítást. Ez a megfigyelés inkább egy másik fotokémiai mechanizmus, a fényérzékeny oxalát-komplex felületi kialakulásának lehetőségét veti fel (10. ábra)¹⁸. Következésképpen a kaolinok, különösen a természetes, ásványosan és/vagy strukturálisan szennyezett kaolinok fotokatalizátorként való alkalmazhatósága a felület termodinamikai jellemzését és a felületi komplexképződést befolyásoló paraméterek szisztematikus feltárását igényli, amely a jövőben megoldandó kutatási feladat.



10. ábra. Koordinatív telítetlen, felületi IVAl szerkezeti hibahelyhez koordinálódó fényérzékeny oxalát bomlás szematikus szemléltetése¹⁸

1.7. Összefoglalás

A környezeti elemek védelme és a szennyezőktől való megtisztítása robusztus, könnyen és nagy mennyiségben hozzáférhető, természet azonos nyersanyagokat igényel. Az agyagásványok változatos szerkezetű és széleskörben hozzáférhető természetes anyagok. Felhasználhatóságuk a felületi reaktivitásuk függvénye. Mivel a felületük energetikai szempontból heterogén, a felületi tulajdonságok feltárása és jellemzése alapvető az adott feladatra legalkalmasabb felület megtervezésének érdekében.

Köszönetnyilvánítás

A kutatási témát a Pannon Egyetem Mérnöki Karának vezetése kiemelt kutatási projektként kezelte, mind a hazai, mind a nemzetközi pályázatokban való részvételét támogatta és segítette. A szerzők ezúton is megköszönik a Mérnöki Kar támogatását.

Hivatkozások

- Murray, H. H. Kaolin Applications (5. Fejezet). In *Developments in Clay Science 2 Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*; Murray, H. H., Ed.; Elsevier Science, 2006; pp 85–110. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(06\)02005-8](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(06)02005-8)
- Guan, H.; Zhao, Y. 9 - Decontamination Application of Nanoclays. In *Micro and Nano Technologies*; Cavallaro, G., Fakhrollin, R., Pasbakhsh, P. B. T.-C. N., Eds.; Elsevier, 2020; pp 203–224. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816783-0.00009-8>
- Zsirka Balázs. Kaolinit-Csoportba Tartozó Agyagásványok Nanostruktúráinak Előállítás, Szerkezeti És Felületi Jellemzésük = Synthesis, Structural and Surface Characterization of Clay Nanostructures Belonging to the Kaolin Group Minerals., University of Pannonia, 2018. <https://doi.org/10.18136/PE.2017.669>
- Weiss, A. Eine Schichtenschlussverbindung von Kaolinit Mit Harnstoff. *Angew. Chemie* **1961**, *73*, 736–737. <https://doi.org/10.1002/ange.19610732205>
- Wada, K. Lattice Expansion of Kaolin Minerals by Treatment with Potassium Acetate. *Am. Mineral.* **1961**, *46*, 78–91.
- Weiss, A. A Secret of Chinese Porcelain Manufacture. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1963**, *2* (12), 697–703. <https://doi.org/10.1002/anie.196306971>
- Brack, A. Clay Minerals and the Origin of Life. In *Developments in Clay Science*; Faïza Bergaya, G. L., Ed.; 2013; pp 507–521. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00016-X>
- Frost, R. L.; Kristof, J.; Paroz, G. N.; Klopogge, J. T. Role of Water in the Intercalation of Kaolinite with Hydrazine. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *208* (1), 216–225. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5780>
- Horváth, E.; Kristóf, J.; Frost, R. L.; Rédey, Á.; Vágvolgyi, V.; Cseh, T. Hydrazine-Hydrate Intercalated Halloysite under Controlled-Rate Thermal Analysis Conditions. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2003**, *71* (3), 707–714. <https://doi.org/10.1023/A:1023301504396>
- Kristóf, J.; Frost, R. L.; Martens, W. N.; Horváth, E. Separation of Adsorbed and Intercalated Hydrazine in Hydrazine-Hydrate Intercalated Kaolinite by Controlled-Rate Thermal Analysis. *Langmuir* **2002**, *18* (4), 1244–1249. <https://doi.org/10.1021/la011179>
- Frost, R. L.; Thu Ha, T.; Kristof, J. FT-Raman Spectroscopy of the Lattice Region of Kaolinite and Its Intercalates. *Vib. Spectrosc.* **1997**, *13* (2), 175–186. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(96\)00049-5](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(96)00049-5)
- Frost, R. L.; Locos, O. B.; Kristof, J.; Klopogge, J. T. Infrared Spectroscopic Study of Potassium and Cesium Acetate-Intercalated Kaolinites. *Vib. Spectrosc.* **2001**, *26* (1), 33–42. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(01\)00108-4](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(01)00108-4)
- Zsirka, B.; Horváth, E.; Makó, É.; Kurdi, R.; Kristóf, J. Preparation and Characterization of Kaolinite Nanostructures: Reaction Pathways, Morphology and Structural Order. *Clay Miner.* **2015**, *50* (3), 329–340. <https://doi.org/10.1180/claymin.2015.050.3.06>
- Zsirka, B.; Horváth, E.; Szabó, P.; Juzsakova, T.; Szilágyi, R. K.; Fertig, D.; Makó, É.; Varga, T.; Kónya, Z.; Kukovecz, Á.; Kristóf, J. Thin-Walled Nanoscrolls by Multi-Step Intercalation from Tubular Halloysite-10 Å and Its Rearrangement upon Peroxide Treatment. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *399*. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.053>
- Zsirka, B.; Táborosi, A.; Szabó, P.; Szilágyi, R. K.; Horváth, E.; Juzsakova, T.; Fertig, D.; Kristóf, J. Surface Characterization of Mechanochemically Modified Exfoliated Halloysite Nanoscrolls. *Langmuir* **2017**, *33* (14), 3534–3547. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b04606>
- Táborosi, A.; Szilágyi, R. K.; Zsirka, B.; Fónagy, O.; Horváth, E.; Kristóf, J. Molecular Treatment of Nano-Kaolinite Generations. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (12). <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00877>
- Vágvolgyi, V.; Györfi, K.; Zsirka, B.; Horváth, E.; Kristóf, J. The Role of Thermal Analysis in the Development of High-Iron-Content Kaolinite-Based Photocatalysts. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2020**, *142* (1). <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09350-2>
- Zsirka, B.; Vágvolgyi, V.; Györfi, K.; Horváth, E.; Szilágyi, R. K.; Szabó-Bárdos, E.; Balogh, S.; Kristóf, J. Compositional, Structural, and Surface Characterization of Heat-Treated Halloysite Samples: Influence of Surface Treatment on Photochemical Activity. *Appl. Clay Sci.* **2021**, *212*, 106222. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106222>
- Györfi, K.; Vágvolgyi, V.; Zsirka, B.; Horváth, E.; Szilágyi, R. K.; Baán, K.; Balogh, S.; Kristóf, J. Kaolins of High Iron-Content as Photocatalysts: Challenges of Acidic Surface Modifications and Mechanistic Insights. *Appl. Clay Sci.* **2020**, *195*, 105722. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105722>
- Kibanova, D.; Trejo, M.; Destaillets, H.; Cervini-Silva, J. Photocatalytic Activity of Kaolinite. *Catal. Commun.* **2011**, *12* (8), 698–702. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.10.029>
- Szabó, P.; Zsirka, B.; Fertig, D.; Horváth, E.; Csizmadia, T.; Kristóf, J. Delaminated Kaolinites as Potential Photocatalysts: Tracking Degradation of Na-Benzene-sulfonate Test Compound Adsorbed on the Dry Surface of Kaolinite Nanostructures. *Catal. Today* **2017**, *287*. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.051>
- Vágvolgyi, V.; Györfi, K.; Zsirka, B.; Horváth, E.; Kristóf, J. The Role of Thermal Analysis in the Development of High-Iron-Content Kaolinite-Based Photocatalysts. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2020**, *142* (1), 289–299. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09350-2>

Synthesis of clay nanostructures and assessment of their photocatalytic activity

Clay minerals as cheap, abundant raw materials are widely used in various fields of industry due to their favourable physical and chemical properties. With the use of various surface modification techniques (e.g. mechanochemical activation, heat- and acid-treatment) their potential field of use can be significantly extended. There is an increasing interest in environmental remediation technologies to utilize efficient, cheap and environment-friendly catalysts, where natural clay minerals offer good alternatives as adsorbents, catalyst supports or co-catalysts. Kaolinite and its hydrated polymorph, halloysite are 1:1 type layered aluminosilicates. Their structure consists of a two-dimensional arrangement of an Al^{3+} -centered octahedral (O) and also a two-dimensional arrangement of a Si^{4+} -centered tetrahedral sheet. These double layers are held together by hydrogen bonds. The hydrogen-bonds can be broken up by e.g. short-chain fatty acids and the layers can be expanded. This process is called intercalation.

The most important findings of our fundamental research related to the structural characterization and surface modification of clay minerals are summarized in the present work. The structure elucidation of intercalation complexes with reagent molecules as potassium acetate, hydrazine, dimethyl sulfoxide and urea was carried out by the use of highly sophisticated instrumental techniques (HT-XRD, FTIR, FT-Raman, ^{27}Al NMR, TPD and thermal analysis). The structural models set up by us are accepted and widely used by clay scientists. Understanding the structure of the intercalation complexes enabled us to develop novel layer-expansion techniques (multi-step or cascade intercalation) to further expand the double layers to completely delaminate the minerals. With the use of new synthesis routes, exfoliated kaolinite and halloysite nanostructures with scroll-like morphology were obtained. The effects of mechanochemical activation (grinding), thermal- and acid treatments were investigated in order to modify surface properties and enhance reactivity via the introduction of various structural defect sites.

The most significant result of this research is the discovery of the photocatalytic activity of exfoliated kaolinite and halloysite and their surface-modified derivatives. The photochemical behaviour of nanokaolinite was investigated in the solid phase with the use

of Na-benzenesulfonate test compound with FTIR-ATR method upon irradiation with 254 and 365 nm UV light. The decomposition process was significantly faster after the deposition of Ag nanoparticles onto the mineral surface. Independently of the type of the starting mineral and the experimental conditions, the decomposition products were Na_2SO_4 , H_2O and CO_2 .

It was observed that defect sites induced by thermal- or acid treatment can significantly increase catalytic activity. As identified by ^{27}Al NMR spectroscopy, V- and IV-fold Al-coordination (leading to coordinatively unsaturated active sites) is responsible for the increased catalytic activity. As to the acid-treated nanoclays, Brønsted acid sites as well as basic centers were identified by TPD measurements (using NH_3 and CO_2 test gases). In addition, Lewis acid sites were identified as well by inverse gas chromatography.

The catalytic activity of the acid-treated nanoclays was investigated in the solution phase using oxalic acid test compound. It was found that in addition to the type of the reaction surface and the nature of the (e.g. iron-bearing) mineral contaminants, the number of defect sites and the Brønsted and Lewis acid centers can significantly influence the photochemical activity.

Since the physico-chemical background of the photochemical activity of clay minerals is unclear, the data published on the decomposition of various organic contaminants in water are based on empirical observations. Several authors suggest that the photochemical activity is due to a mechanism similar to that of semiconductor type catalysts (e.g. TiO_2), through the formation of electron-hole pairs, but the coumarin tests do not support this supposition. The amount of reactive $\bullet\text{OH}$ radicals for oxalic acid decomposition was extremely low, unsuitable for the complete mineralization of the test compound. In our approach the close to 100 % decomposition rate can be explained by the formation of a photosensitive oxalate complex with the IV-coordinated Al-sites.

For the efficient use of clay-based photocatalysts further research and an in-depth understanding of the photochemical mechanism (and its correlation to the surface properties) is required.

A membránfejlesztés jelentősége bioelektrokémiai rendszerekben – rövid áttekintés

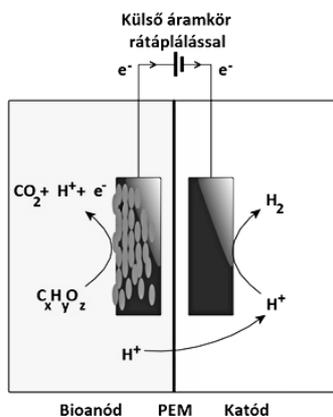
KOÓK László, BAKONYI Péter, NEMESTÓTHY Nándor és BÉLAFINÉ BAKÓ Katalin*

Pannon Egyetem, Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai Kutatócsoport, 8200 Veszprém, Egyetem u. 10.

1. Bevezetés

A bioelektrokémiai rendszerek (BER) olyan berendezések, melyekben mikrobák elektrokémiai aktivitását használjuk fel kémiai energia – elektromos energia konverzióhoz¹. Noha a jelenség leírására már 1911-ben sor került², a technológia intenzív kutatása csak a 2000-es évek elején vette kezdetét Bruce E. Logan munkássága nyomán. Az első koncepciók a BER szerepét ún. mikrobiális üzemanyagcellák (microbial fuel cells, MFC) formájában vizionálták, mely a szennyvíztisztítás során az abban található szerves anyagok biológiai lebontásával elektromos áram termelésére alkalmas, s amit hazánkban először kutatócsoportunk mutatott be³. Ugyanakkor a technológia határai a közvetlen elektromos energiatermelésen túl rövidesen kiterjedtek egyéb alkalmazásokra is, melyek fő szempontja valamilyen hasznos katódos termék előállítása.

Ilyen technológiai újítás az ún. mikrobiális elektrolízis cella (MEC)⁴. E rendszerek két elektródtérből, elektrolit oldatokból és a bennük található anódból és katódból állnak, melyek egy membránnal vannak elválasztva egymástól. Mind az anód-, mind pedig a katódtérben anaerob körülmények uralkodnak, az előbbiben a biológiai szervesanyag-oxidáció zajlik, míg az utóbbiban abiotikus elektrokémiai úton H₂ leválasztás az anódtér felől érkező protonok és elektronok felhasználásával. A protonok transzportját egy permszelektív, jellemzően ion- vagy protoncserélő membrán (PEM) biztosítja, míg az elektronok egy külső áramkörtől keresztül jutnak a katódhoz (1. ábra).



1. Ábra. Mikrobiális elektrolízis cella sémája

E külső áramkörben MEC esetén segéd feszültség ráadása történik, mely a víz elektrolízisével történő H₂ előállításához alkalmazottnál (1,23 V) jóval alacsonyabb érték: elméletileg 0,11 V, a gyakorlatban pedig 0,5-0,6 V közt adódik⁴. Így a MEC megújuló szubsztrátok és mérsékelt segédenergia felhasználásával képes hidrogén gáz előállítására, mely a későbbiekben nemcsak platform molekulaként, hanem elektromos energia termelésére üzemanyagcellákban is felhasználható, megvalósítva egyfajta bioakkumulátor koncepciót. A H₂ mindemellett nagy tisztasággal előállítható, így kiküszöbölhető a vízelektrolízises hidrogén leválasztás során keletkező O₂ jelenléte, valamint a fermentációs úton termelt H₂-tartalmú, CO₂-ban is dús gázelegy sok esetben igen költséges tisztítása.

A MEC rendszerek hatékonyságának növelése azonban kulsckérdés a technológia elterjedésének tekintetében. Az egyik legfontosabb hatékonyságot limitáló tényező az elektródtérrel elválasztó membrán, illetve az azon keresztül végbemenő transzportfolyamatok. Az alkalmazott elektrolitok összetétele és a membránok nem tökéletes permszelektivitása okán nem-ideális iontranszfer lép fel, mely során (kation- vagy protonszelektív membránok esetében) protonok helyett főként egyéb kationok transzportjával megy végbe a töltéskiegyenlítés, így a képződő protonok az anóltban akkumulálódnak⁵. A katódon továbbá a H₂ képződése mellett OH⁻ ionok is keletkeznek. Ennek eredményeképpen az elektrolit oldatok közti – sokszor igen jelentős – pH-eltolódás lép fel, mely túlfeszültségeket okozva csökkenti az elérhető cellahatékonyságot. Éppen ezért e terület kutatása és új, jobb hatékonyságot biztosító membránok fejlesztése kiemelten fontos feladat, az itt elért eredményeinket tekintjük át röviden ebben az összeállításban.

2. Alternatív ioncserélő membránok használata

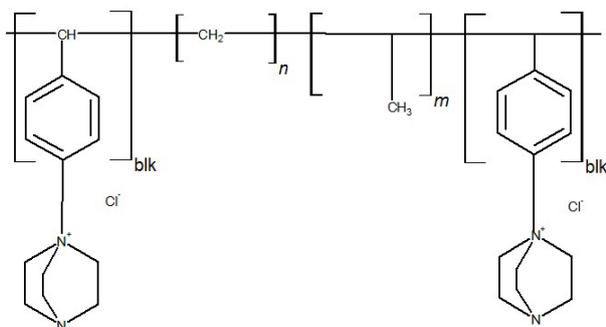
2.1. Anioncserélő membránok

Az anioncserélő membránok (AEM) alkalmazási lehetősége MEC-ben azon alapszik, hogy a klasszikusan alkalmazott anolit összetételből fakadó, iontranszporttal összefüggő termodinamikai veszteségek mérsékelhetők, amennyiben a töltéskiegyenlítés kationok helyett anionok transzportjával valósul meg⁵. Az alapp probléma onnan ered, hogy az anóltban a protonok koncentrációja általában 4-5 nagyságrend-

* Tel.: +36 88 624 726; e-mail: bako@almos.uni-pannon.hu

del alacsonyabb, mint az egyéb pozitív ionok koncentrációja (elsősorban K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), melynek következtében a töltéskiegyenlítés a cella működésének jelentős hányadában e kationok által lesz energetikailag preferált. Így az anolítban – különösen az anód környezetében – számolni kell a protonok felhalmozódásával, mely az elektród lokális pH-jának csökkenésével, egy adott pH alatt pedig az elektrokémiailag aktív mikroba inhibíciójával jár⁶. Az elektrolitok általános összetétele továbbá jellemzően úgy alakítja a kialakuló anód- és katódoldali Donnan-potenciálokat, hogy az eredő membránpotenciál negatív lesz, mely alapján energetikailag negatív töltések transzportja a kedvezőbb⁷. Éppen ezért az anioncserélő membránok elvi szinten hatékonyabbak lehetnek MEC-ben való felhasználásra. További előnyük, hogy a katolítban jelentős mennyiségben keletkező OH^- ionok transzportja révén az eredő pH-eltolódás – és az ezzel járó veszteség – kompenzálható⁸. Másfelől az AEM használata hátrányos lehet a jelentősebb membránon keresztüli szubsztrát-veszteség (jellemzően szerves savak) és a biológiai eltömődésre való nagyobb érzékenység miatt.

Korábbi kutatásokban több kereskedelmi forgalomban is kapható AEM-t tesztelték (pl. Fumasep FAA, AMI-7001), ugyanakkor ezek ára jelenleg még túl magas a gazdaságos MEC kialakításhoz. A Cseh Tudományos Akadémia, a Montpellier-i Egyetem és a Mexikói Autonóm Nemzeti Egyetem munkatársaival közösen elsőként mutattuk be BER-ben alkalmazott alternatív AEM, a PSEBS DBC (polisztirol-blokk-poli(etilén-butilén)-blokk polisztirol 1,4-diaza-biciklo-[2.2.2]-oktán) blokk kopolimer membránt (2. ábra)^{9,10}.

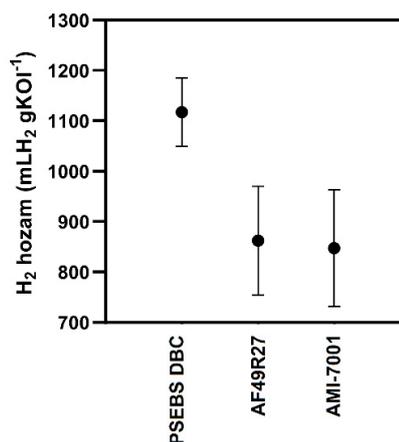


2. Ábra. PSEBS DBC anioncserélő membrán szerkezeti képlete

E membrán várhatóan nagy tételben is olcsón előállítható, továbbá rendkívül jó kémiai és mechanikus stabilitással jellemezhető. Korábbi kutatásainkból az is kiderült továbbá, hogy elektromos energia termelésére MÜC rendszerekben felhasználva is jó hatékonyságot biztosít, mivel a PSEBS DBC-t tartalmazó cellák mutatták a legnagyobb energia kihozatalt és a legalacsonyabb belső ellenállást⁹. Az is kimutatható volt továbbá, hogy a protonszelektív membránhoz képest (Nafion 115) hosszabb távú működés során (39 nap) stabilabb funkcionális stabilitás érhető el a PSEBS DBC használatával¹¹.

A MEC-ben való tesztelés során a PSEBS DBC AEM mellett egy a cseh Mega vállalat által fejlesztett AF49R27 jelzésű, szintén kísérleti membrán, illetve a kereskedelmi forgalomban is kapható AMI-7001, mint referencia anyag került felhasználásra¹⁰.

A hidrogén hozamokat tekintve acetát szubsztrát mellett a PSEBS DBC membrán használata eredményezte a legnagyobb értékeket (3. ábra).



3. Ábra. H₂ hozamok különböző membránokkal üzemelő MEC rendszerekben

Ezzel egyidőben a töltéskinyerési hatékonyság (a szubsztrátról kinyerhető töltések elektromos áramként kinyerhető hányada) is a PSEBS DBC esetében alakult legkedvezőbb (85 ± 6 %) az AF49R27 és AMI-7001 membránokhoz képest (63 ± 3 % és 69 ± 10 %). Arra a kérdésre pedig, hogy ezen elektronok mekkora hányada vesz részt a H₂ leválasztási lépésben, a katódos hidrogén kihozatal (r_{kat}) értékei adnak választ. Ez a változó legfőképpen a katód anyagától és az aktuális áramsűrűségektől függ, ugyanakkor a membránon keresztül folyó anyagtranszport tulajdonságai is hatással lehetnek rá. Mind acetát, mind pedig összetettebb VFA keverék (acetát/butirát/propionát) használata mellett vizsgálva r_{kat} értékeit kiderült, hogy a membrán típusától függetlenül 88-98 %-os r_{kat} érhető el, mely a katódos hidrogén leválasztási reakció nagy szelektivitását jelzi. Ezt a következtetést erősítette meg az is, hogy a katód oldalról gyűjtött gázelegy > 95 % hidrogént tartalmazott minden esetben¹⁰.

Korábbi tapasztalatok a PSEBS DBC membránnal MFC-ban azt mutatták, hogy ezen AEM használatával a Nafion-hoz képest jóval nagyobb áramsűrűségek érhetőek el, melynek hátterében az áll, hogy a katódos veszteségek alacsonyabbak voltak a kedvezőbb anyagtranszport folyamatok okán^{9,11}. Mindemellett az anódfelületen kialakult biofilm mikrobiális összetételét a membrán típusa nem befolyásolta, ugyanakkor a bennük található mikroba elektrokémiai aktivitására az AEM használata jelentős pozitív hatással volt, feltételezhetően a csekélyebb anódos H⁺-akkumuláció következtében^{9,11}. MEC rendszerekben való vizsgálat esetében igen hasonló eredmények adódtak. Egyrészt membránt-

ípustól függetlenül az anódok felületén jelentős *Geobacter* elektrokémiai aktív mikroba nemzetség abundancia volt megfigyelhető (84-94 %), másrészt pedig a hidrogén leválás

a PSEBS DBC AEM és az AF49R27 membránok használatával ment végbe a legalacsonyabb katódos veszteségek mellett, ahogy az 1. táblázatban megfigyelhető¹⁰.

	AMI-7001	AF49R27	PSEBS DBC
Átlagos maximális MEC áramsűrűség (A m ⁻²)	7,51 ± 1,3	7,14 ± 2,3	7,05 ± 0,5
Anódfelületi <i>Geobacter</i> abundancia (%)	84	92	94
pH-eltolódásból adódó túlfeszültség (mV)	415 ± 12	397 ± 12	373 ± 11
Ionösszetételből adódó túlfeszültség (mV)	27 ± 3,3	36 ± 3,5	23,7 ± 1,5
Katódpotenciál (mV vs. Ag/AgCl)	-1291 ± 56	-934 ± 73	-834 ± 31

1. Táblázat. Különböző anioncserélő membránokkal üzemelő MEC főbb paraméterei¹⁰

Az alacsonyabb pH-eltolódás következtében a PSEBS DBC biztosította a kapcsolódó túlfeszültségek minimalizálását a többi membránhoz képest, míg annak értéke a kereskedelmi forgalomban is kapható AMI-7001 membránnal volt a legmagasabb (~415 mV). Ennek alapján az AF49R27 kísérleti AEM mintegy 4,3 %-al, míg a PSEBS DBC membrán ~10 %-al alacsonyabb pH-veszteségeket mutatott az AMI-7001-hez képest. Mindemellett az elektrolitoknak a cellaműködés során bekövetkező összetétel-változásaiából származó veszteségek is a PSEBS DBC membrán használatával mellett voltak a legalacsonyabbak. Továbbá megállapítható volt az is, hogy a hosszabb távú használat során (60 nap) a kísérleti membránok főbb anyagi tulajdonságainak – vastagság, ioncsere kapacitás és ionvezető képesség – értékei maximum ~10 %-os határon belül változtak, ami jól mutatja a fejlesztett membránok jó funkcionális stabilitását¹⁰.

2.2. Kationcserélő membránok

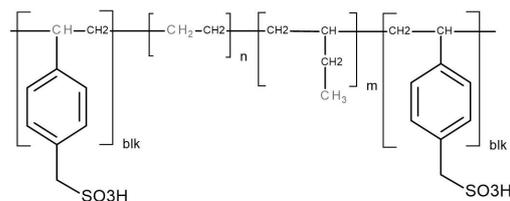
Noha az anioncserélő membránokról megmutatható, hogy energetikai előnnyel jár a használatuk BER-ben, azonban a kationcserélő membránok (CEM) kutatása is kiemelten fontos feladat. Kiemelt előnyei között szerepel a csekélyebb hajlam a biológiai eltömődésre, valamint a kisebb mértékű átérésztés a szerves savakra (szubsztrát).

A BER-ek alapsémájában legtöbbször szereplő PEM feladata a protonok átadása lenne, ugyanakkor a kis H⁺ koncentráció miatt a működési idő döntő hányadában kationok transzportjával fog megvalósulni a töltéskiegyenlítődség (addig, amíg a katód oldalon a kationok koncentrációja olyan magas nem lesz, hogy a protonok szelektív transzportja válik energetikailag preferálttá)⁷. A probléma az, hogy a PEM így szuboptimális környezetbe kerül, s a funkciós csoportjait zömében kationok foglalják el (Nafion-nal üzemelő MÜC esetében pl. 99,99 %-ban)⁸. A nagy protonszelektivitás miatt azonban ez a fajta működés lassú anyagtranszportot vezet, mely egyértelműen a hatásfok csökkenésével jár.

A kationcserélő membránok használatával ugyanakkor – ha nem is kerülhető el a fellépő pH-eltolódás, de – kedvezően befolyásolható az iontranszport kinetikája, amivel a vesz-

teségek is moderálhatók. Számos új membrán anyag vizsgálata ugyanakkor eddig nem mutatott áttörő eredményt e tekintetben¹². A hatékony CEM anyagok fejlesztésének fontosságára utal az a koncepció is, mely szerint a BER technológia legnagyobb potenciálja az alkalmazások diverzifikálásában rejlik. A sokrétű alkalmazási területeket tekintve pedig számos esetben elengedhetetlen a CEM használata, pl. sótalanító cellák esetében vagy komponens-visszanyerés céljára. Utóbbi vonatkozásban kiemelten kutatott a vizeletből való ammónia-visszanyerés kérdése, melyhez szintén CEM szükséges⁷.

A Cseh Tudományos Akadémia munkatársa, Jan Žitka úttörő fejlesztése nyomán kutatócsoportunk mutatta be elsőként egy kifejezetten ígéretes CEM anyag, a szulfometilált polisztirol-blokk-poli(etilén-butilén)-blokk polisztirol blokk kopolimer (PSEBS SU, 4. ábra) membrán BER-ben való ideális alkalmazhatóságát Nafion PEM kiváltására¹³.



4. Ábra. PSEBS SU kationcserélő membrán szerkezeti képlete

A PSEBS SU CEM egy magas ioncsere kapacitással, jó ionvezető képességgel és kitűnő kémiai stabilitással rendelkező polimer. Kutatásaink során megmutattuk, hogy ionvezető tulajdonságai még hosszabb, BER-ben való használat után is nemcsak visszanyerhetők, de a Nafion membránokénál jóval kedvezőbbek¹⁴. További előnyt jelent az alkalmazás során, hogy az elektrolit koncentráció csökkenésével a Nafionéhoz képest kisebb mértékben csökken az ionvezető-képessége. Ez a tulajdonság kifejezetten előnyös szintre emeli a PSEBS SU-t az alternatív membrán anyagok között, mivel az egyes BER technológiák jellemzően alacsony elektrolit koncentrációk mellett üzemelnek.

Érdekes megfigyelés, hogy MFC rendszerekben a Nafion-hoz képest a PSEBS SU membrán gyakorlatilag azonos maximális áramsűrűségeket (270–550 mA m⁻²) és töltés-kinyerési hatékonyságot (19–28 %) biztosít, ugyanakkor a szakaszos működésben az egyes áramtermelő ciklusok ki-

netikája jóval gyorsabb PSEBS SU esetében. Ennek magyarázata abban rejlik, hogy a PSEBS SU nagyobb vízfelvétele és kisebb permszelektivitása miatt a nem-ideális víz- és iontranszfer nagyobb sebességgel tud végbemenni a membránon keresztül, mint Nafion esetében¹⁴.

	Fumasep FBM	CF22R14	PSEBS SU
Átlagos maximális MEC áramsűrűség (A m ⁻²)	7,53 ± 0,7	7,25 ± 1,1	7,80 ± 1,2
H ₂ hozam (mL H ₂ g _{KOI} ⁻¹)	988 ± 85	870 ± 33	995 ± 97
Katódos H ₂ kihozatal (%)	70 ± 5	63 ± 3	69 ± 4
Katódpotenciál (mV vs. SHE)	-2095 ± 29	-1184 ± 29	-946 ± 58

2. Táblázat. Különböző kationcserélő membránokkal üzemelő MEC főbb paramétere¹³

A PSEBS SU membrán MEC rendszerekben való alkalmazhatósága és kedvező hatékonysága szintén egyértelműen megmutatkozott a kétkamrás cellában megvalósított mérések során¹³. Kereskedelmi forgalomban kapható bipoláris (Fumasep FBM) és kísérleti kationcserélő (CF22R14, Mega) membránokkal összehasonlítva a legmagasabb áramtermelés PSEBS SU membránnal volt elérhető, továbbá jelentős H₂ hozam, illetve katódos H₂ kihozatal adódott (2. táblázat)¹³. Csakúgy, mint a PSEBS DBC anioncserélő membrán tesztelése során, ez esetben is a legalacsonyabb katódos veszteségek a PSEBS SU használatával léptel fel. Ebből arra következtethetünk, hogy a PSEBS polimer gerinc előnyösen használható funkcionálisan stabil és hatékony AEM és CEM kialakítására.

3. Perspektívák és összefoglalás

A BER fejlesztése napjaink feladata. Alkalmazásukkal nemcsak a hulladékkezelés egy hatékony alternatívája kínálható, hanem segítségükkel a megújuló alapú energia-termelés, valamint hasznos termékek (például hidrogén) előállítás is megvalósítható. E rendszerek számos aspektusa közül a reaktorkamrákat elválasztó membránok és az azokon keresztül végbemenő transzportfolyamatok kulcsszerepet játszanak a hatékonyság szempontjából. A jelenleg használt membránok ára és (helyenként) alkalmatlansága egyértelműen jelzi az új, alternatív, funkcionálisan hatékony és stabil membrán anyagok kifejlesztésének szükségességét. A jelen munkában bemutatott új membrán típusok anyagi tulajdonságainál fogva alkalmasak a BER hatékonyságának növelésére. A kedvező eredmények mellett a továbbiakban fontos szerepet fog játszani az új membránok biológiával való kompatibilitása, illetve biológiai és kémiai eltömődésre való hajlama¹⁵. Mindemellett az egyéb, klaszikus ioncserélő anyagoktól eltérő membrán típusok fejlesztése és tesztelése is biztató tendenciát mutat, ilyenek például az ionos folyadékokkal, mint kiváló vezető iontranszfer közeggel készült szeparátorok. Továbbá a hatékony membránfejlesztés érdekében várhatóan időszerű feladat lesz a mérés-technikai és reaktortechnikai standardizáció is

a BER területével foglalkozó kutatók számára, mely a trendek egyértelmű felismeréséhez és figyelmet érdemlő kutatási irányok, eredmények azonosításához elengedhetetlen.

Köszönetnyilvánítás

A cikkben bemutatott kutatás az NKFIH-872 számú projekt támogatásával valósult meg. A munka az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-21-4 kódszámú Új Nemzeti Kiváltság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.

Hivatkozások

1. Logan, B. E. *Nat. Rev. Microbiol.* **2009**, *7*, 375–381. <https://doi.org/10.1038/nrmicro2113>
2. Potter, M. C. *Proc. R. Soc. B: Biol. Sci.* **1911**, *84*, 260–276. <https://doi.org/10.1098/rspb.1911.0073>
3. Bélafiné Bakó K., Vajda B.: Mikrobiális üzemanyagcellák, *Magyar Kémikusok Lapja* **2010**, *65*, 151–153.
4. Logan, B. E.; Call, D.; Cheng, S.; Hamelers, H. V. M.; Sleutels, T. H. J. A.; Jeremiasse, A. W.; Rozendal, R. A. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (23), 8630–8640. <https://doi.org/10.1021/es801553z>
5. Olliot, M.; Galier, S.; Roux de Balman, H.; Bergel, A. *Appl. Energy* **2016**, *183*, 1682–1704. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.09.043>
6. Torres, C. I.; Kato Marcus, A.; Rittmann, B. E. *Biotechnol. Bioeng.* **2008**, *100*, 872–881. <https://doi.org/10.1002/bit.21821>
7. Sleutels, T. H. J. A.; ter Heijne, A.; Kuntke, P.; Buisman, C. J. N.; Hamelers, H. V. M. *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 3462–3470. <https://doi.org/10.1002/slct.201700064>
8. Rozendal, R. A.; Hamelers, H. V. M.; Buisman, C. J. N. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 5206–5211. <https://doi.org/10.1021/es060387r>
9. Koók, L.; Quémener, E. D. Le; Bakonyi, P.; Zitka, J.; Trably, E.; Tóth, G.; Pavlovec, L.; Pientka, Z.; Bernet, N.; Bélafiné-Bakó, K.; Nemestóthy, N. *Bioresour. Technol.* **2019**, *278*, 279–286. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.097>

10. Cardeña, R.; Žitka, J.; Koók, L.; Bakonyi, P.; Pavlovec, L.; Otmar, M.; Nemestóthy, N.; Buitrón, G. *Bioelectrochemistry* **2020**, *133*, 107479.
<https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2020.107479>
11. Koók, L.; Žitka, J.; Bakonyi, P.; Takács, P.; Pavlovec, L.; Otmar, M.; Kurdi, R.; Bélafi-Bakó, K.; Nemestóthy, N. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *237*, 116478.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116478>
12. Koók, L.; Dörgö, G.; Bakonyi, P.; Rózsenszki, T.; Nemestóthy, N.; Bélafi-Bakó, K.; Abonyi, J. *J. Power Sources* **2020**, *478*, 229014.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229014>
13. Cardeña, R.; Koók, L.; Žitka, J.; Bakonyi, P.; Galajdová, B.; Otmar, M.; Nemestóthy, N.; Buitrón, G. *Bioresour. Technol.* **2021**, *319*, 124182.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124182>
14. Koók, L.; Žitka, J.; Szakács, S.; Rózsenszki, T.; Otmar, M.; Nemestóthy, N.; Bélafi-Bakó, K.; Bakonyi, P. *Bioresour. Technol.* **2021**, *333*, 125153.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125153>
15. Koók, L.; Bakonyi, P.; Harnisch, F.; Kretschmar, J.; Chae, K. J.; Zhen, G.; Kumar, G.; Rózsenszki, T.; Tóth, G.; Nemestóthy, N.; Bélafi-Bakó, K. *Bioresour. Technol.* **2019**, *279*, 327–338.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.001>

The importance of membrane development in bioelectrochemical systems – mini review

In the last two decades, researchers made a great effort to initiate the development of new and efficient bioelectrochemical platforms, including microbial fuel cell (MFC), microbial electrolysis cells (MEC), microbial desalination (MDC) and bioelectrosynthesis cells (BESC). The technologies can be used not only for the purpose of waste degradation and utilization, but provide subsequent bioelectricity production, as well as the possibility to produce reduced, value-added components at the related electrode reactions. In this paper a short description is given on our results obtained recently in this area.

Although the inherent potential of these technologies are promising, still a series of issues must be solved in order to create systems with high efficiency and reasonable cost. Besides the often used precious metal catalysts used for the electrode reactions (such as Pt for oxygen reduction), one of the main barrier against the economical construction of bioelectrochemical systems (BES) is the use of proton exchange membranes (PEM), based on the analogy adopted from the field of polymer electrolyte membrane fuel cells. As it was shown already, these materials – such as Nafion – are not necessarily able to ensure efficient operation under the specific conditions of a BES (low electrolyte concentration, initial pH values close to neutral, separation of aerobic and anaerobic compartments, present biological factors, etc.).

The general composition of a BES anolyte consists of a quite low concentration of protons compared to various cations (such as Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺), the difference may be up to 4-5 orders of magnitude. Nevertheless, most of the theoretical schemes representing BES assume a proton transfer through the membrane separating the electrode chambers, though which the electroneutralization takes places. In contrary, real applications do not follow such scheme in most of the BES's operational period at the described concentration ratios. Instead, the cations present in higher concentration will carry the positive charge flux through the membrane, while the electrons are being transported from the anode to the cathode through an external electric circuit. This phenomenon leads to the accumulation of protons near the anode, inhibiting the electrochemically active bacteria due to pH decrease, and at the same time, the non-ideal ion transfer causes severe mass transport-related losses in the BES. Moreover, in MFC and MEC operations, OH⁻ is produced at the cathode surface, which, in absence of driving force carrying away, initiates a significant increase of the catholyte pH. As a result, a so-called pH splitting arises between the electrolytes, which further enhances the voltage losses, limiting the BES efficiency.

Therefore, the need for new solutions to overcome the membrane-related issues is emphasized. Although a wide range of new materials (cation and anion exchange membranes, ceramics, porous materials, ionic liquids, etc.) appeared in the recent research

works, a thorough analysis of the “big picture” reveals no significant progress in terms of increasing BES efficiency. In the present work, the results and achievements of introducing new alternative membrane materials for BES applications with enhanced efficiency are summarized and presented.

One possible approach to overcome the PEM-related ion transport disadvantages is the straightforward application of anion exchange membranes (AEM) as separator. The use of AEMs is thermodynamically supported due to the energetic increment of passing negative ions through the membrane having negative potential (the case in general). However, the possible leakage of substrate molecules (usually short-chain organic acids) through the AEM may be an issue, and during the development of new AEMs it should be taken into account. In an international collaboration, our institute presented for the first time the use of the 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane - functionalized polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene AEM (PSEBS DBC) as a promising developmental membrane material for BES applications. It was demonstrated that the PSEBS DBC membrane could significantly contribute to the enhancement of BES efficiency by moderating the occurring losses and providing a more beneficial ionic distribution in the system. Moreover, the stability of the membrane in terms of ion exchange capacity, conductivity and water uptake was comparable to commercial and other developmental membrane materials as reference.

Although the transfer of cations, as it was presented, may have a negative effect on the BES performance, the development of CEMs is still an important research area. Some applications, such as component-recovery and desalination technologies require the use of CEMs. The use of the new sulfomethylated polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene (PSEBS SU) CEM in BES was first presented by our research group. This CEM possesses highly beneficial traits, including high ion exchange capacity, good ionic conductivity even at low electrolyte concentrations, as well as excellent mechanical and chemical stability. As it turned out, these properties could be utilized in BES operations, and the systems operated with PSEBS SU showed moderated voltage losses due to enhanced non-ideal water- and ion transfer kinetics. Moreover, the long-term use of the membrane revealed sufficient functional stability, and most of the pristine membrane characteristics could be re-gained after a chemical re-activation of the used membranes.

Overall, the AEMs and CEMs presented seem to suit better to the environment of a BES compared to the commonly used PEMs thanks to their beneficial intrinsic material properties. To further exploit their potential, future works should focus on bio-compatibility and biofouling characteristics, as well as the diversification of the applications utilizing the new alternative membranes.

Variációk négy donoratomra (P, N, S, O): a ligandum szerkezetének finomhangolása nagy hatékonyságú katalizátorok előállítására

CSÁSZÁR Zsófia,^a MAJOR Máté Miklós,^a BAKOS József^a és FARKAS Gergely^{a*}

^aPannon Egyetem, Szerves Kémiai Szintézis és Katalízis Kutatócsoport, Egyetem u. 10., 8200 Veszprém, Magyarország

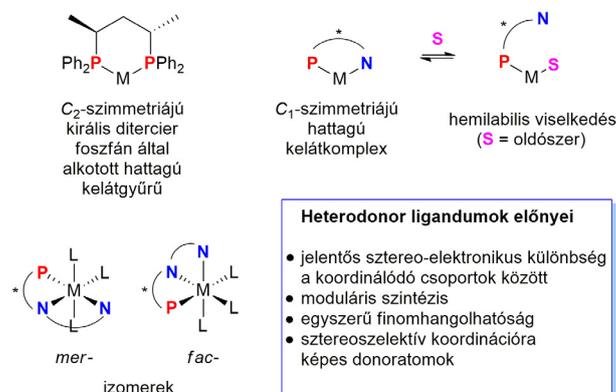
1. Bevezetés

A Pannon Egyetem Mérnöki Karának Szerves Kémia Intézeti Tanszékén az aszimmetrikus katalitikus folyamatokkal foglalkozó kutatások hosszú múltra tekintenek vissza.^{1,2} E kutatások fókuszában elsősorban az átmenetifém-katalizált enantioszelektív szintézisek állnak. A királis ligandummal módosított átmenetifém-komplexek alkalmazásával nagy hozzáadott értékű, biológiailag aktív molekulák királis építőelemeinek hatékony szintézisére van lehetőség, mind homogén, mind heterogén katalitikus körülmények között. A ligandum szerkezeti finomhangolásával, a katalizátorok szerkezet-aktivitás/enantioszelektivitás összefüggéseinek felismerésével, valamint hatékony szintetikus stratégiák tervezésével sikeresen dolgoztunk ki nagy optikai hozamot biztosító katalitikus eljárásokat. A jelen összefoglalóban a királis heterodonor ligandumokkal elért eredményeinket mutatjuk be.

Az átmenetifém-katalizált aszimmetrikus szintézisek fejlődésének első mérföldköveként említhető egyfogú királis foszfánokat a C_2 -szimmetriával rendelkező, kétfogú ligandumok, leggyakrabban királis ditércier foszfánok váltották fel (1. Ábra).³ E vegyületek segítségével, a kelátképződés révén, csökkenthető a katalitikus ciklusban megjelenő sztereoizomerek és a kompetitív reakcióutak száma, ugyanakkor a ciklus egyes lépései könnyen tanulmányozhatóvá váltak. A ligandum C_2 -szimmetriája ellenére a katalitikus reakcióban keletkező intermedierek nem feltétlenül szimmetrikusak, így a ligandum deszimmetrizálása kedvezhet az egyik vagy másik szerkezet képződésének, ami jelentősen növelheti a reakció optikai hozamát és sebességét. A kétfogú ligandumok sztérikus és elektronikus deszimmetrizálásának egyik elterjedt módszere különböző donoratomok alkalmazása.^{4,5} A módszer emellett kiváló lehetőséget nyújt a két koordinációs egység egymástól független módosítására és sztereo-elektronikus finomhangolására. Gyakran alkalmazott stratégia a jelentős elektronikus különbséggel rendelkező, kemény-lágy donoratom-pár alkalmazása (1. Ábra). A P,N ligandumok esetében például a lágy, π -akceptor és σ -donor sajátságokkal rendelkező foszforatom képes az átmenetifémet alacsony oxidációs állapotban stabilizálni, míg a kemény, σ -donor jellegű nit-

rogén növeli annak reaktivitását oxidatív addíciós reakciókban.⁶ Emellett jelentős különbség mutatkozhat a két donoratom *transz*-hatása és -befolyása között, ami a katalitikus reakcióban elérhető regioselektivitást egyértelműen növeli. A P,N donoratom-pár példáját használva, a lágy, π -akceptor foszforatomhoz képest *transz*-pozícióban lévő atom jobb távozócsoport, mint a kemény nitrogénhez képest *transz*-helyzetben elhelyezkedő atom.

Az eltérő sztérikus és elektronikus tulajdonságú donoratomokkal rendelkező ligandumok ugyancsak gyakori jellemzője a *hemilabilis* viselkedés.⁷ Ekkor a donoratomok jelentősen különböző koordinációs sajátságainak köszönhetően a képződött kelátgyűrű felnyílik (1. Ábra). A szelektív dekoordináció mellett azonban fontos kritérium a folyamat reverzibilis jellege: a gyűrű felnyílásával egyidejűleg lejátszódó rekoordináció. Mindez azt hivatott hangsúlyozni, hogy a *hemilabilis* ligandumokkal rendelkező komplexek esetében a gyűrűs és nyitott formák közötti energiakülönbség viszonylag kicsi. A folyamat katalitikus szempontból rendkívüli jelentőségű, hiszen míg a gyűrűs formában mindkét donoratom hatással lehet az átmenetifém reaktivására (pl. oxidatív addíciós reakcióban az elektronsűrűség növelésén keresztül), addig a gyűrűnyitással képződő, koordinatíve telítetlen fémhez könnyen új reaktánsok (pl. szintén kemény donoratommal rendelkező oldószermolekulák) koordinálódhatnak.



1. Ábra. Királis, kétfogú homo- és heterodonor, valamint háromfogú ligandumokkal képzett komplexek

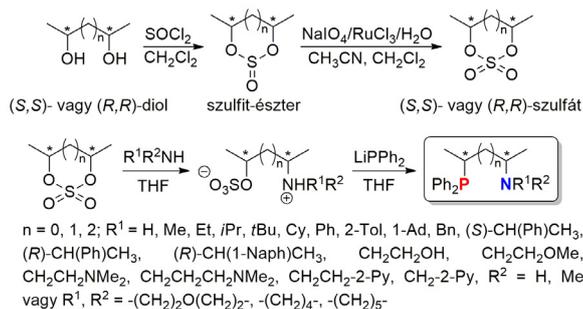
* Tel.: +36 88 624 355; e-mail: gerifarkas@almos.uni-pannon.hu.

A *hemilabilis* viselkedés természetesen nem csak a kétfogú ligandumok sajátja. Három (vagy annál több) koordinációra képes donortommal bíró rendszerek is rendelkezhetnek ezzel a tulajdonsággal. Érdekes azonban, hogy a háromfogú ligandumok katalitikus alkalmazása csak az elmúlt két évtized során terjedt el jelentősen, jóllehet e vegyületsalád számos előnyös katalitikus tulajdonsággal rendelkezik.^{8,9} Komplexeik stabilitása igen nagy kétfogú analógjaikhoz képest, a donortomjaik többféleképpen kombinálhatók, így az elektronikus tulajdonságaik rendkívül széles spektrumon hangolhatók. A három koordinálódó csoport révén a szubsztitúum és a katalizátor között fellépő szterikus kölcsönhatások is felerősödhetnek. Természetesen a lehetséges koordinációs módok száma is nagyobb (pl. *fac*, *mer*-izoméria megjelenése oktaédes komplexekben) az egyszerű kétfogú ligandumok esetéhez képest. A harmadik donortom mellett képes megakadályozni bizonyos inaktív intermedierek keletkezését is.¹⁰

A fenti elméleti megfontolások alapján két- és háromfogú alkán-diil-vázzal rendelkező heterodonor ligandumok szintézisére alkalmas eljárást dolgoztunk ki, valamint tanulmányoztuk e vegyületek koordinációs kémiai és katalitikus sajátosságait. Célunk nagy aktivitású és szelektivitású katalitikus rendszerek kidolgozása volt.

2. Két- és háromfogú királis heterodonor ligandumok szintézise

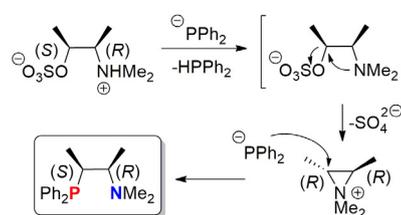
A ligandumok szintézisével kapcsolatos lényeges követelmény, hogy a vegyületek könnyen hozzáférhető kiindulási anyagokból, lehetőleg moduláris eljárás segítségével, egyszerűen előállíthatóak legyenek. E feltételek mindegyikének eleget tesz a kutatócsoportunkban kidolgozott, ciklikus szulfátok gyűrűnyitásával megvalósítható eljárás (2. Ábra).¹¹ A királis gyűrűs szulfát-észterek mindössze két lépésben előállíthatók a kereskedelemben elérhető optikailag tiszta diolokból. A szulfátot azután a megfelelő nukleofil reaktánsal (primer vagy szekunder aminnal) reagáltatva egy ikerionos szerkezetű szulfatált amin állítható elő. P,N vagy P,N,X (X = O vagy N) ligandumok szintézise során a következő lépésben lítium-difenil-foszfid hatására keletkezik a kívánt termék. Fontos, hogy minden esetben a termék egyszerű savas-lúgos extrakció segítségével elválasztható a reakcióelegy többi, szerves és szervetlen komponensétől.



2. Ábra. Alkán-diil-vázzal rendelkező P,N, P,N,N és P,N,O ligandumok szintézise

Lényeges ugyanakkor kiemelni, hogy a pentán-2,4-diil- és hexán-2,5-diil-vázak, valamint a szekunder aminocsoporttal szubsztitúált bután-2,3-diil-váz esetén mindkét szubsztitúciós lépés sztereoselektíven, az aszimmetriacentrumok konfigurációjának megváltozásával játszódik le: például (R,R)-szulfátból kiindulva (S,S)-ligandum képződik.

Érdekes azonban, hogy az (S,R)-bután-2,3-diil-vázzal és dimetilamino-csoporttal rendelkező szulfatált amin reakciója a foszfiddal diasztereomer vegyületepárt eredményezett (3. Ábra).¹² Ez a bázikus körülmények hatására keletkező királis aziridin-származék kompetitív gyűrűnyitásával magyarázható, mely mellékreakció az (S,R)-ligandumot szolgáltatja. A diasztereomer viszonyban lévő ligandumokat egyszerű oszlop-kromatográfia segítségével el tudtuk választani. Így mind a homokirális (S,S)-, mind pedig a heterokirális (S,R)-származék szintézisét megvalósítottuk.

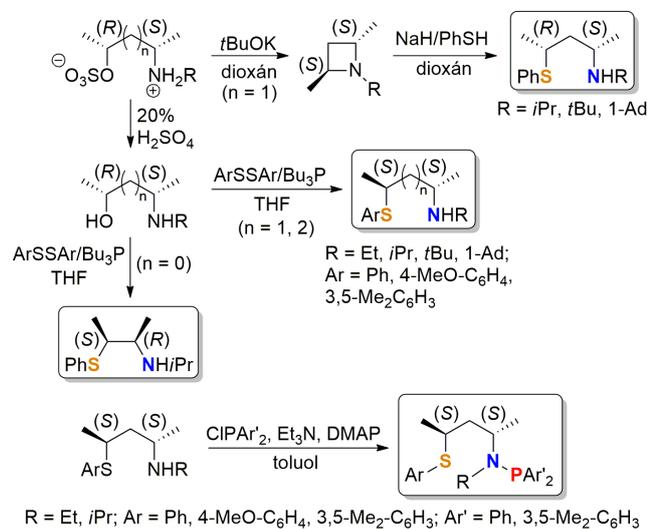


3. Ábra. Aziridin-köztiterméken keresztül lejátszódó szubsztitúciós reakció

A ciklikus szulfát-észterek gyűrűnyitásával megvalósítottuk különböző tioéter-amin típusú vegyületek (S,N ligandumok) előállítását (4. Ábra).¹³ A folyamat kezdő lépése ebben az esetben is a gyűrűs szulfát reakciója a megfelelő aminnal. Kézenfekvő lenne a következő lépésben a tiolat nukleofil használata. A kísérleti tapasztalataink alapján azonban, az alkalmazott reakciókörülmények között a szulfát szubsztitúciója nem sztereoselektív. Ennek oka, hogy a szulfát szubsztitúciója mellett megvalósulhat a szulfatált amin gyűrűzáródása a megfelelő azetidinné, majd ennek nukleofil gyűrűnyitása, mely heterokirális S,N ligandumot eredményez. Az utóbbi reakció segítségével azetidinekből kiindulva sztereoselektíven heterokirális tioéter-aminokat nyertünk. A homokirális származékot a szulfát hidrolízisével szintetizált aminoalkohol Hata-reakciójával állítottuk elő. Az eljárás során az OH-csoport *in situ* jó távozó csoporttal alakítható, így nincs szükség védőcsoportok alkalmazására, felesleges származékképzésre. Fontos megjegyezni, hogy a Hata-reakcióval nyert ligandumok sztereokémiáját jelentősen befolyásolja a gyűrűméret. A bután-2,3-diil-vázzal rendelkező ligandum esetében a várt homokirális izomer helyett, sztereoselektíven a heterokirális származék keletkezett. Ennek feltehető oka a reakcióelegyben keletkező aziridin-köztitermék, melynek gyűrűnyitása (S,R)-konfigurációjú terméket eredményez hasonlóan az analóg P,N-vegyülethez (3. Ábra).¹²

A szekunder aminocsoporttal rendelkező S,N ligandumok esetében lehetséges a molekula további funkcionálizálása

(4. Ábra).¹⁴ Az NH-egység és diaril-klórfoszfanok reakciójában, mindössze egyetlen lépésben új, aminofoszfan-tioéter (PN,S) ligandumkönyvtárat szintetizáltunk.



4. Ábra. Homo- és heterokirális tioéter-amin (S,N) és tioéter-aminofoszfan (PN,S) ligandumok előállításá

3. Koordinációs kémiai vizsgálatok

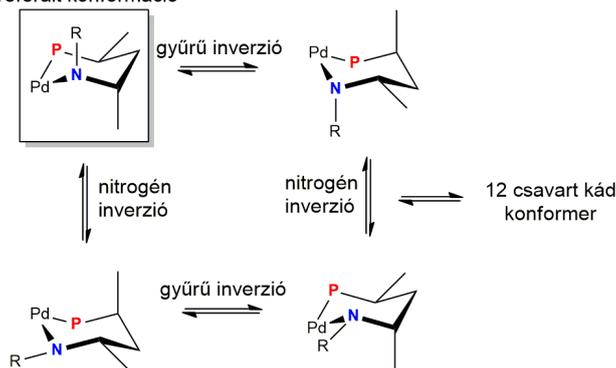
Az új heterodonor, két- és háromfogú ligandumok tervezéséhez és katalitikus teljesítményük javításához rendkívül fontos koordinációs kémiai sajátosságai ismerete. A donoratomok eltérő sztereo-elektronikus sajátosságai révén e vegyületek igen változatos koordinációs tulajdonságokkal rendelkeznek. Tovább növeli a lehetséges koordinációs módok számát az a tény, hogy a nem szimmetrikusan szubsztituált amino- és tioétercsoportok átmenetifémhez történő koordinációjával a molekulában új sztereogén elem alakul ki.^{6,15} Mindez katalitikus szempontból is lényeges, amennyiben a koordináció sztereoselektíven megy végbe. Ekkor az átmenetifém közvetlen környezetében elhelyezkedő, rögzített konfigurációjú aszimmetriacentrum jelentősen növelheti a királis indukció hatékonyságát. Hasonló megfontolások alapján célszerű lenne például foszforatomon királis vegyületek alkalmazása, azonban míg ezek szintézise általában körülményes, addig esetünkben *in situ* képződő aszimmetriacentrumról van szó, mely keletkezésének sztereoselektivitását és konfigurációját első közelítésben a királis szénváz intramolekuláris indukciója határozza meg. A donoratom koordinációjának sztereoselektivitása mellett döntő fontosságú a képződő kelátgyűrű konformációja is.

A fenti megfontolások alapján a szekunder nitrogénatommal rendelkező, kétfogú P,N ligandumok [Pd(P,N)Cl₂] típusú hattagú kelátkomplexei esetén – figyelembe véve a nitrogénatom konfigurációját, valamint a C₁-szimmetriájú komplex lehetséges konformációit (szék, csavart kád) – összesen 16-féle sztereoizomer kialakulásával számolhatunk

(5. Ábra). Figyelemre méltó, hogy a nagy szterikus igényű N-szubsztituensekkel (pl. *i*Pr, *t*Bu, Cy, (*S*)-CH(Ph)CH₃) a koordináció teljes sztereoselektivitással ment végbe, mindössze egyetlen sztereoizomert kaptunk.¹⁶ A sztereoselektív komplexképződést IR- és NMR-spektroszkópia, röntgendiffrakciós és elméleti kémiai (DFT) módszerek segítségével is igazoltuk.

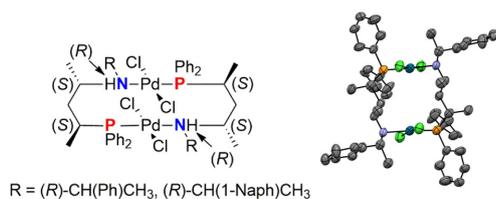
A tioéter-amin (S,N) ligandumok esetében mindkét donoratom koordinációja új aszimmetriacentrumot eredményez, így tovább nő a lehetséges sztereoizomerek száma. Ennek ismeretében különösen nagy jelentőségű, hogy az N-*i*Pr-csoportot tartalmazó, (*S,S*)-pentán-2,4-diil- és (*S,R*)-bután-2,3-diil-vázzal rendelkező heterodonor vegyületek (4. Ábra) esetében egyedülálló módon mindkét donoratom sztereoselektíven koordinálódik a palládiumhoz. Tapasztalataink alapján a koordináció sztereoselektivitását (i) a királis alkán-diil-váz aszimmetriacentrumainak konfigurációja (homo- vs. heterokirális), (ii) a váz hossza (kelátgyűrű-méret), (iii) a donoratom szubsztituense, valamint (iv) a központi fémen elhelyezkedő további ligandumok térigénye határozza meg.

preferált konformáció



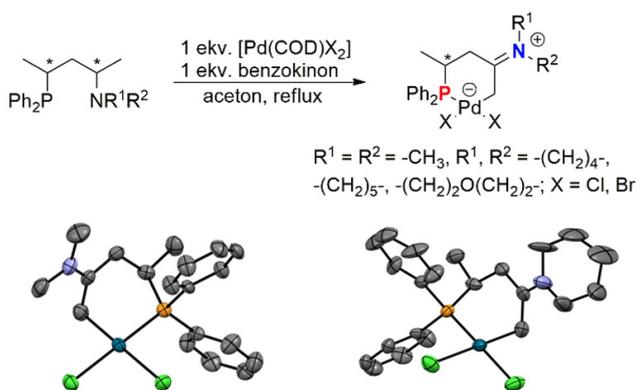
5. Ábra. Lehetséges konformációs viszonyok szekunder nitrogénatommal rendelkező, kétfogú P,N ligandumok [Pd(P,N)Cl₂] típusú hattagú kelátkomplexei esetén

Az előállított P,N ligandumok koordinációs sokféleségét kiválóan érzékelteti, hogy az N-szubsztituens nem csak a Pd-N kötés kialakulásának sztereoselektivitását befolyásolja, hanem csökkentheti a kelátgyűrű stabilitását. A nitrogénatomon (*S*)-1-feniletil-csoportot tartalmazó, (*S,S*)-pentán-2,4-diil-váz P,N ligandum (2. Ábra) hattagú kelátképző vegyület, [Pd(P,N)Cl₂] típusú komplexében sztereoselektíven koordinálódik. Ezzel szemben az (*R*)-1-feniletil- vagy (*R*)-1- α -naftiletil-csoportot tartalmazó származékok a [Pd(COD)Cl₂] prekursorral 12-tagú ciklust tartalmazó, kétmagvú komplex képződése közben reagálnak (6. Ábra).¹⁷ A reaktivitás-különbség feltehető oka a két nitrogén-szubsztituens ((*R*)- és (*S*)-1-aretil) eltérő „effektív” szterikus igénye. Megjegyzendő azonban, hogy a pentán-2,4-diil-váz által kifejtett sztereokontroll a kétmagvú komplexben is érvényesül: mindkét nitrogénatom sztereoselektíven, (*R*)-konfigurációval koordinálódik, oldatfázisban ez az egyetlen izomer van jelen.



6. Ábra. Királis P,N ligandumok által létrehozott 12-tagú ciklust tartalmazó, kétmagvú komplex és az (R)-1-fenil-etil-csoportot tartalmazó származék ORTEP diagramja (az ellipszoidok 30%-os valószínűségi szintet jelölnek, az ábrák a H-atomokat nem tartalmazzák)

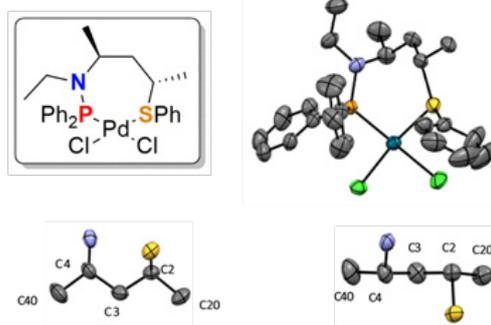
Az aminoalkil-foszfán ligandumok foszfáno- és szekunder aminocsoportjának koordinációja változatos szerkezetű Pd-komplexekeket eredményezett. A tercier aminocsoporttal rendelkező ligandumok azonban meglehetősen szokatlan viselkedést mutattak a [Pd(COD)Cl₂] prekuzorral szemben.¹⁸ NMR spektroszkópiái és röntgenkristallográfiái vizsgálatokkal sikerült alátámasztanunk, hogy a P- és N-donoratomok koordinációját követően ezekben a komplexekben a ligandum nitrogénatomhoz közeli CH-CH₃ kötése dehidrogéneződik, a folyamat feltehetően a metilcsoport CH-aktiválásával indul. A reakciót fém-palládium kiválása kíséri, amely azonban elkerülhető valamilyen oxidálószer (pl. benzokinin) hozzáadásával. Ily módon ikerionos szerkezetű, hattagú gyűrűt tartalmazó foszfalladaciklusok állíthatók elő (7. Ábra). Érdeemes megjegyezni, hogy a folyamat kizárólag a homokirális pentán-2,4-diil-vázzal és tercier aminocsoporttal rendelkező ligandumokkal játszódik le. Tekintettel arra, hogy a fématom környezetében parciális negatív töltéssel rendelkező fémkomplexek a fém elektrondús jellegének köszönhetően számos katalitikus lépés (pl. oxidatív addíció) sebességét növelhetik, így katalitikus jelentőségük rendkívüli. Emellett képződésük és szerkezeti sajátágaik vizsgálata nagyban hozzájárulhat a CH-aktiválási reakciók természetének tisztázásához.



7. Ábra. Ikerionos szerkezetű, hattagú gyűrűt tartalmazó foszfalladaciklusok keletkezése és ORTEP diagramja (az ellipszoidok 50%-os valószínűségi szintet jelölnek, az ábrák a H-atomokat nem tartalmazzák)

Megállapítottuk, hogy tioéter-aminofoszfán ligandumok [Pd(PN,S)Cl₂] összetételű komplexekben a kénatom koordinációjának sztereoselektivitása jelentősen függ a nitrogén-szubsztituenstől.¹⁴ Míg R = Et-szubsztituenstől

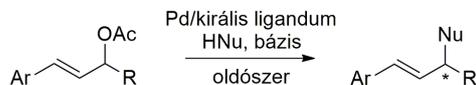
a koordináció nem sztereoselektív, addig az R = iPr-csoportot tartalmazó ligandum csupán egyféle sztereoizomer komplexet képez a folyadékfázisú vizsgálatok alapján. A képződő héttagú kelátgyűrű minden esetben jelentős konformációs merevséggel rendelkezik, ami feltehetően a P-N kapcsolat kettőskötés jellegének és az (S,S)-pentán-2,4-diil-váz szterikus sajátosságainak tulajdonítható. A váz a kelátgyűrűben az energetikailag kedvező, szinte teljesen planáris, „zegzugos” elrendeződéssel stabilizálódik (8. Ábra). A megfelelő torziós szögek értékei ezt kiválóan bizonyítják (C40-C4-C3-C2 = 177.5(8)° és C20-C2-C3-C4 = 175.7(7)°). A kialakult gyűrűkonformációt mind röntgenkristallográfiái, mind folyadékfázisú NMR spektroszkópiái vizsgálatokkal igazoltuk.



8. Ábra. Tioéter-aminofoszfán (PN,S) ligandummal képzett Pd-komplex ORTEP diagramja (az ellipszoidok 50%-os valószínűségi szintet jelölnek, az ábrák a H-atomokat nem tartalmazzák)

4. Katalitikus eredmények

A kelátképző királis P,N, P,N,O, S,N és PN,S ligandumokat enantioszelektív allil-helyzetű szubsztitúciós reakciókban alkalmaztuk. A reakcióban egy allil-helyzetű távozó csoport szubsztitúciójára kerül sor oly módon, hogy az új kötés képződése enantioszelektíven történik. A reakció alkalmas szén-szén és szén-heteroatom kötések kialakítására is, így rendkívüli jelentőségű a szintetikus szerves kémiában (9. Ábra).¹⁹

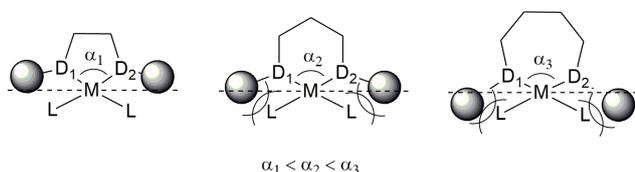


Ar = Ph, *p*-Br-C₆H₄, *p*-MeO-C₆H₄; R = Ph, Me, H
 HNu = CH₂(COOMe)₂, CH₂(COOEt)₂, CH₂(COOBn)₂, CH₂(COCH₃)₂, Et₂NH, CyNH₂, PhNH₂, BnNH₂, morfolin, piperidin, pirrolidin, BnOH, *p*-MeO-C₆H₄CH₂OH, *p*-CF₃-C₆H₄CH₂OH, *p*-Cl-C₆H₄CH₂OH, *p*-Br-C₆H₄CH₂OH, 2-Py-CH₂OH, furfural-alkohol, MeOH, EtOH, allil-alkohol

9. Ábra. Aszimmetrikus allil-helyzetű szubsztitúció: alkilezés, aminálás és éterképzés

A P,N ligandumokkal módosított Pd-katalizátorokkal kiemelkedően jó enantioszelektivitást (96% *ee*) sikerült elérnünk 1,3-diarilallil-szubsztrátumok allil-helyzetű alkilezési reakciójában. A katalitikus eredményeink ugyanakkor egyértelműen bizonyítják a sztereoselektív koordináció óriási jelentőségét, hiszen kizárólag a sztereoselektív ko-

ordinációra képes ligandumok palládium-komplexeivel sikerült elérnünk a kívánt nagy optikai hozamot.^{16,20,21} A szerkezet-aktivitás összefüggések részletes vizsgálata arra is fényt derített, hogy a reakciók enantioszelektivitása szempontjából a pentán-2,4-diil-váz az ideális.¹² Ennek oka nem csak a váz gyűrűkonformációra és a konformációs mozgékonyaságra gyakorolt hatásában keresendő, hanem a hatta-gú kelátgyűrű által kialakított optimális harapási szögben is (10. Ábra). Lényeges ugyanakkor megemlíteni, hogy a ligandumcsalád segítségével nem csak a szén-szén, hanem a szén-nitrogén kötés enantioszelektív kialakítását is sikeresen megvalósítottuk allil-helyzetű aminálási reakciókban (9. Ábra), ahol ugyancsak nagy optikai hozamokat értünk el (90% *ee*).²⁰ A zöld kémia alapelveinek figyelembe vételével ez utóbbi reakciót oldószermentes körülmények között is megvalósítottuk.



10. Ábra. Különböző kelátméretű komplexek harapási szögének hatása a szubsztrátum-ligandum kölcsönhatásokra (D₁, D₂: különböző donatoratomok)

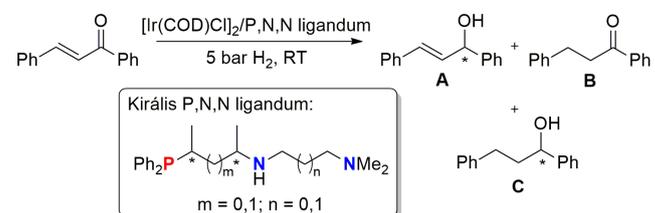
A kettős sztereoselektív koordinációra képes tioéter-amin (S,N) típusú vegyületekkel jóllehet, valamivel kisebb aktivitással, de hasonlóan nagy enantioszelektivitást értünk el alkilezési reakciókban.¹³ A P,N ligandumokkal ellentétben itt a donatoratomok *transz*-hatása közötti különbség nem túl jelentős, így a nagy optikai hozam elsődlegesen a donatoratomok kettős sztereoselektív koordinációjával magyarázható. Tekintettel a foszfánok gyakran körülményes szintézisére (inert atmoszféra, toxikus vegyületek) és tárolására (oxidációra való hajlam), figyelemre méltó, hogy foszfort nem tartalmazó királis S,N ligandumokkal is sikeresen valósítottuk meg a kívánt katalitikus átalakítást.

Királis allil-éterek szintézisét is végrehajtottuk, PN,S ligandumok Pd-komplexeivel (9. Ábra).¹⁴ Az alkoholok általában rosszabb nukleofilek, mint a korábbi kísérletek során alkalmazott C- (pl. malonátok, β -diketonok) vagy N-nukleofilek (pl. aminok), ezért a szakirodalomban általában alacsony szubsztrátum/katalizátor (S/C = 50) molarány mellett valósítják meg a hasonló aszimmetrikus éterképzési reakciókat. A kifejlesztett héttagú kelátképző PN,S típusú vegyületekkel azonban S/C = 500 – 1000 szubsztrátum/katalizátor molarány mellett igen jó hozammal (72-95%) és enantioszelektivitással (86% *ee*) nyertük a királis allil-étereket. A katalizátorok sikere feltehetően a királis pentán-2,4-diil-váz által nyújtott konformációs mozgékonyaságnak és a P és S donatoratomok közötti jelentős elektronikus különbségnek köszönhető.

Az ikerionos szerkezetű palladaciklusokat eredményesen alkalmaztuk vizes fázisú Suzuki-Miyaura kapcsolási reakciókban.¹⁸ A formális negatív töltésű palladát-egységgel

rendelkező komplexek jó hozammal és szelektivitással katalizálták aril-bromidok és boronsavak kapcsolási reakcióját. A zöld reakcióközeg, a nagy aktivitás és a jelentős funkciócsoport-tolerancia mellett fontos megemlítenünk annak a lehetőségét, hogy a katalizátorok a későbbiekben aszimmetrikus Suzuki-Miyaura reakciókban is használhatók.

Konjugált karbonilvegyületek kemo- és enantioszelektív hidrogénezését valósítottuk meg királis háromfogú P,N,N ligandumok irídium-komplexei segítségével.²² Célunk a kelátgyűrű-méret hatásának vizsgálata volt a katalitikus reakció szelektivitására. A katalitikus kísérletek egyértelműen bizonyították, hogy a második nitrogénatom jelenléte szükséges feltétele a katalitikus aktivitásnak, hiszen egyszerű kétfogú P,N ligandummal nem sikerült átalakulást elérnünk. Mindez azt sugallja, hogy a második nitrogénatom koordinációjára is sor kerül. Meglepő módon a képződő P,N- (m) és N,N-kelátgyűrűk (n) relatív mérete nem csak a reakció enantioszelektivitását, hanem a kemoszelektivitást is befolyásolta (11. Ábra). Amíg a pentán-2,4-diil-vázzal és 3-dimetilamino-propil oldallánccal rendelkező ligandummal (m = 1 és n = 1) a C=O kettőskötés 80%-os kemoszelektivitással hidrogénezhető, addig az analóg bután-2,3-diil-vázal ligandummal (m = 0 és n = 1) 94%-os szelektivitással a C=C kötés telítődött. Az előbbi vegyülettel ugyanakkor (*E*)-kalkon-származékok hidrogénezési reakciójában 92-96%-os enantioszelektivitással állítottuk elő a megfelelő allil-alkoholokat (A). Az enantioszelektivitas csökkenése nélkül a reakciót 1 bar hidrogén-nyomáson és metanol/víz V/V = 70/30 elegyben is sikerült megvalósítani.



11. Ábra. α,β -Telítetlen ketonok kemo- és enantioszelektív hidrogénezése

5. Összefoglalás

Munkánk során új, királis heterodonor ligandumokat (P,N, P,N,O, P,N,N, S,N és PN,S) állítottunk elő. A ligandumok szintézisére moduláris eljárást dolgoztunk ki, mellyel egyszerűen hozzáférhető kiindulási vegyületekből valósítható meg a szintézis. A ligandumok koordinációs kémiáját behatóan tanulmányoztuk Pd-komplexeik segítségével. Megállapítottuk, hogy (i) a donatoratomok szubsztituenseinek szterikus sajátosságai, (ii) a kelátgyűrű mérete, valamint (iii) a királis-alkán-diil-váz sztereogén centrumainak konfigurációja jelentősen befolyásolja a koordináció kemo- és sztereoselektivitását. Az előállított ligandumokat aszimmetrikus allil-helyzetű szubsztitúciós reakciókban, Suzuki-Miyaura kapcsolási és enantioszelektív hidrogénezési reakciókban vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy a ligandum sztereoselektív koordinációja alapvető feltétele

a katalitikus reakció nagy optikai hozamának. Kiemelkedő aktivitást és enantioszelektivitást értünk el környezetbarát oldószerekben, vagy oldószermentes körülmények között. Összegzőként elmondható, hogy a ligandum szerkezetének finomhangolásával, vagyis a sztérikus és elektronikus tényezők szisztematikus tervezésével jelentősen növelhető a katalizátorok aktivitása és szelektivitása.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők kiemelt köszönettel tartoznak Dr. Bényei Attilának a röntgenkristallográfiás szerkezetvizsgálato-kért, Dr. Lendvay Györgynek az elméleti kémiai számításokért, Dr. Balogh Szabolcsnak az NMR vizsgálatokhoz nyújtott segítségével, valamint Dr. Tóth Imrének a hasznos diszkusszióért. Köszönjük Édes Béla vegyésztechnikusnak a laboratóriumi munkában nyújtott segítségét. A szerzők köszönetet mondanak továbbá a témában megjelent publikációk valamennyi társszerzőjének. A kutatást az NKFIH K115539 és K128074 azonosító számú projektek támogatták.

Hivatkozások

- Farkas, G.; Bakos, J. *MKL* **2016**, *71*, 152-154.
- Farkas, G.; Császár, Z.; Balogh, S.; Madarász, J.; Bakos, J. *MKL* **2014**, *69*, 182-183.
- Jacobsen, E. N.; Pfaltz, A.; Yamamoto, H. *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, **1999**.
- Pfaltz, A.; Drury, W. J. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2004**, *101*, 5723-5726.
<https://doi.org/10.1073/pnas.0307152101>
- Diéguez, M. *Chiral Ligands – Evolution of Ligand Libraries for Asymmetric Catalysis*, CRC Press: Boca Raton, **2021**.
- Carroll, M. P.; Guiry, P. J. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 819-833.
<https://doi.org/10.1039/C3CS60302D>
- Braunstein, P., Naud, F. *Angew. Chem Int. Ed.* **2001**, *40*, 680-699.
[https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010216\)40:4<680::AID-ANIE6800>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010216)40:4<680::AID-ANIE6800>3.0.CO;2-0)
- Bandyopadhyay, U.; Sundararaju, B.; Poli, R.; Manoury, E. *In Chiral Ligands – Evolution of Ligand Libraries for Asymmetric Catalysis*; Diéguez, M., Ed.; CRC Press: Boca Raton, **2021**.
- Wang, H.; Wen, J.; Zhang, X. *Chem Rev.* **2021**, *121*, 7530-7567.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00075>
- Xie, J.-H.; Liu, X.-Y.; Xie, J.-B.; Wang, L.-X.; Zhou, Q.-L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7329–7332.
<https://doi.org/10.1002/anie.201102710>
- Farkas, G.; Császár, Z.; Tóth, I.; Bakos, J. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 4120-4122.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2014.05.091>
- Major, M. M.; Császár, Z.; Bényei, A.; Balogh, S.; Bakos, J.; Farkas, G. *J. Organomet. Chem.* **2020**, *921*, 121332.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121332>
- Major, M. M.; Rövid, G.; Balogh, S.; Bényei, A.; Lendvay, G.; Frigyes, D.; Bakos, J.; Farkas, G. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, e4726.
<https://doi.org/10.1002/aoc.4726>
- Major, M. M.; Guóth, M.; Balogh, S.; Simon, J.; Bényei, A.; Bakos, J.; Farkas, G. *Mol. Catal.* **2021**, *512*, 111763.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111763>
- Margalef, J.; Pàmies, O.; Pericàs, M. A.; Diéguez, M. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 10795-10808.
<https://doi.org/10.1039/D0CC04145A>
- Császár, Z.; Farkas, G.; Bényei, A.; Lendvay, G.; Tóth, I.; Bakos, J. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 16352-16360.
<https://doi.org/10.1039/C5DT02750K>
- Császár, Z.; Stágel, K.; Balogh, S.; Bényei, A.; Lendvay, G.; Farkas, G.; Bakos, J. *J. Organomet. Chem.* **2018**, *855*, 59-62.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.11.021>
- Szi-Ferenc, L.; Császár, Z.; Lendvay, G.; Bényei, A.; Balogh, S.; Nánási, B.; Farkas, G.; Bakos, J. *Organometallics* **2018**, *37*, 2203-2206.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00224>
- Pàmies, O.; Margalef, J.; Cañellas, S.; James, J.; Judge, E.; Guiry, P. J.; Moberg, C.; Bäckvall, J.-E.; Pfaltz, A.; Pericàs, M. A.; Diéguez, M. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 8, 4373-4505.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00736>
- Császár, Z.; Imre, P.; Balogh, S.; Bényei, A.; Farkas, G.; Bakos, J. *Monatsh. Chem.* **2017**, *148*, 2069-2077.
<https://doi.org/10.1007/s00706-017-2029-2>
- Farkas, G.; Császár, Z.; Stágel, K.; Nemes, E.; Balogh, S.; Tóth, I.; Bényei, A.; Lendvay, G.; Bakos, J. *J. Organomet. Chem.* **2017**, *846*, 129-140.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.04.033>
- Császár, Z.; Szabó, E. Z.; Bényei, A.; Bakos, J.; Farkas, G. *Catal. Commun.* **2020**, *146*, 106128.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106128>

Variations of four donoratoms (P, N, S, O): tuning of the ligands' structure for the preparation of highly efficient catalytic systems

At the Department of Organic Chemistry, University of Pannonia the development of chiral transition metal catalysts dates back in the 1980s. In the present summary we report on the development of new homogeneous transition metal catalysts containing chiral heterodonor ligands and their use in asymmetric synthesis for the preparation of chiral building blocks.

It is well known that the field of transition metal catalyzed asymmetric synthesis was dominated by C_2 -symmetry chiral bidentate ligands for a long time. In the late 1990s C_1 -symmetry heterodonor ligands were introduced as chiral selectors that could outperform their symmetric analogues in many catalytic processes. The advantageous catalytic properties of these systems mainly rest upon the steric and electronic desymmetrization of the transition metal complex. A particularly important class of asymmetric heterodonor system contains chiral donoratoms. Catalysts modified by these types of ligands may enhance the possibility of the effective stereochemical communication between the transition metal and the substrate due to the close proximity of the stereogenic elements to the metal. It is, however, important to note that the synthesis of chiral ligands containing persistent donoratom chirality (eg. P-chiral compounds) is usually rather tedious and require special synthetic techniques. Based on these facts, chiral ligands with non-persistent donoratom chirality (eg. non-symmetrically substituted amines) or where the stereogenic center forms upon coordination to the metal (non-symmetrically substituted thioethers), are of crucial importance. In order to achieve a perfect control over the stereoselectivity of the coordination the main factors influencing donoratom chirality must be unveiled. Our primary objective was to investigate the coordination chemistry and catalytic properties of newly synthesized simple alkane-diyl based heterodonor ligands with particular attention to the stereoselectivity of their coordination. Furthermore, in addition to the bidentate heterodonor systems we have also investigated the catalytic behavior of several tridentate P,N,N type ligands.

The new ligands were synthesized by the desymmetrization of C_2 -symmetry cyclic sulfates. The ring opening of these starting materials resulted in the formation of the corresponding zwitterionic sulfated amines that could be derivatized to the corresponding bi- or tridentate ligands. It is important to note that the starting cyclic sulfates can easily be synthesized from commercially available chiral diols. Generally, the reaction steps leading to the desired chiral ligand occurred with complete inversion at the stereogenic centers or the diastereomers formed could readily be separated by column chromatography. This synthetic strategy provided a highly modular and convenient approach towards bi- and tridentate ligand families containing P,N, S,N, P,N,N and P,N,O donor sets. Additionally, as the corresponding S,N ligands with secondary amine functionality contains an NH unit their reaction with chlorophosphines provided an additional library of chiral ligands (PN,S) containing P and S donors.

The stereodiscriminative coordination of the pentane-2,4-diyl based P,N chelates possessing sterically demanding N-substituent led to the formation of palladium catalysts with conformationally rigid chelates having a configurationally fixed nitrogen and electronically different coordination sites due to the presence of P and N donors. In this case the stereochemically fixed catalyst provided excellent *ee*'s (up to 96%) and activities in asymmetric allylic alkylation and amination reactions. Both donoratoms of S,N ligands with properly tuned stereochemistry were able to stereoselectively coordinate to the metal providing phosphorus-free

Pd-catalysts. The double stereoselective coordination enabled Pd(S,N)-complexes to give high enantioselectivities in asymmetric allylation reactions although with some lower activity compared to their P,N analogues. In addition to the possibility of stereoselective coordination in simple palladium-chelate complexes, it was found that the effective steric bulk of the N-substituent in P,N ligands strongly affects chelate formation. As an unprecedented case, chiral pentane-2,4-diyl based ligands with secondary amine functionality and sterically demanding N-group were found to yield exclusively 12-membered cyclic dinuclear Pd(II)-complexes with stereospecific coordination of both of the donor nitrogen atoms. Furthermore, pentane-2,4-diyl based ligands with tertiary amine functionality were found to form unique six-membered zwitterionic palladacycles with formal negative charge on the metal. This process is accompanied by the dehydrogenation of the chiral ligand and the formation of palladium black. The cyclometalated species, however, can easily be synthesized in the presence of one molar equivalent of benzoquinone, as an oxidant in high yields in a pure form. A comparison between the analogous ligands of different tether length revealed that the formation of the zwitterionic palladacycles is the exclusive privilege of the six-membered rings. The complexes were highly active and selective catalysts in Suzuki-Miyaura coupling owing to the electron-rich nature of the metalate moiety.

The novel potentially tridentate P,N,N ligands with different P-N and N-N tether length were screened in the iridium-catalyzed chemo- and enantioselective hydrogenation of α,β -unsaturated ketones. The systematic variation of their P-N and N-N backbone led to the conclusion that the activity, chemo- and enantioselectivity in the hydrogenation process are highly dependent on the combination of the two bridge lengths. Changing the P-N skeleton from pentane-2,4-diyl to butane-2,3-diyl resulted in a chemoselectivity switch from 80% C=O to 94% C=C selectivity. The hydrogenation of the C=O double bond of (*E*)-chalcone derivatives could be realized with *ees* up to 96% at 5 bar H_2 pressure. Furthermore, the same high activities and enantioselectivities could be achieved when the reactions were performed at atmospheric pressure or in a methanol/water V/V = 70/30 mixture.

The palladium-complexes of the thioether-aminophosphine (PN,S) ligands were tested in asymmetric allylic etherifications reactions. Alcohols are usually considered as poor nucleophilic agents in allylic substitution reactions compared to C- and N-nucleophiles. Therefore, these type of catalytic transformations are usually realized at low substrate/catalyst molar ratios (S/C = 50). The catalysts modified by the novel pentane-diyl based PN,S ligands could successfully be used even at unprecedentedly high S/C molar ratios (S/C = 500 – 1000) and could provide the product with high yields (up to 95%) and good enantioselectivities (up to 86% *ee*). The success of the catalyst can be explained by the delicate stereochemical balance between the rigidity of the seven-membered chelate ring and the rather non-rigid nature of the chiral pocket.

Our findings clearly highlight the fact that apparently "minor" but carefully chosen changes in the structure of chiral heterodonor ligands can dramatically affect both their coordination pattern and their catalytic features. Therefore, the synthesis of novel chiral ligands, the detailed evaluation of their coordination chemistry as well as their catalytic screening offer new opportunities to the development of catalytic systems with improved efficiency.

Természetes és mesterséges nanopórusok számítógépes szimulációja

BODA Dezső*, VALISKÓ Mónika, FERTIG Dávid, MÁDAI Eszter,
SARKADI Zsófia, HATÓ Zoltán és KRISTÓF Tamás

Természettudományi Központ, Mérnöki Kar, Pannon Egyetem, Egyetem utca 10., 8200 Veszprém, Magyarország

1. Bevezetés

Korunk jelentős műszaki fejlődése indokolja újabb és újabb, egyre fejlettebb anyagi rendszerek kialakítását. A miniaturizáció olyan eszközök fejlesztését teszi szükségessé, amelyekben az eszköz lényegi feladatát ellátó „központi egység” mérete a nanotartományba esik, és az ezekben lejárászó folyamatok molekuláris szintű megértése szükséges az eszközök működésének megértéséhez és új eszközök tervezéséhez.

A Pannon Egyetem Komplex Molekuláris Rendszerek kutatócsoportja** által tanulmányozott anyagi rendszerek közös nevezője, hogy nanométeres tartományba tartozó pórusokat tartalmaznak. Ezekben a pórusokban adszorpció, interkaláció, vagy anyagtranszport játszódik le, amely folyamatok az eszközök bemeneti és kimeneti jelei között olyan speciális kapcsolatot tesznek lehetővé, amik aztán az eszköz működésének alapját képezik.

A kutatócsoportban tanulmányozott rendszerek egyik nagy csoportját a pórusos aluminoszilikátok, ezen belül egyes nanopórusos zeolitok és agyagásványok képezik. A nanopórusos zeolitok molekuláris méretű kalitkákat és csatornákat tartalmazó, nagyon szabályos felépítésű kristályos anyagok, és ezeknél molekuláris szimulációkkal jól vizsgálható az a kérdés, hogy a pórusméretnél túl az atomi szintű szerkezet finom részletei hogyan befolyásolják kis-molekulák adszorpcióját, vagy éppen korlátoktól mentes áthaladását. Ebben a tanulmányban a másik vizsgált anyagfajtának, az agyagásványoknak egy jellegzetes képviselőjére, a kaolinitra vonatkozó eredményeink egymásra épülő részeibe engedünk betekintést.

Egy másik nagy csoportba olyan rendszerek tartoznak, ahol a pórusok egy membránon keresztül két tömbfázisú elektrolit között szabályozott iontranszportot tesznek lehetővé. Kutatásaink természetes és mesterséges nanopórusok modellezéses vizsgálataira vonatkoznak. A természetes nanopórusok pl. az ioncsatornák¹; a kutatócsoport nátrium- és kalciumcsatornákra rendelkezik szerteágazó eredményekkel.²⁻⁷ A nanotechnológiai úton előállított mesterséges nanopórusok sokféle feladatra használhatók, amik közül az általunk is tanulmányozott szenzorműködést említhet-

jük.⁸⁻¹¹ Ebben a tanulmányban a nanopórusok egy fundamentális tulajdonságát, a skálázhatóságát mutatjuk be.¹²⁻¹⁶

Ezen jelenségek molekuláris szintű megértéséhez napjainkra az anyagvizsgálati módszerek kanonizált elemévé vált modellezéses eljárások szükségesek, mivel a kísérleti módszerek a molekuláris skálán csak korlátozottan használhatók. Mi a modelljeinkhez alapvetően definiáljuk a rendszert alkotó részecskék között ható kölcsönhatásokat, majd a gondosan felépített modellt egy a statisztikus mechanikán alapuló számítógépes szimulációs módszerrel vizsgáljuk. Ezek a módszerek úgy működnek, mint egy virtuális mikroszkóp, amivel betekintést nyerünk a dolgok molekuláris szintű működésébe. Két alapvető klasszikus szimulációs technika létezik: a Newton-féle mozgásegyenletek megoldásán alapuló molekuláris dinamikai (MD) és az állapotok valószínűségi eloszlásán alapuló Monte Carlo (MC) módszer.¹⁷⁻¹⁸ Ebben a cikkben mindkettőre mutatunk példát.

2. Kaolinit interkalációjának és exfoliációjának szimulációja

A kaolinit a rétegszilikátok alosztályába tartozó, ún. 1:1-típusú agyagásvány. Szerkezete réteges, szendvicsszerűen épül fel. A kaolinit semleges töltésű, de enyhe polárossággal bíró bázislapja kétféle sík egymásra rétegződésével jön létre. Az egyik sík SiO_4 tetraéderes elemekből felépülő réteg, szabályos hatszöges elrendeződéssel, amely egy oxigén atomon keresztül egy oktaéderes (dioktaéderes) szerkezetű $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ réteghez kötődik (a kaolinit összegképlete: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). A kaolinitlapokat hidrogénhid-kötések tartják össze. Ezek felszakításával a lapok közötti térbe néhány kisebb molekula könnyen be tud épülni, a lapok távolsága ilyenkor megnövekszik, és jól meghatározott bázislaptávolsággal rendelkező stabil komplexek jönnek létre. A vendégmolekuláknak ilyen beépülését interkalációnak nevezzük. A kisebb molekulákat különböző eljárásokkal gyakran lecserélik egyre nagyobb helyigényűekre, olyanokra is, amelyek spontán módon (egy lépcsőben) nem lennének képesek interkalálódni. Így egyre nagyobb bázislaptávolsággal jellemzett kaolinitkomplexek jönnek létre. Egyes esetekben a kaolinitlapok annyira eltávolodnak egymástól, hogy a struktúra stabilitása megszűnik, és delami-

* Tel.: +36 88 624 000 / 6041; e-mail: boda@almos.uni-pannon.hu

** <https://mcsms.uni-pannon.hu/>

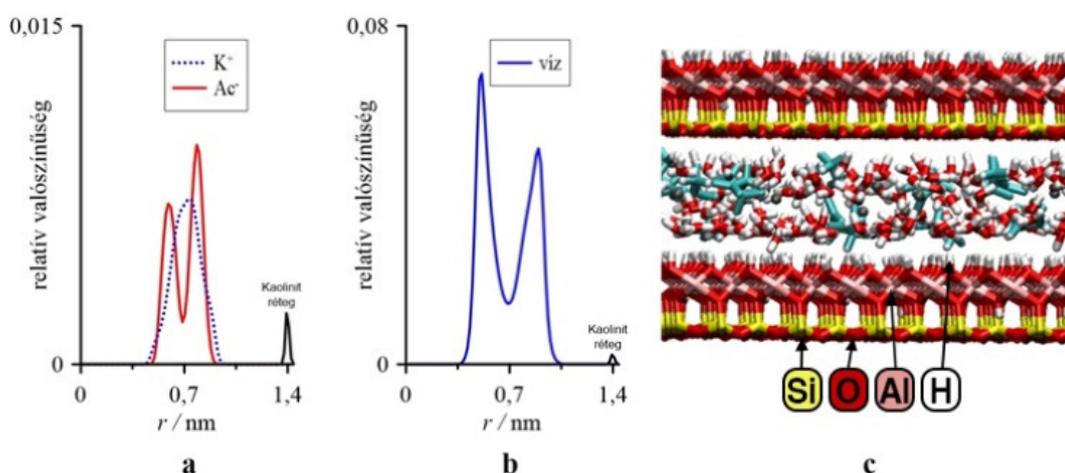
náció, vagyis a kaolinit szemcséinek kisebb lapkötegekre esése, esetleg exfoliáció, vagyis a szemcsékről egyedi lapok leválása megy végbe. Az interkalációval kezelt kaolinitnek vagy az egyedi lapokból kialakuló görbült/tekerceses szerkezeteknek számos felhasználási lehetősége van.

A kaolinnal végzett kutatásaink homlokterében az interkaláció és a delamináció atomi szintű modellezése, illetve a kialakult kaolinit-interkalátum komplexek szerkezetének vizsgálata állt. Munkánkban szorosan együttműködtünk a kaolinit interkalációját kémiai laboratóriumi kísérletekben vizsgáló kutatókkal. A CHARMM¹⁹, az INTERFACE FF²⁰ és ClayFF²¹ modellrendszerek alkalmazásával végeztünk atomi felbontású szimulációkat a Gromacs²² programcsomaggal. A kutatóhelyen rendelkezésre álló számítási kapacitás mellett – a nagyobb számításgényű feladatokra – a németországi PC² OCuLUS szuperszámítógépet (Paderborn Center for Parallel Computing) használtuk.

A kaolinit-vendégmolekula rendszerek egyik fő jellemzője a kaolinit szemcsében levő lapok távolsága. A stabil, kísérletileg is kimutatható bázislaptávolságot az interkalált molekulák mennyiségének a kapott bázislaptávolságok függvényében való ábrázolásából lehet megállapítani. Szabadenergia-számításaink alapján azonban belátható volt, hogy ez a bázislaptávolság egy viszonylag széles tarto-

mányt reprezentál. Vizsgáltuk a kaolinitlapok közé közvetlenül bevihető (elsődleges) interkalálószerkekkel (karbamid, formamid, az n-metil-formamid, kálium- és ammónium-acetát) kialakuló komplexeket, illetve további komplexeket, közvetlenül be nem vihető interkalálószerkekkel (metanol, hexil-amin, cetil-trimetil-ammónium-klorid).

A kálium-acetát és az ammónium-acetát a kaolinit elsődleges interkalálószerkei, és a velük létrejövő szerkezetek az egyik legnagyobb rétegtávolsággal jellemzett, egy lépéses direkt interkalációval létrejövő komplexek. Így ezek az exfoliációs kísérletek fontos potenciális előanyagai. Interkalációs szimulációs vizsgálatokból megállapítottuk a vendégmolekulák lehetséges mennyiségét, elrendeződését és a molekulák legjellemzőbb beállításait a kaolinitlapok közötti térben. Nagyszámú, felderítő jellegű szimulációval megbecsültük a kísérletekben megfigyelt, szokásosnál nagyobb bázislaptávolságú komplexek (pl. a kálium-acetáttal az 1,4 nm-es komplex) víztartalmát, és segítséget tudunk nyújtani valószínű szerkezetük leírásában. A vendégmolekulák a kaolinitlapok között általában kétrétegű elrendezést mutattak (1. ábra), de az ammónium-acetát esetében sikerült a vízmolekulák háromrétegű elrendeződését kimutatni egy, a kísérletekben öregítés után detektált 1,7 nm-es komplexre.²³⁻²⁵



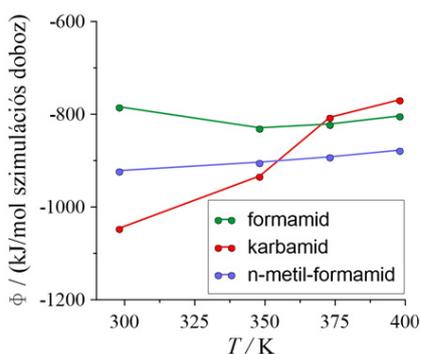
1. ábra. Sűrűségeloszlás görbék (a,b) és szimulációs pillanatkép (c) a 69,6 m/m% kaolinit, 11,0 m/m% kálium-acetát és 19,4 m/m% víz összetételű 1,41 nm rétegtávolsággal jellemzett komplex esetén.

Az egymással rokon formamid, karbamid, és n-metil-formamid, mint primer interkalálószerkek interkalációjának összehasonlítását is elvégeztük. A kísérleti eredményekkel egybehangzóan a kaolinit-amid komplexek 1,0 és 1,1 nm között egymáshoz hasonló bázislaptávolsággal rendelkeznek, az interkalált molekulák méretkülönbségéből adódó kis eltérésekkel. Minden anyagra továbbá egy második stabil bázislaptávolság-érték is megállapítható volt 1,4-1,5 nm környékén. A szokásos vizsgálatokon kívül a komplexekre kölcsönhatási energiákat is számítottunk, és ennek segítségével feltártuk a molekuláknak a kaolinit oktaédes és tetraédes réteggel vett kölcsönhatásai közötti különbsé-

geket. Az irodalmi forrásokat megerősítve megállapítottuk a kaolinit oktaédes réteggel kitért szerepét. A kölcsönhatási energiák hőmérsékletfüggéséből magyarázatot adtunk arra a többlépcsős interkalációval végrehajtott exfoliációs kísérleti tapasztalatra, hogy míg szobahőmérsékleten az interkalált karbamid metanolos mosással nehezen távolítható el, addig 100 °C-on a metanolcseré-kísérletekben a legjobban használható²⁶ (2. ábra).

A kaolinit-metanol komplex létrehozása egy fontos köztes állomása a kaolinit exfoliálásának. A laboratóriumi kísérletekben kapott eredmények alátámasztására illetve

magyarázatára molekuláris szimulációs vizsgálatokat végeztünk, esetenként vízmolekulák hozzáadásával. Mivel a metanol képes kémiai reakcióba lépni az agyagásvány belső felületi OH-csoportjaival, ezért a felületi OH-csoportok metoxi-csoportokkal való, különböző arányú helyettesítésének hatását is megvizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy a felület módosításának mértéke csak kissé befolyásolja a kapott rétegtávolságokat, hasonlóan a kismennyiségű víz jelenlétéhez. Fontos észrevételként megállapítottuk, hogy a kísérleti eredményekben tapasztalt változatosság magyarázatára nem feltétlenül szükséges *mobilis* metanolt és/vagy vizet feltételezni a lapok között.²⁷



2. ábra. A vendégmolekulák és az őket tartalmazó rétegek közötti teret határoló (legközelebbi) kaolinitlapok közötti átlagos kölcsönhatási energiák változása a hőmérséklet függvényében.

A cetil-trimetil-ammonium-klorid, mint tercier interkalálószer interkalációjakor létrejövő és a kaolinitlap exfoliációját indukáló komplexről a kapcsolódó laborkísérleteket támogató szimulációkkal kimutattuk, hogy – ha metanolos köztes interkalációt alkalmaznak – nem elhanyagolható metanoltartalma lesz. A komplexben a láncszerű molekulák eloszlása diffúz (nem alakul ki rétegződés), és – szemben az eddigi felfogással – legvalószínűbb orientációjuk a kaolinitlapokkal közel párhuzamos lesz.²⁸

Ma sok anyagtudománnyal foglalkozó szakember érdeklődésének fókuszában áll a kaolinit exfoliációjának kérdése. Ennek atomi léptékű szimulációja több elvi és technikai problémát is felvet. Kaolinit exfoliációjával kapcsolatosan is végeztünk szimulációkat, olyan részletességű és méretű modellrendszerrel, amilyennel tudomásunk szerint agyagásványokat előtte még nem vizsgáltak. A kialakított élethű méretű, 8 darab 103 nm × 103 nm-es lapból összeálló kaolinit szemcsének az interkalálószerrel együtt létrehozott molekuláris szimulációs modellrendszerében egy tercier interkalálószer, hexil-amin alkotta az oldatfázist. A 100 milliót jóval meghaladó atomi kölcsönhatási centrumot tartalmazó rendszer több hónapos szimulációjához szuperszámítógépet használtunk. Az így is csak néhány ns-ot felölelő szimulált folyamatban az egyik szélső kaolinitlap a szimuláció befejezésekor még intenzív morfológiai változásban volt, mutatva a lapleválás első lépéseit (ld. 3. ábra). Bár a teljes exfoliációs folyamat, illetve az esetleges nanocső-kialakulás a számítás limitált időtartományán kívül esett, ez a szimuláció mégis

atomi szinten tudott betekintést nyújtani a nanocsövek/nanotekercsek kialakulásának kezdeti szakaszába.²⁹



3. ábra. Egy szimulációs pillanatkép a valós méretű kaolinitlapok szimulációjából hexil-amin oldószerrel.

A kísérleti eredmények azt mutatják, hogy a kaolinit szemcsékről lehasadó, szabaddá váló lapok sík geometriája megváltozik, feltekerednek, görbülnek, adott esetben nanocsöves/nanotekercses szerkezetet vesznek fel. Elméleti megfontolások szerint a kaolinit tetraédes és oktaédes rétegek eltérő hossza miatt a szerkezetben belső feszültség van, és – ha nincsenek hidrogénkötésekkel szorosan kapcsolódó szomszédos lapok, amelyek kifeszítik a lap síkját – ez a lap deformációjához vezet. Az elfogadott nézet szerint a kaolinitlapok úgy tekerednek fel, hogy az oktaédes réteg kerül a belső oldalra.

Az ilyen típusú folyamatok jobb megértéséhez közel 1 millió atomból álló, valós méretű kaolinitlappal is végeztünk atomi felbontású szimulációkat. A szokásos szimulációkban használt periodikus, ezáltal kvázi-végtelen hosszúságú lapok nem tudják ezt a viselkedést visszaadni, és az ilyen, de nemperiodikus, szabadon álló lapok a tapasztalatok alapján irreális görbületeket mutatnak (az utóbbi kézenfekvő módon a külső felületi és belső atomok valóságostól jelentősen eltérő arányából következik). Eredményeink érzékenyeknek bizonyultak az alkalmazott potenciálmodellre, a kölcsönhatások levágási hosszára, illetve a hosszú távú korrekciókra. Megállapítottuk pl., hogy az INTERFACE modellrendszer használatakor az Si-O kötés egyensúlyi kötéstávolságának csupán 1,5%-nyi növelése elegendő ahhoz, hogy a feltekeredés iránya megforduljon. A szimulációkból kapott szerkezetek (egyenletesen meghajlott lapok, nanocsövek, kettős feltekeredésű csöves szerkezetek) hasonlóak voltak a nagyfelbontású elektronmikroszkópos vizsgálatokban megfigyeltékhez (ld. 4. ábra). Szimulációinkban az elméleti várákozással szemben mindkét feltekeredési irányt detektáltuk, ami ma már, a legújabb elektronmikroszkópos megfigyelések fényében nem kizárható lehetőség.³⁰



4. ábra. Két eltérő szerkezetet mutató szimulációs pillanatkép a valós méretű, szabadon álló kaolinitlapok atomi felbontású szimulációjából.

3. Skálázási jelenségek nanopórus alapú eszközökben

A kutatócsoport munkája során különböző felbontású modelleket használ. Míg a kaolinitra vonatkozóan atomi felbontású modelleket (2. fejezet), addig a nanopórusokra vonatkozó vizsgálatainkban legtöbbször redukált modelleket használtunk. A redukált modellek lényege, hogy a rendszert alkotó részecskék (atomok, molekulák, ionok) egy részét, azaz a szabadsági fokok egy részét nem explicit, hanem implicit módon vesszük figyelembe.

Az elektrolitoldat esetében például a vízmolekulákat egy kontinuum háttérrel lehet helyettesíteni. Az ezzel való kölcsönhatást energetikai szempontból az ionok között ható Coulomb kölcsönhatást árnyékoló dielektromos háttér, $\varepsilon = 78,45$, dinamikai szempontból az ionok diffúziós együtthatójával, $D_i(\mathbf{r})$, vesszük figyelembe. A membrán és a pórus falát lehet merev falakkal modellezni, a falon lévő töltött csoportokat pedig ponttöltésekkel vagy egy folytonos felületi töltéssűrűséggel.

A redukált modellek előnye részben az, hogy kisebb számítási kapacitás is elegendő a tanulmányozásukhoz, részben pedig az, hogy ezekkel a modellekkel a rendszer lényeges összetevőire tudunk koncentrálni.⁷ Több olyan publikációnk jelent meg, amelyekben egy multiskálás modellezési keretben a nanopórust több modellezési szinten (atomi felbontás, redukált modell, illetve kontinuum modell) vizsgáltuk, és az eredményekből arra vontunk le következtetéseket, hogy a redukált modellekben kiátlagolt szabadsági fokok valóban a kevésbé lényeges szabadsági fokok közé tartoznak-e.³¹⁻³³

Ebben a tanulmányban azokból az eredményeinkből adunk ízelítőt, amelyeket egy redukált modell keretein belül kaptunk a Nernst-Planck (NP) egyenlethez csatolt Lokális Egyensúlyi Monte Carlo (LEMC) módszerrel³⁴.

Ez egy hibrid eljárás, ahol az áramsűrűséget, $\mathbf{j}_i(\mathbf{r})$, a NP transzportegyenletből számoljuk:

$$\mathbf{j}_i(\mathbf{r}) = -\frac{1}{kT} D_i(\mathbf{r}) c_i(\mathbf{r}) \nabla \mu_i(\mathbf{r}), \quad (1)$$

ahol a $c_i(\mathbf{r})$ koncentrácioprofil és a $\mu_i(\mathbf{r})$ kémiai potenciálprofil között egy összefüggésre van szükség, amit az LEMC szimulációs módszer szolgáltat. A módszer egy nagykanonikus alapú MC eljárás, ahol nincs globális egyensúly, ellenben a rendszer kis térfogatelemeiben lokális egyensúlyt feltételezünk, amit a $\mu_i(\mathbf{r})$ értékkel jellemzünk. Ennek a gradiense az ionáram hajtóereje. Az NP egyenletben található a diffúziós együttható, $D_i(\mathbf{r})$, míg a dielektromos állandó, ε , a töltött merevgömbökként modellezett ionok közötti kölcsönhatásban jelenik meg az LEMC szimulációkban.

A nanopórusok az ionok szabályozott transzportját bonyolítják le két tömbfázisú elektrolitoldat között egy membránon keresztül. A nevüket onnan kapták, hogy sugaruk, R ,

a nanométer tartományba esik, de a tulajdonságaik szempontjából az a legfontosabb, hogy ez a sugár összemérhető az elektrolit Debye-féle árnyékolási hosszával:

$$\lambda_D = \left(\frac{ce^2}{\varepsilon_0 \varepsilon kT} \sum_i z_i^2 \nu_i \right)^{-1/2}, \quad (2)$$

azaz $R \sim \lambda_D$. Ebben az egyenletben c a sókoncentráció, ν_i az i -ik ion sztöchiometriai együtthatója, z_i a töltésszáma, e az elemi töltés, ε_0 a vákuum permittivitása, k a Boltzmann állandó, és T az abszolút hőmérséklet (298,15 K).

Amennyiben $R \gg \lambda_D$, mikropórusokról beszélünk; a pórus közepén kialakul egy tömbfázis. Amennyiben $R \ll \lambda_D$, a pórus töltött falánál kialakuló elektrolitikus kettősrétegek dominálják a pórust, a pórus közepén ezek a kettősrétegek átlapolódnak, és leginkább az ellenion lesz jelen a pórusban egy töltött fal mellett.

Ez utóbbi esetben a pórus falán kialakított töltésmintázatok teszik lehetővé, hogy a pórus különböző érdekes vezetési tulajdonságokat mutasson. Egy egyenletesen negatívan töltött ($-\sigma$) pórus¹⁵ például szelektív lesz az ellenionra, azaz a kationra (5. ábra első oszlopa)^{***}. Ekkor azt mondjuk, hogy az eszköz válaszfüggvénye a szelektivitás, amit a kationáram teljes áramból vett részarányaként definiálhatunk:

$$S_+ = \frac{I_+}{I_+ + I_-}. \quad (3)$$

Ez az érték 1, ha a pórus tökéletesen szelektív, és 0,5, ha egyáltalán nem szelektív.

Amennyiben egy bipoláris nanopórusról van szó^{13,14,16}, azaz a pórus egyik felében pozitív, $\sigma_p = \sigma$, a másikban negatív, $\sigma_n = -\sigma$, töltés van a pórus falán (5. ábra második oszlopa), akkor az egyik régióban a kationra, míg a másik régióban az anionra nézve alakul ki kiüresedési zóna (olyan térrész, ahol kicsi az adott komponens koncentrációja).

Ez behatárolja a teljes áramot. Az eszköz válaszfüggvénye az egyenirányítás, mivel a kiüresedési zónák mélysége függ az alkalmazott feszültség előjelétől. A külső feszültség módosítja a koncentrácioprofilokat, mert megváltoztatja az ionok potenciális energiáját. A feszültség egyik előjelenél csökkenti, az ellenkező előjelenél növeli. Gondoljunk arra, hogy a bipoláris nanopórus töltésseloszlása dipólus-szerű; a külső térrel való kölcsönhatás tehát függ a külső tér irányától, azaz a feszültség előjelétől.

Az egyenirányítást („ionic current rectification”) a következőképpen definiálhatjuk:

$$\text{ICR} = \frac{I^{\text{ON}} - I^{\text{OFF}}}{I^{\text{ON}} + I^{\text{OFF}}}, \quad (4)$$

*** A σ paraméter felületi töltéssűrűséget jelöl, mindig pozitív, és egyetlen paraméterként jellemzi a teljes töltésmintázatot mindhárom eszköznél.

ahol I^{ON} és I^{OFF} a teljes áramok a feszültség nyitott, U , illetve zárt, $-U$, állású előjelénél. Ez az érték 1, ha a pórus tökéletesen egyenirányít, és 0 az ellenkező esetben, amikor az áram vs. feszültség görbe tökéletesen szimmetrikus.

A harmadik fajta nanopórus három régióra osztható¹². A két szélső régió töltése rögzített; ez a régió határozza meg a nanopórus fő töltéshordozó ionját. Példánkban $\sigma_n < -\sigma$, azaz a fő töltéshordozó a kation. A középső régió töltéssűrűsége, σ_x , változtatható; ez határozza meg a pórus nyitott vagy zárt állását. Ez egyfajta tranzisztor-viselkedés, ezért erre az eszközre ezentúl tranzisztorként hivatkozunk. Ha $\sigma_x < 0$, akkor a póruson keresztül zavartalanul folyhat a kationok árama; ha azonban $\sigma_x > 0$, akkor ebben a régióban a kationokra nézve kiüresedési zóna képződik és az eszköz zárt állásba kerül. A válaszfüggvény a kapcsolási függvény,

$$\text{SW} = \frac{I^{\text{ON}} - I^{\text{OFF}}}{I^{\text{ON}} + I^{\text{OFF}}}, \quad (5)$$

ami az egyenirányítással rokonítható, amennyiben definiálunk a pórusra egy nyitott és egy zárt állást illetve a hozzájuk tartozó áramerősségeket, I^{ON} és I^{OFF} , amik most két különböző σ_x értékhez tartoznak: $\sigma_x^{\text{ON}} = -\sigma$ és $\sigma_x^{\text{OFF}} = \sigma$ (a feszültség előjele nem releváns, mivel a pórus szimmetrikus).

A skálázhatóság alatt azt értjük, hogy a nanopórust jellemző paraméterekből össze tudunk állítani egy olyan kompozit paramétert, amitől a válaszfüggvény egyértelműen függ. Ezt a paramétert skálázási paraméternek hívjuk. A nanopórusra illetve a mérési elrendezésre jellemző, könnyen változtatható paraméterek a következők: a pórus sugara, R , hossza, H , a töltésmintázat minden esetben jellemző σ paraméter, az elektrolit koncentrációja, c , amiről feltesszük, hogy a membrán két oldalán ugyanaz, és a feszültség, U . Az ionok jellemzői további paraméterek lehetnek, de itt feltesszük, hogy 1:1 rendszerről van szó, azaz $z_+ = 1$ és $z_- = -1$, és hogy minden ion átmérője egységesen 0,3 nm és diffúziós állandója $1,334 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

A háromféle rendszerre az eredményeket a töltésmintázat bonyolultsági fokának sorrendjében mutatjuk be (szelektív \rightarrow egyenirányító \rightarrow tranzisztor), de meg kell jegyeznünk, hogy a skálázhatóságot először a tranzisztor esetében ismertük fel¹², aztán a bipoláris nanopórusra vizsgáltuk meg¹³, és a végére hagytuk az elvileg legegyszerűbb esetet, az egyenesen töltött szelektív nanopórust¹⁵.

A tranzisztorra vonatkozó eredményeinkből világos volt¹², hogy az λ_D/R arány egy fontos paraméter, mivel a kettősrétegek átlapolódásának mértékét jellemzi. Nem tartalmazza azonban sem a felületi töltéssűrűséget, σ , sem a pórus hosszát, H , sem a feszültséget, U .

A szelektív nanopórus esetén létezik az irodalomban egy kompozit paraméter, a Dukhin szám³⁵⁻³⁷, amit hagyományosan a következőképpen fejeznek ki:

$$\text{Du} \equiv \frac{\sigma}{eRc}, \quad (6)$$

ami megfelelő mértékegységek használata esetén egy egység dimenziójú mennyiség. Az itt tanulmányozott 1:1-es elektrolitra $\lambda_D^2 = 1/(8\pi l_B c) = 1/(l_B^* c)$ a Debye hossz, $l_B = e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon kT$ a Bjerrum hossz, és $l_B^* = 8\pi l_B$. Ekkor a Dukhin szám felírható a következő formában is:

$$\text{Du} = \frac{\sigma l_B^* \lambda_D^2}{eR}. \quad (7)$$

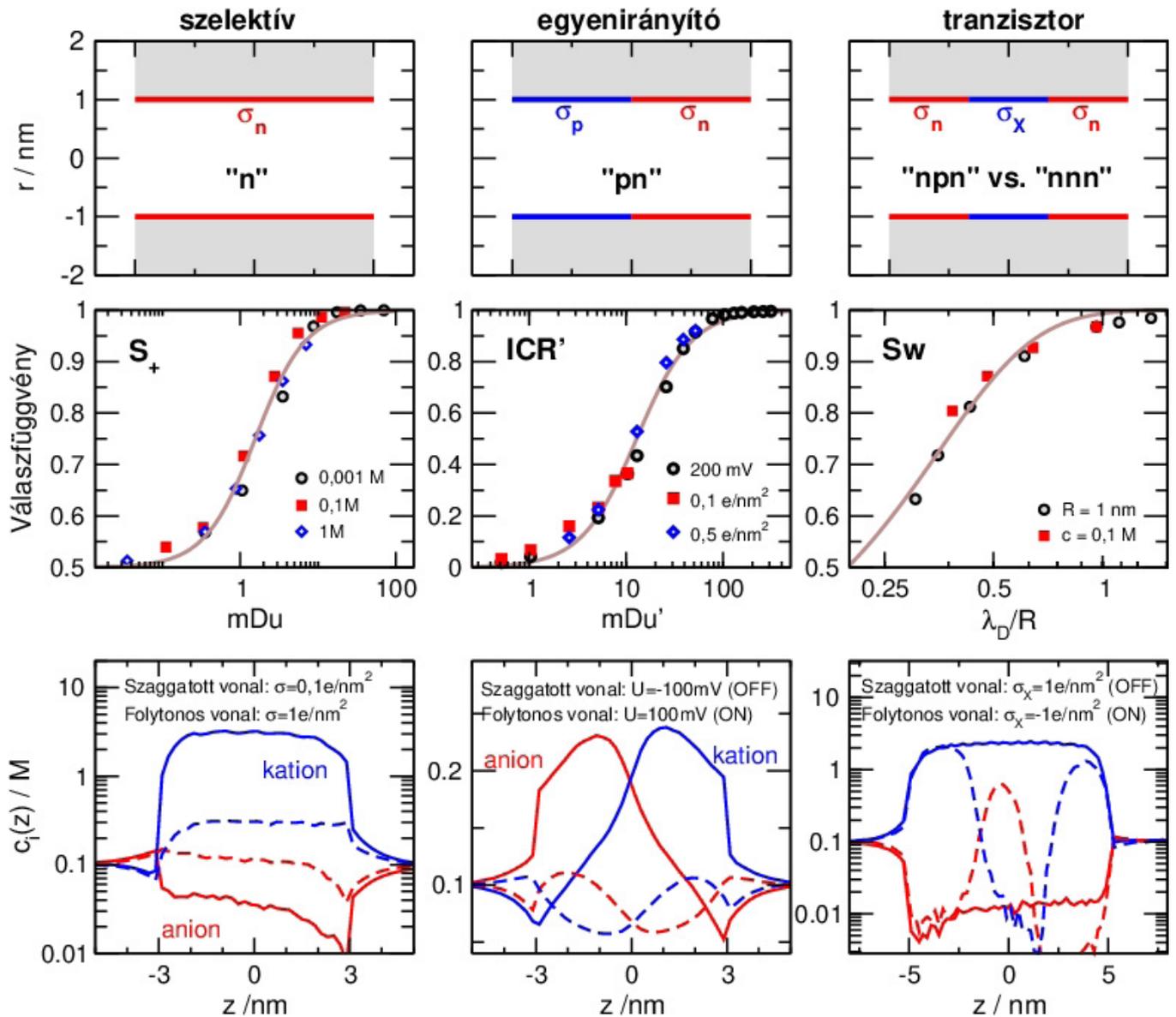
2021-es publikációnkban¹⁵ megmutattuk, hogy a Dukhin szám valóban jól használható skálázási paraméterként, amennyiben a pórus végtelen hosszú, $H \rightarrow \infty$, azaz elektromosan tökéletesen semleges (lásd a Sarkadi és mtsai. (2021)¹⁵ cikk 4. ábráját). Ha azonban a pórus véges hosszúságú, akkor Du már nem megfelelő skálázási paraméter (lásd a Sarkadi és mtsai. (2021)¹⁵ cikk 6. ábráját). Megmutattuk, hogy véges hosszúságú pórus esetén az ún. módosított Dukhin szám működik jól:

$$\text{mDu} \sim \text{Du} \frac{H}{\lambda_D} = \frac{\sigma l_B^* \lambda_D H}{eR}, \quad (8)$$

ami már tartalmazza a pórus hosszát, H , is. Ezt az 5. ábra első oszlopában a középső sorban mutatott ábra szemlélteti, ami a szelektivitást, S_+ , mutatja az mDu függvényében. $H=6$ nm-re (más H értékekért lásd a Sarkadi és mtsai. (2021)¹⁵ cikk 8. ábráját). A különböző görbék különböző koncentrációkra és így különböző árnyékolási hosszakra vonatkoznak. Az egy adott görbéhez tartozó pontok különböző σ értékeknél kapott eredményeket jelölik. A különböző paraméterekhez tartozó pontok a vezérgörbéhez (egy szigmoid) igazodnak, azaz a skálázás működik. A feszültség, amennyiben nem túl nagy, nem annyira fontos paraméter az egyenesen töltött pórus esetében (a feszültségfüggésért lásd a Sarkadi és mtsai. (2021)¹⁵ cikk 9. ábráját).

Az alsó sorban a koncentrációprofilok azt szemléltetik, hogy nagyobb σ értéknél a kation- és anion profilok jobban szétválnak, mivel a nagyobb töltéssűrűség jobban vonzza a kationokat és jobban taszítja az anionokat.

A bipoláris nanopórus esetében korábbi publikációinkban megmutattuk, hogy a skálázás érvényes, amennyiben az λ_D/R paramétert használjuk 1:1 elektrolitokra rögzített σ , H , és U esetén¹³. Azt is megmutattuk, hogy multivalens ionokat tartalmazó elektrolitokra (2:1, 3:1, 2:2) is érvényes a skálázás, ha σ nem túl nagy és a $R/(\lambda_D \sqrt{|z_+| |z_-|})$ skálázási paramétert használjuk. Később megmutattuk, hogy a skálázhatóság sérül multivalens elektrolitok és nagy σ esetén a fellépő erős elektrosztatikus korrelációk és az annak eredményeképpen megjelenő töltésinverzió és túltöltés miatt¹⁴.



5. ábra A háromféle töltésmintázathoz tartozó nanoeszközre vonatkozó eredmények balról jobbra láthatók. Bal oldali oszlop: szelektív porus egyenletesen töltött (σ_n) fallal („n”); középső oszlop: egyenirányító bipoláris porus $\sigma_p = \sigma$ és $\sigma_n = -\sigma$ töltéssűrűségű tartományokkal („pn”); tranzisztorként viselkedő porus, ahol az áram a középső tartomány töltéssűrűségével (σ_x) hangolható; a nyitott (ON) és a zárt (OFF) állásokat a $\sigma_x^{\text{ON}} = -\sigma$ és $\sigma_x^{\text{OFF}} = \sigma$ töltéssűrűségekkel definiáljuk. Felső sor: a töltésmintázat vázlata. Középső sor: a skalázási görbék (válaszfüggvény vs. skalázási paraméter; ezek definíciója a főszövegben található) a három esetre. Szelektív porus: S_+ vs. mDu , paraméterek: $H = 6 \text{ nm}$, $R = 1 \text{ nm}$, $U = 200 \text{ mV}$, a különböző koncentrációkhoz tartozó görbék σ változtatásával készültek. Egyenirányító porus: ICR' vs. mDu' , paraméterek: $H = 6 \text{ nm}$, $R = 1 \text{ nm}$, $c = 0,1 \text{ M}$, a $U = 200 \text{ mV}$ -ra vonatkozó pontoknál σ változik, míg a $c = 0,1$ és $0,5 \text{ e/nm}^2$ -re vonatkozó pontoknál U változik. Tranzisztor: Sw vs. λ_D/R , paraméterek: $H = 10 \text{ nm}$, $U = 200 \text{ mV}$, $\sigma_n = -\sigma$, $\sigma_x = \pm\sigma$ ($\sigma = 1 \text{ e/nm}^2$), az $R = 1 \text{ nm}$ pontoknál c változik, míg a $c = 0,1 \text{ M}$ pontoknál R változik. A barna vonalak az összes pontra illesztett szigmoid görbék. Alsó sor: koncentrációprofilok. Szelektív porus: kation (kék) és anion (piros) profilok két különböző σ értékre és $c = 0,1 \text{ M}$ -ra. Egyenirányító porus: kation (kék) és anion (piros) profilok $U = 100 \text{ mV}$ (ON) és $U = -100 \text{ mV}$ (OFF) feszültségekre $c = 0,1 \text{ M}$, $\sigma = 0,1 \text{ e/nm}^2$. Tranzisztor: kation (kék) és anion (piros) profilok $\sigma_x = -1 \text{ e/nm}^2$ (ON) és $\sigma_x = 1 \text{ e/nm}^2$ (OFF) felületi töltéssűrűségekre a középső tartományban ($R = 1 \text{ nm}$, $c = 0,1 \text{ M}$). Az adatok a következő publikációkból származnak: Mádaí és mtsai. (2018)¹², Sarkadi és mtsai. (2021)¹⁵, Fertig és mtsai. (2021)¹⁶.

A Sarkadi és mtsai. (2021)¹⁵ publikációjában bevezetett mDu paraméter arra inspirált bennünket, hogy megnézzük, hogy vajon az mDu szám nem lenne-e jó skálázási paraméter bipoláris nanopórusokra¹⁶. Az eredmények egyértelműen jeleztek, hogy ez a helyzet, sőt az mDu U/U_0 -val való szorzásával még a feszültséget is sikerült bevenni a paraméterek közé:

$$mDu' = mDu \frac{U}{U_0} = \frac{\sigma_B^* \lambda_D H U}{eR U_0}, \quad (9)$$

ahol U_0 egy alkalmasan választott feszültségérték ($U_0 = 200$ mV, ebben a munkában); fő szerepe az, hogy mDu' egység dimenziójú maradjon. Az erős feszültségfüggés oka az, hogy a nagyobb feszültség jobban módosítja a koncentrácioprofilokat, jobban szétválasztja őket a nyitott és a zárt állásban, ezért nagyobb egyenirányítást eredményez. A szelektív pórusnál ezzel szemben a feszültség fő dolga az, hogy az ionáramnak hajtóerőt biztosítson; a szelektivitást elsősorban a felületi töltés eredményezi.

A középső oszlopban a skálázási görbe (ICR' vs. mDu') hasonló szigmoid alakú görbét eredményez, mint a szelektív esetben és a különböző paraméterekhez tartozó pontok erre a görbére esnek. A koncentrácioprofilok azt szemléltetik, hogy a feszültség előjelének megváltoztatása milyen hatással van a kétféle ion kiüresedési zónáira: az OFF állásban a kiüresedési zónák mélyebbek.

A tranzisztor esetében viszonylag kevés adattal rendelkezünk és csak a sugártól, R , és a koncentrációtól, c , való függést vizsgáltuk meg. A skálázási paraméter, λ_D/R , része a Dukhin-számnak; míg a további paraméterektől való függés még vizsgálatra vár. A kapcsolási függvényre a λ_D/R függvényében mindenesetre működik a skálázás.

A koncentrácioprofilok azt mutatják, hogy a σ_x paraméter különböző értékeinél hogy alakul a kation (a töltéshordozó komponens) koncentrációja a középső zónában: a $\sigma_x^{ON} = -\sigma$ értéknél a kation koncentrációja nagy az egész pórusban, tehát a kation vezet az áramot, míg a $\sigma_x^{OFF} = \sigma$ értéknél a kationnak a középső tartományban kiüresedési zónája alakul ki, ekkor tehát nem vezet.

A skálázhatóság jelensége azért hasznos, mert lehetővé teszi a nanopórus, mint eszköz viselkedésének predikcióját. Ha ugyanis kísérleti eredményekkel rendelkezünk a paraméterek egy adott kombinációjára, azaz a skálázási paraméter egy adott értékére, akkor következtetéseket vonhatunk le arra vonatkozóan, hogy a paraméterek más kombinációinál milyen lesz az eszköz működése.

4. Összefoglalás

Az ebben a munkában ismertetett kétféle anyagi rendszerre vonatkozó eredményeink azt mutatják, hogy a modellezés és a számítógépes szimuláció hasznos vizsgálati eszköz a komplex molekuláris rendszerek tanulmányozásában. Komplex molekuláris rendszer alatt itt most olyan újsze-

rű anyagokat illetve nanotechnológiai eszközöket értünk, amiknek a működése nem triviálisan függ a mérhető makroszkopikus tulajdonságaiktól, azaz e rendszerek mikroszkopikus szintű tanulmányozására és megértésére van szükség.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondunk a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) támogatásáért, projekt K124353. Hálásak vagyunk szerzőtársainknak az izgalmas közös munkáért: Jadran Vrabc, Dirk Gillespie, Rutkai Gábor, Kristófné Makó Éva, Bartłomiej Matejczyk.

Hivatkozások

- Hille, B.: *Ion Channels of Excitable Membranes*, 3rd ed., Sinauer Associates: Sunderland, **2001**
- Boda, D.; Nonner, W.; Valiskó, M.; Henderson, D.; Eisenberg, B.; Gillespie, D. *Biophys. J.* **2007**, 93(6), 1960-1980.
<https://doi.org/10.1529/biophysj.107.105478>
- Boda, D.; Valiskó, M.; Henderson, D.; Eisenberg, B.; Gillespie, D.; Nonner, W. *J. Gen. Physiol.* **2009**, 133(5), 497-509.
<https://doi.org/10.1085/jgp.200910211>
- Malasics, M.; Boda, D.; Valiskó, M.; Henderson, D.; Gillespie, D. *Biochim. et Biophys. Acta – Biomembranes* **2010**, 1798(11), 2013-2021.
<https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2010.08.001>
- Boda, D. *In Ann. Rep. Comp. Chem.*, Wheeler, R. A. Ed.; Elsevier, **2014.**; Vol. 10, pp 127-163.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63378-1.00005-7>
- Ható, Z.; Boda, D.; Gillespie, D.; Vrabc, J.; Rutkai, G.; Kristóf, T. *Condens. Matt. Phys.*, **2016** 19(1), 13802.
<https://doi.org/10.5488/CMP.19.13802>
- Boda, D.; Valiskó, M.; Gillespie, D. *Entropy*, **2020** 22(11), 1259.
<https://doi.org/10.3390/e22111259>
- Mádai, E.; Valiskó, M.; Dallos, A.; Boda, D. *J. Chem. Phys.*, **2017** 147(24), 244702.
<https://doi.org/10.1063/1.5007654>
- Mádai, E.; Valiskó, M.; Boda, D. *J. Mol. Liq.*, **2019** 283, 391-398.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.078>
- Mádai, E.; Valiskó, M.; Boda, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019** 17(20), 2793-2801.
<https://doi.org/10.1039/C9CP03821C>
- Hohl, B.; Mádai, E.; Boda, D.; Valiskó, M. *J. Mol. Liq.*, **2020** 310, 112946.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112946>
- Mádai, E.; Matejczyk, B.; Dallos, A.; Valiskó, M.; Boda, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018** 20(37), 24156-24167.
<https://doi.org/10.1039/C8CP03918F>
- Fertig, D.; Matejczyk, B.; Valiskó, M.; Gillespie, D.; Boda, D. *J. Phys. Chem. C*, **2019** 123(47), 28985-28996.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07574>
- Fertig, D.; Valiskó, M.; Boda, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020** 22(34), 19033-19045.
<https://doi.org/10.1039/D0CP03237A>
- Sarkadi, Zs.; Fertig, D.; Ható, Z.; Valiskó, M.; Boda, D. *J. Chem. Phys.*, **2021** 154(15), 154704.
<https://doi.org/10.1063/5.0040593>

16. Fertig, D.; Sarkadi, Zs.; Valiskó, M.; Boda, D. *Mol. Sim.*, **2021** *in press* 1-14.
<https://doi.org/10.1080/08927022.2021.1939330>
17. Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, New York, **1987**
18. Frenkel, D.; Smit, B. *Understanding Molecular Simulation*, 2nd ed., Academic Press, San Diego, **2002**
<https://doi.org/10.1016/B978-012267351-1/50005-5>
19. MacKerell Jr., A. D.; Banavali, N.; Foloppe, N. *Biopolymers* **2000**, *56*(4), 257-265.
[https://doi.org/10.1002/1097-0282\(2000\)56:4<257::AID-BIP10029>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/1097-0282(2000)56:4<257::AID-BIP10029>3.0.CO;2-W)
20. Heinz, H.; Lin, T-J; Mishra, R. K.; Emami, F. S. *Langmuir* **2013**, *29*(6), 1754-1765.
<https://doi.org/10.1021/la3038846>
21. Cygan, R. T.; Liang, J-J; Kalinichev, A. G. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*(4), 1255-1266.
<https://doi.org/10.1021/jp0363287>
22. Abraham, M. J.; Murtola, T.; Schulz, R.; Páll, Sz.; Smith, J. C.; Hess, B.; Lindahl, E. *SoftwareX*, **2015** *1-2*, 19-25.
<https://doi.org/10.1016/j.softx.2015.06.001>
23. Makó, É.; Rutkai, G.; Kristóf, T. *J. Coll. Interface Sci.*, **2010** *349*(1), 442-445.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.05.021>
24. Makó, É.; Kovács, A.; Ható, Z.; Zsirka, B.; Kristóf, T. *J. Coll. Interface Sci.*, **2014**, *431*, 125-131.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.06.006>
25. Ható, Z.; Makó, É.; Kristóf, T. *J. Mol. Model.*, **2014**, *20*, 2140.
<https://doi.org/10.1007/s00894-014-2140-9>
26. Kristóf, T.; Sarkadi, Zs.; Ható, Z.; Rutkai, G. *Comp. Mat. Sci.* **2018**, *143*, 114-125.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.11.010>
27. Makó, É.; Kovács, A.; Ható, Z.; Kristóf, T. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *357*, 626-634.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.081>
28. Makó, É.; Kovács, A.; Katona, R.; Kristóf, T. *Coll. Surf. Phys. Eng. Asp.*, **2016**, *508*, 265-273.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.035>
29. Ható, Z.; Rutkai, G.; Vrabec, J.; Kristóf, T. *J. Chem. Phys.*, **2014**, *141*, 091102.
<https://doi.org/10.1063/1.4894756>
30. Ható, Z.; Vrabec, J.; Kristóf, T. *Comp. Mater. Sci.*, **2021**, *186*, 110037.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.110037>
31. Ható, Z.; Valiskó, M.; Kristóf, T.; Gillespie, D.; Boda, D.
32. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017** *19*(27), 17816-17826.
<https://doi.org/10.1039/C7CP01819C>
33. Matejczyk, B.; Valiskó, M.; Wolfram, M-T.; Pietschmann, J-F.; Boda, D. *J. Chem. Phys.* **2017** *146*, 124125.
<https://doi.org/10.1063/1.4978942>
34. Valiskó, M.; Matejczyk, B.; Ható, Z.; Kristóf, T.; Máday, E.; Fertig, D.; Gillespie, D.; Boda, D. *J. Chem. Phys.*, **2019** *150*, 144703.
<https://doi.org/10.1063/1.5091789>
35. Boda, D.; Gillespie, D. *J. Chem. Theor. Comput.*, **2012** *8*, 824-829.
<https://doi.org/10.1021/ct2007988>
36. Bazant, M. Z.; Thornton, K.; Ajdari, A. *Phys. Rev. E*, **2004** *70*(2), 021506.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.70.021506>
37. Chu, K. T.; Bazant, M. Z. *Phys. Rev. E*, **2006** *74*(1), 011501.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.74.011501>
38. Bocquet, L.; Charlaix, E. *Chem. Soc. Rev.*, **2010** *39*(3), 10731095.
<https://doi.org/10.1039/B909366B>

Computer simulation of natural and artificial nanopores

The goal of the Modeling and Simulation of Complex Molecular Systems research group at the Center for Natural Sciences of the University of Pannonia is studying novel materials and nanodevices at the molecular level for the better understanding the behavior of these systems. Because this behavior is strongly dependent on microscopic features of these systems, sufficient understanding is not possible without the modeling and simulation techniques mastered by the group. In this work, we present two main research areas of the group in order to introduce the readers to this field of modern chemistry.

We studied the intercalation phenomena of kaolinite clay, and occasional delamination from the kaolinite particles. One of the basic features of kaolinite-guest molecule systems is the distance between the layers in the kaolinite grain. Based on MD simulations, we proved that its stability range is relatively wide as a function of the number of intercalated molecules, and (in line with previous studies) is located where the basal spacing does not change substantially with increasing guest molecule content.

Potassium acetate and ammonium acetate are important primary intercalating agents of kaolinite. From our simulations the amount of intercalated molecules, the arrangement of these guest molecules and the most characteristic orientation(s) of the molecules in the interlayer space were determined. The possible composition of complexes with larger basal spacing than usual was determined (the composition is difficult to determine in the experiments). Furthermore, the intercalation properties of other primary intercalating agents, formamide, urea, and n-methylformamide were

compared. Along with the usual properties, the interaction energies for these complexes were analyzed and the results revealed the differences between the interaction of molecules with the octahedral and tetrahedral sheets of kaolinite. The formation of the kaolinite-methanol complex, as an important intermediate step in the exfoliation of kaolinite, was also studied to help interpret the results obtained in the laboratory experiments (role of water, grafting). The simulation results suggest that it is not necessary to assume the presence of mobile intercalated methanol and/or water in the interlayer space in order to explain the variability observed in the experimental results. Our further investigations with the tertiary intercalating agent, cetyltrimethylammonium chloride predict methanol-containing structures between methoxy-functionalized kaolinite layers with diffuse guest molecular arrangements.

Molecular simulations of kaolinite exfoliation were carried out with a model system of such detail and size that clay minerals have not been studied before. In the simulation system, the life-sized kaolinite particle was surrounded by a sufficient amount of tertiary intercalating agent, hexylamine. Although the entire exfoliation process and a possible nanotube formation are beyond the accessible simulation time range, the simulation provided some insight (at the atomic level) into the initial steps of such nanotube formation. In a further study, the curling of a single-layer, free-standing kaolinite nanoparticle, which consists of nearly 1 million atoms was examined. The structures obtained from classical MD simulations are similar to the structures observed experimentally by TEM measurements, and both of the two possible

curling directions occurred. The findings raise the possibility that structural changes of real-life, free-standing kaolinite nanolayers can be sensitive to small effects from the environment (intercalation reagent, exfoliation procedure).

Nanopores realize the transport of ions through a membrane in a controlled manner. The “nano” prefix means that the radius of the pore (R) belongs to the nanometer scale, but it also implies that R is in the range of the screening length of the electrolyte measured, for example, in terms of the Debye length (λ_D). If $\lambda_D > R$, the counterions dominate the pore (the radial double layers overlap), which makes the fabrication of nanopores with different device functions possible. The device function depends on the surface charge pattern ($\sigma(z)$) on the wall of the nanopore. If σ is constant and uniform, the pore is selective. If the surface charge pattern is bipolar, the pore rectifies. In the case of a transistor-like setup, the nanopore can be switched with the surface charge of one of the regions.

Whether the device function is selectivity, rectification, or switching, the system exhibits a scaling behavior by which we mean that the device function is a smooth unambiguous function of a scaling parameter. The scaling parameter is a composite parameter put together from the experimentally controllable parameters of the nanopore system: the radius of the pore, R , the length of the pore, H , the concentration of the electrolyte, c (related to λ_D), the surface charge density, σ , and voltage, U .

In the case of the selective nanopore, we show that the Dukhin number defined as $mDu = \sigma / eRc \sim \sigma \lambda_D^2 / eR$ is an appropriate parameter in the nanotube limit ($H \rightarrow \infty$). Charge neutrality is enforced in this case as opposed to the finite channel, where axial double layers screen the interior of the pore and alter selectivity. We show that in the nanohole limit ($H \rightarrow 0$), the modified Dukhin number defined as $mDu = Du (H / \lambda_D)$ is the suitable scaling parameter. Bipolar nanopores with an axial positive/negative charge pattern are necessarily finite. We showed that mDu is a suitable scaling parameter in this case too. mDu now contains the voltage as well, because rectification scales with U if it is not too large. The switching function in the case of the transistor scales with λ_D / R if all the other parameters are fixed.

In general, scaling is a useful property for two reasons. First, it is useful for nanopore design because we can make estimation for the device function for some set of the parameters on the basis of measurements for other sets of parameters. Second, scaling works only in limiting cases. For example, it works if the electrostatic correlations are not too strong. If multivalent ions are present, for example, scaling shows deviation from its classic mean-field behavior. In the case of strong ionic correlations, peculiar phenomena such as charge inversion and overcharging may occur leading to more complex devices.

Nemfémes szervesetlen funkcionális anyagok és nanoszerkezetek fejlesztése a Pannon Egyetemen

ENISZNÉ BÓDOGH Margit,^a HEGEDŰS-DOBRÁDI Annamária,^b JAKAB Miklós,^a
KORIM Tamás,^a SOÓSNÉ BALCZÁR Ida,^a BOROS Adrienn,^a KOVÁCS András,^a és
KRISTÓFNÉ MAKÓ Éva^{a,*}

^aPannon Egyetem, Anyagmérnöki Intézeti Tanszék, Egyetem utca 10., 8200 Veszprém, Magyarország

^bNemzeti Szakértői és Kutató Központ, Mosonyi utca 9., 1087 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

A Pannon Egyetem (névváltozás előtt Veszprémi Egyetem) Anyagmérnöki Intézeti Tanszékén (névváltozás előtt Szilikát- és Anyagmérnöki Tanszékén) az egyetem alapítása óta (kb. 70 éve) folyik szakmailag elismert kutatómunka a nemfémes szervesetlen funkcionális anyagok és nanoszerkezetek területén.

Ezen belül az egyik fontos kutatási terület a bioaktív kerámiákhoz kapcsolódik. A kalcium-foszfát alapú bioaktív anyagok alkalmasak az élő csonttal való közvetlen kapcsolat kialakítására, így kiválóan alkalmazhatók csontpótlásra.¹⁻³ Klinikai alkalmazásukat mechanikai szilárdságuk korlátozza, így a kedvezőbb szilárdsági tulajdonságokkal rendelkező apatit, whitlockit és wollastonit kristályos fázisokat tartalmazó üvegkerámiákat egyre gyakrabban alkalmazzák.⁴⁻⁸ Kutatásaink során olyan bioüvegkerámiákat állítottunk elő, ahol az üveg mátrixban különböző adalékanyagok segítségével alakítottuk ki a kristályos fázist.^{6,7,9} A mágneses vasoxidot tartalmazó hidroxipapatit biokerámiák (nanokompozitok) egyre nagyobb szerepet játszanak a gyógyászatban, különböző terápiás alkalmazásokban.¹⁰⁻¹⁴ Kutatásaink során különböző nedves kémiai módszerekkel állítottunk elő nanokompozitokat, amelyeknek vizsgáltuk fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságait.^{13,14}

Másik jelentős kutatási területünk az alkáli aktivált kötőanyagok fejlesztése. Az alkáli aktivált kötőanyagok (AAC-k) közismertebb, bár nem teljesen pontos elnevezés szerint a geopolimerek, napjaink ígéretes szerkezeti anyagai közé tartoznak. Fejlesztésük fő mozgatórugója azon elképzelés volt, ami szerint reális alternatívát jelenthetnek a klasszikus kötőanyagok, főként a hagyományos portlandcement (OPC) helyettesítésére.¹⁵⁻¹⁹ Mára kissé árnyaltabbá vált a kép, sok számítást, modellkísérletet végeztek, ami alapján a klasszikus építőipari felhasználhatóság már kevésbé mutat egyértelmű képet. Az viszont bizonyos, hogy az AAC-k számos kedvező sajátsággal bírnak, azok kiaknázása nagyobb hozzáadott értékű termékek előállításának lehetőségét rejti magában. A tanszékünkön folyó kutatások ezen speciális területek feltárását célozzák.^{20,21}

Harmadik meghatározó kutatási területünk a kaolinit nanoszerkezetekhez kötődik. Korunk jelentős műszaki fejlődése indokolja újabb és újabb, egyre fejlettebb nanoszerkezetek kialakítását.^{22,23} A szigorodó környezetvédelmi és műszaki elvárások miatt a nanokompozit anyagrendszerekben alkalmazható mátrix és a diszperz fázis fejlesztése súlyponti feladat. A kaolinit nanoszerkezetek (pl. nanotekercsek) többek között polimer nanokompozitokban jól alkalmazhatók diszperz fázisként.^{22,23} Ezek a nanotekercsek nem vezetnek az elektromos áramot, tűzgátló hatásúak és fehér színűek. Poláris felületük megfelelően módosítható, hogy az a mátrixban jobban kötődjön. Tanszékünkön az elmúlt években fontos eredményeket értünk el a kaolinit nanoszerkezetek fejlesztése terén, ahol kémiai, szerkezeti és morfológiai vizsgálatokkal újszerű és hatékonyabb előállítási eljárást fejlesztettünk ki.²⁴⁻³¹

2. Bioaktív kerámiák fejlesztése

A Ca-foszfát bázisú bioanyagok alkalmasak az élő csonttal való közvetlen kötés kialakítására, ami lehetővé teszi csontpótlásra való felhasználásukat. Kis mechanikai szilárdságuk azonban korlátozza klinikai alkalmazásukat. Ez a hátrányos tulajdonság apatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH},\text{F})_2$), whitlockit ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) és wollastonit (CaSiO_3) kristályos fázisokat tartalmazó üvegkerámiák alkalmazásával nagyban kiküszöbölhető. Az üvegkerámiák bioaktivitását elsődlegesen az üveg mátrix kémiai összetétele, a benne található kristályos fázisok mennyisége, részecske mérete és eloszlása határozza meg. A wollastonit kristályos fázis egyrészt elősegíti az apatit irányított kristályosítását, másrészt szálas szerkezete révén kedvezően befolyásolja az üvegkerámia mechanikai tulajdonságait, így e termékek nagyobb igénybevételnek kitett csontok pótlására is alkalmasak. Ezen felületaktív anyagokból a testnedvek hatására bekövetkező fokozatos kalcium kilépés mellett a felületen SiO_2 gél réteg keletkezik, melyben a kalcium a testnedvekben levő foszforral amorf kalcium-foszfátot képez, ami ezután kristályos karbonát-hidroxipapatittá alakul. Mindez lehetővé teszi a bioanyag és az élő csontszövetek közötti, karbonát-hidroxipapatit rétegen keresztül megvalósuló, kö-

* Tel.: +36 88 624 000 / 6065; e-mail: makoe@almos.uni-pannon.hu.

tőszövet nélküli közvetlen gyors kötés kialakulását. A szövétképződés, az implantátum stabil beépülése szempontjából kedvező a nem túl gyors oldódás, amit elsődlegesen a Ca:P atomarány (>1,5) határoz meg.^{1,2} Így a biológiai apatit képlete: $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na})_{10}(\text{PO}_4, \text{HPO}_4, \text{CO}_3)_6(\text{OH}, \text{F})_2$. A kollagén a csontok rugalmasságát és szívósságát, míg a hidroxipatit a keménységét adja. Az emberi szervezetben két különböző típusú - szivacsos és tömör - csont található, s a csontváz minden csontján egy nagyobb sűrűségű külső réteg van jelen.³

Kísérleti munkánk során olyan bioüvegkerámiákat állítottunk elő, ahol az üveges mátrixban található Ca-P tartalmú kristályos fázisok kialakítása egyrészt analitikai tisztaságú vegyszerekből lecsapásos módszerrel előállított hidroxipatittal,^{4,5} másrészt különböző módon kezelt, az emberi csontokhoz hasonló nyomelemeket tartalmazó állati (szarvasmarha) csont őrlémmel történt.^{6,7} A nagy tisztaságú alapanyagok (SiO_2 , CaCO_3 , P_2O_5 , Na_2CO_3 , MgO , K_2CO_3) keverékének 1300°C-os olvasztásával és gyors hűtésével előállított, 1100°C-on olvadó bázisüveg fritt őrlemény a röntgendiffrakciós fázisösszetétel vizsgálat szerint a 82 m/m% üveges/amorf fázis mellett β -whitlockit, wollastonit, valamint különböző szerkezetű SiO_2 kristályos fázisokat tartalmazott. Ezen <100 μm szemcseméretű bázisüvegporból kiindulva, 20 és 25 m/m% csapadékos módszerrel előállított, 950°C-on 1 órán át hőkezelt hidroxipatit, illetve különböző módon kezelt (fehérje mentesített 965°C/10h (SBB) és 965°C/10h+1430°C/10h (HTSBB)) állati csontőrlemények hozzáadásával, hidraulikus préseléssel pasztillákat készítettünk. Az apatit adalék a röntgendiffraktómméterrel végzett fázisösszetétel vizsgálat szerint a 87 m/m% hidroxipatit mellett 13 m/m% β -whitlockitot tartalmazott, s a lézeres szemcseméret analízis szerint 16% 5 μm -nél kisebb szemcsék mellett a döntő hányadot az 5-300 μm tartományba eső szemcsék alkották. A természetes eredetű, állati csontból nyert SBB és HTSBB adalékok a Ca és a P mellett (hullámhossz-diszperzív röntgenfluoreszcens spektrométerrel meghatározva) számos kis mennyiségű kísérő elemet tartalmaztak. A röntgendiffrakciós fázisösszetétel vizsgálat szerint a 965°C-on hőkezelt (SBB) csontőrlemény a hidroxipatit mellett nagyobb hányadban tartalmaz β -whitlockitot, míg az 1430°C-on égetett, majd gyorsan hűtött HTSBB őrleményben a hidroxipatit és a β -whitlockit mellett megjelnek az α -whitlockit, valamint a nagy hőmérsékleten stabil $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ és α - CaP_2O_6 fázisok is, melyek nagymértékben befolyásolhatják a bioaktivitás szempontjából fontos oldódási sebességet.

Az adalék anyagok bázisüveg-fritt őrleményhez való különböző mennyiségű hozzáadásával, és az előállítási paraméterek szisztematikusan változtatásával állítottuk elő a különböző mennyiségű és szemcseméretű Ca-foszfát és wollastonit kristályos fázisokat tartalmazó, eltérő biológiai és mechanikai tulajdonságokkal rendelkező bioaktív üvegkerámiákat. A röntgendiffrakciós felvételek szerint az SBB adalékkal készített üvegkerámiákban minden égetési hőmérsékleten a β -whitlockit csúcsok nagyobb intenzitás-

sal jelentek meg, mint a mesterséges hidroxipatit esetén. A pasztillák 1000, 1050 és 1100°C hőmérsékleten történő égetésével 0-26 V/V% látszólagos (nyílt) porozitással rendelkező üvegkerámiákat kaptunk, ahol a porozitást az adalékok fázisösszetétele kevésbé, azok szemcsemérete és mennyisége erősebben, az égetési hőmérséklet pedig a legintenzívebben befolyásolta. 1100°C-on nagyon tömör, közel zérus porozitású termékek állíthatók elő. Mindez jelentősen befolyásolja a mechanikai tulajdonságokat, oldhatóságot, az élő szervezetbe való beépülést, s egyben lehetővé teszi az adott tulajdonságok szabályozását is. A bioaktív implantátumoknál az implantátum élő szervezetbe való hatékony gyors beépüléséhez >100 μm átmérőjű pórusok szükségesek, melyekbe lehetséges a vérerek benövése. Az égetési hőmérséklet növelésével, a legnagyobb szemcséket illetve szemcseaggregátumokat tartalmazó mesterséges hidroxipatit adalékkal készített minták kivételével, nő a Vickers-féle mikrokeménység és ezáltal a kopásállóság. A legnagyobb keménység a 965°C-on hőkezelt SBB adalékot tartalmazó minták 1000 és 1100°C-os égetésénél adódott.

Az üvegkerámiák bioaktivitását szimulált testfolyadékban 36,5°C-on végzett 6 órás, 1, 3, 7 és 21 napos állásidő után vizsgáltuk. A testfolyadék Ca és P tartalmának röntgenfluoreszcens spektrométeres vizsgálata alapján a mesterséges, durvább szemcseméretű hidroxipatit oldhatósága kisebb,⁸ mint az adott állati csont adalékoké és az oldásidő függvényében kevésbé változik. Ekkor az égetési hőmérséklet növelésével, ezáltal a porozitás csökkenésével, a kioldott Ca mennyisége csökken. A 965°C-on égetett (SBB), ezáltal β -whitlockitot tartalmazó állati csont adalékkal készített mintáknál az üvegkerámiákra jellemző szokásos oldódási sebesség adódott, míg az α -whitlockit tartalmú HTSBB üvegkerámiák gyorsabb oldódást mutattak. A mesterséges hidroxipatitot tartalmazó, valamint a fő tömegében β -whitlockit tartalmú SBB mintáknál a szimulált testfolyadékos kezelés hatására nagyobb átlagos szemcseméretű, inhomogén szemcseméret eloszlású apatit képződött a felületen, míg a nagyobb oldódási sebességű α -whitlockitot tartalmazó HTSBB adaléknál a felületen kisebb méretű, közel homodiszperz apatit részecskék keletkeztek. Mindez arra utal, hogy a testfolyadékos oldás hatására a felületen újonnan kiváló apatit kristályosodási sebessége hidroxipatitból és β -whitlockitból gyorsabb, mint α -whitlockitból. A különböző adalékokat tartalmazó üvegkerámiák szimulált testfolyadékos oldásakor keletkező apatit rétegek az eredetieknél kisebb keménységűek. A legnagyobb keménység csökkenés az α -whitlockitot tartalmazó, a legkisebb kristályosodási sebességű, legfinomabb szemcseméretű rétegnél adódott. Az üvegkerámiák mechanikai szilárdságát vizsgálva a legnagyobb hajlító szilárdság értékeket a 30 m/m% SBB adalékot tartalmazó (88 MPa), valamint a 20 m/m% HTSBB adalékkal készített (88 MPa) 1100°C-on hőkezelt mintáknál kaptuk, mely értékek több mint kétszeresei a bázisüveg frittől készített próbatestnél mért értéknek (41 MPa). A kisebb hőmérsékleten hőkezelt minták nyomószilárdsága (57-155 MPa) a tömör csontokéhoz (100-230 MPa), míg a nagyobb (1100°C) hőmérsékleten égetetteké (71-423

MPa) inkább a tömör hidroxiapatitéhoz (300-900 MPa) és a tömör $(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$ -éhoz (450-650 MPa) hasonló. Ezen értékeket a kereskedelmi forgalomban kapható BIOVERIT II. bioüvegkerámia nyomószilárdságával (450 MPa) és hajlítószilárdságával (90-140 MPa) összehasonlítva, az általunk előállított 25 m/m% SBB adalékot tartalmazó 1100°C-on égetett mintánál 83 MPa hajlító- és 424 MPa nyomószilárdság adódott. Megállapítható továbbá, hogy a különböző módon hőkezelt állati csontörlemény adalékkal készített üvegkerámiák kétszer nagyobb hajlítószilárdsággal rendelkeztek, mint a csapadékos módszerrel előállított hidroxiapatitot tartalmazók (~47 MPa). Az implantátumok gyakorlati felhasználásánál nagyobb jelentőségű hajlítószilárdságot az égetési hőmérséklet növelése előnyösen befolyásolta, ugyanis az égetési hőmérséklet 1100°C-ra növelése az állati csontörlemény adalékot tartalmazó mintáknál a hajlító szilárdság közel kétszeres növekedését eredményezte az adalék nélküli mintákhoz képest. A 25 m/m% SBB adalékkal készített, 1000°C-on égetett, porított üvegkerámia saválló acéllemezzre, titán ötvözetre (Ti6Al4V) és korund lapra történő plazmaszórásával jól tapadó, megfelelő porozitású (2-6 V/V%) és szilárdságú 115-266 μm vastag bevonatokat állítottunk elő, melyek bioaktivitása közel azonos a tömbi anyagokéval.⁹

Eredményeink alapján a különböző módon előkezelt, az emberi csontokhoz hasonló nyomelemeket tartalmazó állati csont örlemények előnyösen alkalmazhatók bioüvegkerámiák gyártására. A bázisüveg-fritt örleményhez való adalékolásukkal jobban szabályozható minőségű, az adott felhasználási célnak jobban megfelelő tulajdonságú, az élő szervezetbe kedvezőbben beépülő üvegkerámia implantátumok állíthatók elő. Fehérje mentesített, hőkezelt állati csont adalékot tartalmazó üvegkerámiák 1100°C-os égetésével a mesterséges hidroxiapatitot tartalmazóknál nagyobb, a tömör csontokéhoz hasonló hajlítószilárdságú bioüvegkerámiák állíthatók elő. Ezen állati csont adalékkal készített bioüvegkerámiák saválló acél és titánötvözet felületen plazmaszórással jól kötődő, a tömbi anyagokéval azonos bioaktivitású bevonatokat adtak.

A mágneses vasoxidot tartalmazó hidroxiapatit biokerámiák (nanokompozitok) egyre nagyobb szerepet játszanak a gyógyászatban, így előnyösen felhasználhatók MRI vizsgálatoknál kontrasztanyagként, gyógyszerek adott testrészbe történő szállításához, a rákos elváltozások hipertermiás kezeléséhez.¹⁰⁻¹³ Ezen nanokompozitok előállításánál elsősorban a biokompatibilis és bioaktív hidroxiapatitot használják a nagy mágneses momentummal rendelkező magnetit részecskék beágyazására, mivel megakadályozza a magnetit részecskék paramágneses tulajdonságának romlását eredményező szemcsenövekedését és aggregációját. A mágneses nanokompozitok előállítását kezdetben kétféle - egylépcsős és kétlépcsős - eljárással végeztük,¹⁴ annak tisztázására, hogy melyik eredményez jobb minőségű terméket. Az egylépcsős eljárás során Ansar és munkatársai által alkalmazott módon $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ és $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ oldatokból,¹² valamint $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ és FeCl_3 sósavban fel-

oldott 1:2 molarányú keverékből egyidejűleg történt a hidroxiapatit és a magnetit lecsapatása. A kétlépcsős eljárás esetén csapadékos módszerrel előzetesen előállított,⁵ mosott hidroxiapatit gélhez adtuk az előzővel azonos paraméterek (pH-érték 12 és 70°C) alkalmazásával a sósavban feloldott $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ és FeCl_3 keveréket, vagyis az előzetesen előállított hidroxiapatit gélbe ágyaztuk a vaskloridok oldatából lecsapatott magnetit részecskéket. A kétféle módszerrel kapott 5-40 m/m% magnetit tartalmú kompozitok fázisösszetételének, szemcseszerkezetének, morfológiájának, szimulált testfolyadékban való oldhatóságának, mágneses tulajdonságának és színínger jellemzőinek vizsgálata alapján bebizonyosodott, hogy mindkét módszerrel lehetséges paramágneses nanokompozitok előállítása, melyek tulajdonságai azonban eltérnek.

A keletkező fázisos kristályosodottsági foka és mérete alapján a kétféle módszerrel eltérő bioaktivitású és szuperparamágneses tulajdonságú kompozitok állíthatók elő. A rácsparaméterek vizsgálata alapján csupán az egylépcsős módszernél figyelhető meg a Fe^{3+} ionok hidroxiapatit kristályszerkezetébe, a hexagonális csatornába való beépülése, ami csökkenti a szimulált testfolyadékban való oldhatóságot, s ezáltal felhasználható az oldhatóság szabályozására. A mágneses nanokompozitok színíngerjellemezőinek vizsgálata alapján a világossági tényező (L) értéke a mágneses szuszceptibilitással összhangban változik, így a kevésbé időigényes színmérés eredményeiből is következtetni lehet a mágneses tulajdonságok változására.

A vizsgálati eredmények alapján a kétféle módszerrel eltérő mágneses tulajdonságú és oldhatóságú mágneses nanokompozitok állíthatók elő, azonban az egylépcsős eljárással készítették egyrészt kedvezőbb szuperparamágneses tulajdonságokkal rendelkeztek, másrészt kisebb oldhatóságukból adódó nagyobb stabilitásuk alapján is alkalmasabbak a gyakorlati felhasználásra.

3. Alkáli aktivált kötőanyagok fejlesztése

A különböző cementek gyártási kapacitása a 2010-es években elérte az évi 4 milliárd tonnát, a belőlük készült betonok pedig a víz után az emberiség legnagyobb mennyiségben használt anyagává váltak. Ez egyben azt is jelenti, hogy napjainkban alig készül olyan műtárgy, ahol ne használnának cementet, illetve az abból készült betont. Minden kedvező tulajdonságuk mellett egyre nagyobb gondokat okoz azonban a környezetre gyakorolt káros hatásuk. Kis túlzással elmondható, hogy 1 tonna cement előállítása 1 tonna CO_2 emissziójával jár,^{18,19} aminek jelentős része nem is csökkenthető, hiszen az egyik fő nyersanyagból, a mészkőből – a kémia törvényeinek engedelmessé – az égetés során mindig felszabadul a CO_2 . A másik fő probléma a tájrombolás, a hatalmas mészkő-igény miatt a szó legszorosabb értelmében mészkő hegyek tűnnek el a bányászat során. Ezekre a problémákra már hosszú ideje keresik a megoldást a szakemberek, és sokáig úgy vélték, az alkáli aktivált szervesetlen polimerek megoldást jelenthetnek. A

kutatások előrehaladtával a hagyományosnak tekinthető, kötőanyagként szolgáló felhasználás mellé felzárkózott az egyedi, unikális sajátságokkal bíró termékek – kompozitok, katalizátor hordozók, hőszigetelő sajátságú anyagok – fejlesztése is.

Tény, hogy alkáli aktivált cementek előállítására csak olyan kiindulási komponensek alkalmasak, amelyek már eleve reaktív állapotúak. A kellő reaktivitás elérésére szinte kizárólag hőkezelés szolgált, mint például a granulált kohósalak, szénpernye, vagy a metakaolin esetén. Kísérleteink során bizonyítottuk, hogy a hőkezelés mellett a mechanokémiai aktiválás is alkalmas a puccolános sajátságok javítására.²⁰ Ennek során megállapítottuk, hogy bolygómalomban történő őrléssel előkészített alapanyagok nagyobb reaktivitással bírnak és a belőlük készült termékek jobb mechanikai szilárdsággal rendelkeznek, mint a termikusan kezelték (a metakaolin esetén például a nyomószilárdság kb. 44 MPa) amellet, hogy a fajlagos energia-bevitel kisebb. Kísérleteink során egy jelzőszámot, az ún. amorfizációs fokot definiáltunk, aminek segítségével előre jósolható az alapanyag reakciókészsége és így a kötőanyag szilárdsága is. Az amorfizáció és a kötésviszonyok alakulása – mind a termikus, mind a mechanokémiai aktiválás esetén – jól nyomon követhető röntgendiffrakciós és Fourier-transzformációs infravörös (FT-IR) technika alkalmazásával. Ez utóbbi módszer esetén a két eljárás során kialakuló amorf anyagrendszer összetételének atomi szinteken jelentkező különbségei is detektálhatók. Ezen megfontolások alapján sikeresen aktiváltunk olyan hulladékanyagot, mint a kristályos kohókö,²¹ ami összetételében igen hasonlít a granulált kohósalakhoz, azonban kiindulási állapotában tökéletesen kristályos, így teljesen inert. A kidolgozott paraméterek mentén végzett mechanokémiai aktiválás hatására reaktív alapanyag nyerhető, ami nagyobb szilárdságú terméket eredményez, mint a granulált kohósalakból készítették és a szilárdság abszolút értéke is számottevő (49 MPa).

Az AAC-kel kapcsolatos kutatásaink egyik hangsúlyos irányvonalát az ipari hulladékanyagok felhasználhatóságának vizsgálata jelenti. Az már közismert tény, hogy a salak, pernye alkalmas erre a célra, de léteznek olyan komponensek is, amelyekre eddig kevesebb figyelmet fordítottak. Ilyen az építési hulladékanyagok közül a beton. Mivel a betoniparban súlyos problémákat okoz az adalékanyag egyre növekvő hiánya, a törmelék beton őrlésével és frakcionálásával potenciális nyersanyag nyerhető. A képződő finom frakció azonban nem alkalmas a fenti célokra, tehát nem lehet maradéktalanul eltüntetni a beton hulladékot. Ez a komponens azonban alkalmas lehet alkáli aktivált cementek előállítására, már csak azért is, mert éppen a legfinomabb szemcseméret-tartományban dúsulnak a klinkerásványok hidratációs termékei, amelyek összetétele jól korrelál az AAC-k előállításakor megkövetelt Si/Al és Na/Al atomarányokkal. Kísérleteink során bizonyítottuk, hogy a megfelelő arányban alkalmazott betonőrlemény képes a geopolimerizációs folyamatok lejátszására, megfelelő nyomószilárdságú (10 MPa) termék nyerhető. Amennyiben

nagyobb szilárdság elérése szükséges, úgy valamely aktívabb alapanyag (salak, pernye, metakaolin), hozzáadásával ez gond nélkül megvalósítható.

Az AAC-k természetes nyersanyagokból is létrehozhatók; Magyarország például bővelkedik egy speciális, nagy amorf tartalommal bíró kőzetben, a perlitben, amelynek összetétele megfelel az új típusú kötőanyagok előállításához. Kísérleteink során egy speciális, perlit bázisú AAC – duzzasztott perlit kompozit előállítása volt a célunk, amely jó hőszigetelő sajátságú építőipari terméként szolgálhat. A természetes perlit kőzetet nagyenergiájú őrléssel mechanokémiailag aktiváltuk, így megfelelő kiindulási anyagot kaptunk az alkáli aktivált cementek előállítására, a kapott nyomószilárdsági érték 37 MPa. A hőszigetelési sajátságok javítására duzzasztott perlitet használtunk, 10 m/m% mennyiségben. Meglepő módon a szilárdsági sajátságok csak kis értékben romlottak, a hővezetési tényező értéke pedig 0,10 és 0,15 W/mK között változik, így elmondható, hogy a perlit bázisú AAC-k hőszigetelő sajátságú építőelemek előállítására remekül megfelelnek.

Szintén a kompozitok családjába tartozó szerkezeti anyagok fejlesztése volt a célunk, amikor AAC bázisú, gumihulladékkal adalékolt, egyben szálerősített termékek fejlesztését végeztük. Arra törekedtünk, hogy a lehető legnagyobb arányban alkalmazzunk hulladékanyagokat, így már az AAC mátrix kialakítására is salakot használtunk, a szálerősítést pedig hulladékként keletkező ún. kaowool szálak felhasználásával végeztük. Problémaként jelentkezett a gumiszemcsék hidrofób viselkedése, ami a mátrix szerkezetét, így a szilárdságot nagymértékben gyengítette. A minél intenzívebb nedvesítés elérésére a gumiszemcsék felületét és ezzel egy időben kötés-szerkezetét többféle technikával módosítottuk (lúg, szerves és szervetlen savak, UV besugárzás, hőkezelés). A legjobb eredményt kénsavas kezeléssel értük el, aminek hatására csaknem 75%-kal nőtt a szilárdság. A mikroszerkezetben bekövetkező változásokat pásztázó elektronmikroszkópos technikával követtük nyomon. Az így előállított kompozit anyagok speciális tulajdonságai közé tartozik, hogy a normál betonokhoz képest jelentősebben ellenállnak a ciklikus terheléseknek. Megállapítottuk, hogy a kötőanyagok ridegsége gumi adalékolással csökkenthető, ezáltal a ciklikusan ismétlődő mechanikai hatásokkal szembeni ellenállóképességük is javítható.

Az AAC-k további kedvező sajátsága, hogy kiválóan habosíthatók. Az AAC habok, mint környezetbarát, porózus anyagok speciális tulajdonságokkal (habzás utáni kismértékű zsugorodás, mechanikai és kémiai stabilitás, nagy hőmérsékleti ellenállás) rendelkeznek, amelyek az építőipari alkalmazásokon (pl. hőszigetelés) túl lehetővé teszik különböző célú katalizátorhordozóként történő felhasználásukat is. Kutatási munkánk során elsődleges szándékunk volt metakaolin alapon, ún. kombinált eljárással (elszappanosítás/peroxid-bontás/gélesítés) olyan megfelelően nagy, főként nyílt porozitású (>50 V/V%) és értékelhető nyomószilárdságú (>1 MPa) habok előállítása, amelyek felületén TiO₂

részecskék immobilizálhatók és ezáltal fotokatalitikus víz-tisztításnál alkalmazhatók. A minták porozitása és pórusméret-eloszlása az előállítási körülmények megfelelő megválasztásával tervezetten változtatható; közel 60 V/V%-os nyílt porozitás is elérhető. Kísérleteink során felfedeztük, hogy az AAC habok a pórusszerkezetüktől függően önmagukban, TiO_2 részecskék nélkül is képesek fotokémiai aktivitásra, akár 55%-os bontási hatékonyság is tapasztalható. A habok adszorpciós és fotokémiai tulajdonságait (a bontó képességet) a kialakuló pórusszerkezet befolyásolja, bizonyítottuk, hogy a minták bontóképessége és morfológiája között korreláció áll fenn, ami az égetési hőmérséklettel befolyásolható, szabályozható.

Megfigyeltük, hogy a habok előállítása költség- és energiahatékonyabbá tehető a korábbi habosítási eljárások egyik klasszikus komponense, az olaj elhagyásával. Csak hidrogén peroxid alkalmazásával növelhető a minták nyílt porozitása (75 V/V%), azonban a fotokémiai aktivitás ekkor lényegesen romlik (<30% bontóképesség), ami viszont TiO_2 adagolással javítható (~45%). A geopolimer mátrixban megkötött TiO_2 önmagában is pórusképző hatással bír, az alkalmazott mennyiségének azonban felső határa van (12,5 m/m%). Bontás szempontjából az 5-15 mm³-es pórusok mennyisége a kulcsfontosságú, a nyílt és zárt pórusok méretének és mennyiségének változásai CT (computer tomography) vizsgálattal egyértelműen nyomon követhetők.

4. Kaolinit nanoszerkezetek fejlesztése

A kaolinit egy kétrétegű filloszilikát, mely rendelkezik egy tetraéderez és egy oktaéderez réteggel, ahol szilícium és alumínium központi kationok vannak.²³ Az egymást követő kettősrétegeket hidrogénhid kötések tartják össze, melyek ellensúlyozzák a kettősrétegekben geometriai okokból ébredő feszültségeket. Ha ezek a kötések meggyengülnek, vagy felszakadnak, a feszültségek miatt bekövetkezhet az egyedi kettősrétegek elválása és feltekeredése.²² A természetben megtalálható a kaolinit hidratált alakja a halloysit, melynek feltekeredett cső alakú kristályai vannak. A kaolinit fontos ipari nyersanyag pl. a papír-, a kerámia-, a műanyag- és a gyógyszeripar használja fel a nagy mennyiségben. Fontos tulajdonsága, hogy különböző interkalációs eljárásokkal szerves, illetve szervetlen vendégmolekulákat lehet a rétegek közi térbe juttatni. Ezek az eljárások alkalmas a különböző lelőhelyről származó kaolinitek reaktivitásának, felületi tulajdonságainak, illetve halloysit tartalmának, stb. meghatározására. Napjainkban újra a kutatások középpontjába került ez a terület, mivel a kaolinit lemezek többlépcsős interkalációs módszerekkel nanotekercsökké alakíthatók, melyek így, a már széleskörűen alkalmazott szén- és halloysit nanocsövekhez hasonlóan, pl. műanyag nanokompozit anyagrendszerekben alkalmazhatók. Mivel a természetes tiszta halloysit viszonylag ritka és tulajdonságai (pl. hossz, átmérő) széles tartományban váltakoznak, ezért a tisztán nagy mennyiségben bányászható kaolinit lemezes szerkezetét nanotekercsökké átalakító eljárások fejlesztése indokolt. Ezen eljárások kutatása a nanokompozit anyagrendszerek

mellett fontos a nanopórusos katalizátorok, szelektív adszorbensek, és hatóanyag nanokapszulák előállításához.

A kaolinit nanotekercsökké előállítását többlépcsős interkalációs és deinterkalációs kezelési lépésekkel végzik.^{22,23} Először kismolekulájú szerves vegyületeket (pl. dimetil-szulfoxidot) juttatunk a kaolinit kettősrétegei közé. Ekkor a kaolinit bázislaptávolsága (0,72 nm) megnövekszik (pl. 1,12 nm-re a dimetil-szulfoxidnál), ami röntgendiffrakcióval jól jellemezhető, és az interkalált kaolinitfázis aránya (interkalációfok) meghatározható, mely technológiai szempontból lényeges.²²⁻³³ Az első interkaláció után pl. helyettesítéssel különböző (közvetlenül be nem vihető) vegyületeket (pl. metanolt) tudunk a kaolinitrétegek közé beépíteni. A kezelése során egyre nagyobb méretű vendégmolekulákat (pl. cetil-trimetil-ammónium-kloridot) tudunk a rétegek közi térbe juttatni, melyeket intenzív mosással eltávolítva (deinterkaláció) a kettősrétegek a hidrogénhid kötések hiányában feltekerednek. Ezeket a kezelési lépéseket évtizedek óta alkalmazzák kaolinit nanotekercsökké előállítására,^{22,23,33} azonban az eljárások legtöbbször sok lépést, hosszú időt és nagy mennyiségű vegyszert igényelnek. Napjainkban tehát ezeknek az eljárásoknak a vizsgálata és hatékonyságának növelése elengedhetetlen. Tanszékünkön jelenleg a kaolinit nanoszerkezetekhez kapcsolódó kutatások célja gyors, környezetbarát interkalációs szereket felhasználó, gazdaságos eljárások fejlesztése.

A kaolinit nanotekercsökké előállításának első prekursor előállítási lépésénél részletesen tanulmányoztunk egy újfajta költséghatékony homogenizációs interkalációs módszert.^{24,25,27-30} Elemeztük a kaolinit-karbamid, kaolinit-dimetil-szulfoxid (kaolinit-DMSO), kaolinit-formamid (kaolinit-F), kaolinit-ammónium-acetát (kaolinit-AAc) és kaolinit-N-metilformamid (kaolinit-NMF) komplex előállítását befolyásoló reakció paramétereit. Az interkalációs reakció jellemzésére elsődlegesen az interkalációfokot használtuk. Az Avrami-Erofeev diffúzióra módosított egyenletet alkalmaztuk az interkaláció kinetikai leírására.³⁰ Igazoltuk, hogy a homogenizációs módszer kiküszöböli a korábbi hagyományos oldatos és mechanokémiai módszerek gyengeségeit. Ugyanis a homogenizációs módszer nagy interkalációfokot eredményez, amihez egy nagyságrenddel kevesebb vegyszer szükséges, mint az oldatos módszernél, és a kaolinit kristályosodottságát nem rontja úgy, mint a mechanokémiai módszer. Megállapítottuk, hogy a karbamid, DMSO és NMF interkalációja erőteljesen függ az érlelési hőmérséklettől, és enyhén melegítve (60, vagy 80°C-on) a kiindulási keverékekkel rövid idő (3 és 24 óra) alatt teljes interkalációt érhetünk el, míg szobahőmérsékleten ez tízszer annyi ideig tart.³⁰ Az F interkalációját a hőmérséklet kevésbé befolyásolta. Az AAC interkalációjának gyorsításához és növeléséhez a 0°C alatti érlelés bizonyult hatékonynak.^{24,27,28}

A prekursorból második lépésben nedves metanolos 1,12 nm bázislaptávolságú kaolinit-metanol komplexet alakíthatunk ki.^{22,23,33} Az irodalomban többnyire kaolinit-DMSO

prekurzort alkalmaznak. Kimutattuk, hogy a természetes karbamiddal képzett kaolinit komplex is alkalmas az 1,12 nm-es kaolinit-metanol komplex hatékony előállítására (kb. 80%-ban). Szobahőmérsékleten, és 150°C-on szárítva az interkalátum bázislaptávolsága 0,86 nm-re és 0,83 nm-re csökkent a rétegek közötti kötetlen metanol molekulák kilépésével, ahol ojtással (grafting) metoxi-csoportok épültek be a kaolinit szerkezetébe. Megállapítottuk, hogy a 0,83 nm-es metoxilált kaolinit könnyen újrainterkalálható metanollal 1,12 nm-es komplexszé. A kaolinit-metanol komplex kémiai összetételét a kaolinit-DMSO és -karbamid prekuzorral is $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3,7}(\text{OCH}_3)_{0,3}$ képlettel jellemeztük. Kísérleti eredményeinket alátámasztották az együttműködő molekuláris szimulációt végző kutatók eredményei.

Következő lépésként vizsgáltuk a kaolinit-cetil-trimetil-ammónium-klorid (kaolinit-CTAC) komplex szerkezetét, és előállítási lehetőségét.²⁸ Tanulmányoztuk az első interkalálószerként használt karbamid molekulának, a metoxilált kaolinit szerkezetének és a rétegek közötti metanol molekulák jelenlétének a kaolinit-CTAC komplex kialakulására gyakorolt hatását. Meghatároztuk, hogy a kaolinit-CTAC komplex 3,82 nm-es bázislaptávolsággal és az $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3,7}(\text{OCH}_3)_{0,3}(\text{CTAC})_{1,6}(\text{Me})_{1,6}$ képlettel jellemezhető. Kísérleti eredményeink összhangban voltak az együttműködő molekuláris szimulációt végző kutatókéval.

Egy egyszerű és hatékony kétlépéses szolvotermális eljárást dolgoztunk ki a kaolinit-CTAC komplex (és a kaolinit nanotekercsek) közvetlen előállítására.^{28,29} A kidolgozott, megközelítésében új módszer a korábbi kutatások^{25,32,33} tapasztalatait ötvözi úgy, hogy az eljárásban csökkenteni lehessen a reagensek mennyiségét és a kezelési lépések számát. Ezzel az eljárással a nanotekercsek előállításához fontos kaolinit-CTAC komplexet a minták előzetes metanolos kezelése nélkül tudjuk kialakítani. Ezen eljárás kidolgozásához annak az egyszerű ténynek a felismerése kellett, hogy a korábbi kezeléseket köztes interkalálószerre és a végső szilárd reagens oldószere (a metanol) ugyanaz.

Két- és háromlépéses szolvotermális eljárásokkal kaolinit-karbamid, kaolinit-DMSO, kaolinit-NMF prekuzorokból hatékonyan állítottunk elő kaolinit nanotekercseket.^{28,29,31} A termékben 53-66% arányban előállított metoxilált kaolinit nanotekercsek bázislaptávolsága változó 0,76-0,90 nm volt. A nanotekercsek külső átmérője 22-75 nm, hossza 218-2287 nm, hossz/átmérő aránya 5-74 között volt. Kísérleteinkben szorosán együttműködtünk atomi léptékű szerkezeti vizsgálatot és molekuláris szimulációt végző egyetemi kollégákkal.

Hivatkozások

1. Ravaglioli, A.; Krajewski, A. *Bioceramics and the human body*, Springer: Dordrecht, **1992**.
<https://doi.org/10.1007/978-94-011-2896-4>
2. Hench, L.L. *An Introduction to Bioceramics*, Imperial College Press: London, **2013**.
<https://doi.org/10.1142/p884>
3. Kokubo, T. *Bioceramics and their clinical applications*, CRC Press: Cambridge, **2008**.
<https://doi.org/10.1533/9781845694227>
4. Bakó, Z.; Kotsis, I. *Ceram. Int.* **1992**, *18*, 373-378.
[https://doi.org/10.1016/0272-8842\(92\)90068-0](https://doi.org/10.1016/0272-8842(92)90068-0)
5. Kotsis, L.-né; Eniszné, B.M.; Korim, T. *Magyar Szabadalom CO 4B 35/447-1996*, **1996**.
6. Dobrádi, A.; Enisz-Bódogh, M.; Kovács, K.; Balczár, I. *Ceram. Int.* **2015**, *41*, 4874-4881.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.046>
7. Dobrádi, A.; Enisz-Bódogh, M.; Kovács, K.; Korim, T. *Ceram. Int.* **2016**, *42*, 3706-3714.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.159>
8. Kokubo, T.; Ito, S.; Huang, Z.T.; Hayashi, T.; Sakka, S.; Kitsugi, T.; Yamamuro, T. *Biomed. Mater. Res.* **1990**, *24*, 331-343.
<https://doi.org/10.1002/jbm.820240306>
9. Dobrádi, A.; Enisz-Bódogh, M.; Kovács, K. *Process. Appl. Ceram.* **2017**, *1*, 113-119.
<https://doi.org/10.2298/PAC1702113D>
10. Iannotti, V.; Adamiano, A.; Ausanio, G.; Lanotte, L.; Aquilanti, G.; Coey, J.M.D.; Lantieri, M.; Spina, G.; Fittipaldi, M.; Margaritis, G.; Trohidou, K.; Sprio, S.; Montesi, M.; Panseri, S.; Sandri, M.; Iafisco, M.; Tampieri, A. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4446-4458.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b03143>
11. Zilm, M.E.; Chen, L.; Sharma, V.; McDannald, A.; Jain, M.; Ramprasad, R.; Wei, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 16457-16465.
<https://doi.org/10.1039/C6CP00474A>
12. Ansar, E. B.; Ajeesh, M.; Yokogawa, Y.; Wunderlich, W.; Varma, H. J. *Amer. Ceram. Soc.* **2012**, *95*, 2695-2699.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.05033.x>
13. Barabás, R.; Rigó, M.; Eniszné-Bódogh, M. *Studia UBB Chemia*, **2018**, *53*, 137-154.
<https://doi.org/10.24193/subbchem.2018.3.11>
14. Jakab, M.; Enisz-Bódogh, M.; Makó, É.; Kovács, K.; Orbán, Sz.; Horváth, B. *Process. Appl. Ceram.* **2020**, *14*, 321-328.
<https://doi.org/10.2298/PAC2004321J>
15. Duxson, P.; Provis, J.L.; Lukey, G.C.; van Deventer, J.S.J. *Cem. Concr. Res.* **2007**, *37*, 1590-1597.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.018>
16. Roy, D.M. *Cem. Concr. Res.* **1999**, *29*, 249-254.
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00093-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00093-3)
17. Palomo, A.; Grutzeck, M.W.; Blanco, M.T. *Cem. Concr. Res.* **1999**, *29*, 1323-1329.
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00243-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00243-9)
18. Worrell, E.; Price, L.; Martin, N.; Hendriks, C.; Meida, L.O. *Annu. Rev. Energy Env.* **2001**, *26*, 303-329.
<https://doi.org/10.1146/annurev.energy.26.1.303>
19. Yang, K.H.; Song, J.K.; Song, K.I. *J. Cleaner Prod.* **2013**, *39*, 265-272.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.08.001>
20. Balczár, I.; Kovács, A.; Korim, T.; Makó, É. *Ceram. Int.* **2016**, *42*, 15367-15375.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.182>
21. Balczár, I.; Korim, T.; Hullár, H.; Boros, A.; Makó, É. *Constr. Build. Mater.* **2017**, *137*, 216-223.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.01.121>

22. Yuan, P.; Thill, A.; Bergaya, F. *Nanosized Tubular Clay Minerals: Halloysite and Imogolite*, Elsevier: Amsterdam, **2016**.
23. Bergaya, F.; Lagaly, G. *Handbook of Clay Science*, Elsevier: Amsterdam, **2013**.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00028-6>
24. Makó, É.; Kovács, A.; Ható, Z.; Zsirka, B.; Kristóf, T. J. *Colloid Interface Sci.* **2014**, 431, 125–131.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.06.006>
25. Makó, É.; Kovács, A.; Ható, Z.; Kristóf, T. *Appl. Surface Sci.* **2015**, 357, 626–634.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.081>
26. Makó, É.; Kovács, A.; Katona, R.; Kristóf, T. *Colloid. Surface. A* **2016**, 508, 265–273.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.035>
27. Kovács, A.; Makó, É. *Colloid. Surface. A* **2016**, 508, 70–78.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.025>
28. Makó, É.; Kovács, A.; Antal, V.; Kristóf, T. *Appl. Clay Sci.* **2017**, 146, 131–139.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.05.042>
29. Kovács, A. Ph.D. *Disszertáció*, Pannon Egyetem, 2018.
30. Makó, É.; Kovács, A.; Kristóf, T. *Appl. Clay Sci.* **2019**, 182, 105287.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105287>
31. Makó, É.; Dódonny, I.; Pekker, P.; Pósfai, M.; Kovács, A.; Ható, Z.; Kristóf, T. *Appl. Clay Sci.* **2020**, 198, 105800.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105800>
32. Xu, H.; Jin, X.; Chen, P.; Shao, G.; Wang, H.; Chen, D.; Lu, H.; Zhang, R. *Ceram. Int.* **2015**, 41, 6463–6469.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.085>
33. Yuan, P.; Tan, D.; Annabi-Bergaya, F.; Yan, W.; Liu, D.; Liu, Z. *Appl. Clay Sci.* **2013**, 83–84, 68–76.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.027>

Development of nonmetallic inorganic functional materials and nanostructures

In this paper, three major research fields of the Department of Materials Engineering (from the University of Pannonia) are presented, which are related to bioactive ceramics, alkali-activated cements, and kaolinite nanostructures.

In the field of bioactive ceramics, calcium phosphate based biomaterials have an important role in bone replacement application due to their ability to form direct contact with bone tissue. The mechanical properties of bioactive materials limit their range of applications. In order to improve the mechanical strength apatite, whitlockite and wollastonite containing glass-ceramics were prepared. In our studies different crystalline phase forming additives were used in a bioactive glass matrix. Hydroxyapatite-iron oxide (HAIO) nanocomposites are getting an increasing role in various medical and therapeutic applications. In these studies different HAIO nanocomposites were prepared by different wet chemical methods, and their physical, chemical and biological properties were determined.

During the development of alkali-activated cements (AACs), the primary goal is to investigate the usability of alternative raw materials that have little or no cementitious properties. In order to use crystalline and hydraulically unreactive air-cooled blast furnace slag for the production of new types of binders, a new activation method, called mechanochemical activation, was developed. By optimizing technological parameters, the concrete debris from construction and demolition waste is also suitable for the production of AACs. Composite material systems can be produced from natural raw materials (e.g. perlite) or entirely from waste materials, which have thermal insulating properties and are excellent for vibration damping. By developing a special foaming technique, it is possible to create structural materials, which are suitable for acting as catalyst supports or even as catalysts due to their adequate photochemical activity.

In the field of kaolinite nanostructures, the formation of nanoscrolls was investigated to develop such a multi-step intercalation procedure, which requires less time, fewer steps and less amount of reagents. First, the direct intercalation of kaolinite with formamide (F), ammonium acetate (AAc), urea, N-methylformamide (NMF) and dimethyl sulfoxide (DMSO) was studied. Next, the methanol (Me) intercalation of prepared precursors was tested. Finally, the intercalation of cetyltrimethylammonium chloride (CTAC) and the formation of kaolinite nanoscrolls from kaolinite-CTAC complexes were examined. In comparison with the generally applied solution intercalation method, the homogenization intercalation of kaolinite with F, AAc, urea, NMF and DMSO required an order of magnitude lower amount of reagents to achieve high degree of intercalation. The homogenization method (contrary to the mechanochemical one) did not cause any deformation of the kaolinite structure. The degree of intercalation of AAc, NMF, urea and DMSO strongly depended on the aging temperature. While the highest degree of intercalation of AAc was achieved by cooling at -24°C , that of DMSO, NMF and urea was achieved by heating at slightly above room temperature. We verified that beside the usually used kaolinite-DMSO complex the eco-friendly kaolinite-urea complex can also be successfully applied for production of the technologically important 1.12-nm kaolinite-Me complex. After drying these complexes, the basal spacing decreased to 0.84 nm or 0.83 nm. We can give the chemical formula of the dried kaolinite-Me complex as $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3.7}(\text{OCH}_3)_{0.3}$. We established that this methanol-grafted kaolinite can easily be intercalated by liquid Me. After the intercalation of CTAC, the kaolinite-CTAC complex was identified at a basal spacing of 3.82 nm with the chemical formula of $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3.7}(\text{OCH}_3)_{0.3}(\text{CTAC})_{1.6}(\text{Me})_{1.6}$. In the case of the production of kaolinite nanoscrolls, the two-step solvothermal treatment of kaolinite-urea precursor yielded the highest efficiency, where the cointercalation of CTAC and Me was achieved. The methanol-grafted nanoscrolls have a variable but larger basal spacing (from 0.76 to 0.90 nm). Their external diameters range from 22 to 75 nm, lengths from 218 to 2287 nm, aspect ratios from 5 to 74.

A 127. évfolyam szerzői

Bakonyi Péter.....	132	Kovács András.....	153
Bakos József.....	137	Kristóf János	126
Balogh György Tibor.....	21	Kristóf Tamás	144
Bélafiné Bakó Katalin	132	Kristófné Makó Éva.....	153
Benke Zsanett Amália	89	Kuszmán János	53
Boda Dezső.....	144	Lakk-Bogáth Dóra	110
Boros Adrienn.....	153	László Krisztina.....	15
Császár Zsófia.....	137	Mádai Eszter	144
Csörgeiné Kurin Krisztina	37	Major Máté Miklós.....	137
Dargó Gergő	21	Maksó Lilla.....	103
Domán Andrea.....	15	Nagy Enikő	103
Eniszné Bódogh Margit.....	153	Nemestóthy Nándor	132
Farkas Gergely	137	Nyulászi László	82
Fertig Dávid	144	Orbán Miklós.....	37
Fodor Lajos	118	Perczel András.....	58
Gyűjtő Imre	82	Porcs-Makkay Márta	82
Hancsók Jenő	103	Remete Attila Márió	89
Ható Zoltán	144	Sarkadi Zsófia	144
Hazai László	31	Simig Gyula	82
Hegedűs-Dobrádi Annamária	153	Sipos Pál.....	48
Horváth Erzsébet	126	Skodáné Földes Rita	102, 103
Horváth Ottó	118	Sohár Pál	52
Ispán Dávid.....	103	Soósné Balczár Ida	153
Iván Béla	2	Szabóné Bárdos Erzsébet.....	118
Jakab Miklós.....	153	Szakonyi Zsolt	46
Kaizer József.....	110	Szalai István.....	37
Keglevich András	31	Vágvölgyi Veronika.....	126
Keglevich Péter.....	31	Valicsek Zsolt.....	118
Kiss Loránd.....	89	Valiskó Mónika.....	144
Koók László	132	Volk Balázs	82
Korim Tamás	153	Zsirka Balázs	126
Kotschy András	75		

A kiadvány a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával készült

Főszerkesztő: Sohár Pál

Szerkesztő: Huszthy Péter

Technikai szerkesztő: Dinnyés Tünde

A szerkesztőség címe:

ELTE Kémiai Intézet, Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék, 1117 Budapest, Pázmány sétány 1A;
telefon: 372-2911; e-mail: huszthy25@gmail.com

Kiadó:

Magyar Kémikusok Egyesülete, 1015 Budapest, Hattyú u. 16. II/8.; Felelős kiadó: Androsits Beáta
telefon: 201-6883; e-mail: androsits@mke.org.hu

URL: <http://www.mke.org.hu>

Internetes változat: <http://www.mkf.mke.org.hu>

Nyomda:

Europrinting Kft., 1185 Budapest, Lajta utca 3. Telefon: +36 1 287 8495, +36 70 381 8239

Felelős vezető: Endzsel Ernő

Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete

Előfizetési díj egy évre MKE tagoknak 1400,- forint, közületeknek 5000,- forint.

Közleményeink kivonatossan is csak a lapunkra való hivatkozással vehetők át.

Egyes cikkek teljes egészben való átvételéhez a szerkesztőség külön engedélye szükséges.
A folyóiratot az MTA MTMT indexeli és a REAL, továbbá az Országos Széchényi Könyvtár (OSZK)
Elektronikus Periodika Adatbázisa és Archívuma (EPA) is archíválja.

Index: 25.540

ISSN 1418-9933 (Nyomtatott)

ISSN 1418-8600 (Online)

