



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Redoxi-aktív katalizátorok szintézise, szerkezetvizsgálata és felhasználása

KÉSZÍTETTE:

Timár Zita

Vegyész MSc

I. évfolyam

TÉMAVEZETŐK:

Dr. Pálinkó István, egyetemi docens

Dr. Csendes Zita,

Varga Gábor, PhD hallgató

Szeged

2014

Tartalomjegyzék

1.	Bevezetés és célkitűzés	3
2.	Irodalmi áttekintés	5
2.1.	Az enzimek tulajdonságai	5
2.2.	A szuperoxid dizmutázok	5
2.2.1.	A Cu,Zn-tartalmú SOD enzim	6
2.3.	A bioinspirált heterogén katalízis	8
2.4.	A réteges kettős hidroxidok	10
2.5.	Az együttelecsapásos interkaláció irodalmi előzményei	12
2.6.	Röntgenabszorpciós spektroszkópia	13
2.7.	Röntgendiffraktometria (XRD)	15
2.8.	Pásztázó elektronminkroszkóp (SEM)	17
2.9.	A ciklohexén oxidációja	17
3.	Kísérleti rész	19
3.1.	Felhasznált anyagok	19
3.2.	A felületi komplexek előállítása	19
3.3.	Az LDH előállítása	20
3.4.	Mennyiségi meghatározás	21
3.5.	Röntgenabszorpciós spektroszkópia	22
3.6.	Közép IR spektroszkópia	22
3.7.	Távoli IR spektroszkópia	22
3.8.	További anyagvizsgáló módszerek (LDH-k jellemzésére)	23
3.9.	A ciklohexén oxidációja	23
4.	Eredmények és értékelésük	24
4.1.	Cu(II)-tartalmú felületi komplexek vizsgálata	24
4.1.1.	Mennyiségi meghatározás	24
4.1.2.	Infravörös spektroszkópia	24

4.2. Ca_2Al -LDH-ba interkalált komplexek jellemzése.....	35
4.2.1. A szintézis körülményeinek optimalizása	35
4.2.2. Az interkaláció bizonyítása.....	47
4.2.3. A komplexek szerkezetének meghatározása	51
4.2.4. Az aminosavtartalom meghatározása	60
4.3. A ciklohexén oxidációja.....	61
4.3.1. A felületre kötött komplexek katalitikus reakciói	61
4.3.2. Az LDH hordozós komplexek katalitikus reakciói	66
5. Összefoglalás	70
6. Irodalomjegyzék	72

1. Bevezetés és célkitűzés

Az enzimek a természet leghatékonyabb katalizátorai, szelektivitásuk és aktivitásuk kiemelkedő, viszont hátrányuk az, hogy csak a szervezetben fennálló körülmények között működőképesek, így ipari és laboratóriumi alkalmazásuk korlátozott. További problémát jelent az is, hogy az enzimek homogén katalizátorok, ezért a reakcióelegyből való visszanyerésük nehézkes.

Célom olyan katalizátorok előállítása volt, melyek tulajdonságai az enzimekéhez hasonló, viszont változatosabb reakciókörülmények között is működőképesek. Ennek elérése érdekében a Cu,Zn-tartalmú szuperoxid dizmutáz (SOD) enzim aktív centrumának funkcionális modelljeit immobilizáltam kovalens kötással, klórpropilezett szilikagélen és Merrifield gyantán, illetve interkaláltam kalcium-alumínium réteges kettős hidroxid ($\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$) rétegei közé.

A felületi komplexek előállítása során ligandumként C-védett hisztidint, tirozint, ciszteint és cisztint használtam. LDH-k esetében ugyanezeket az aminosavakat használtam fel anélkül, hogy a funkciós csoportokat védtem volna. Az aminosavak felületre kötése N-alkilezéshez hasonló folyamattal történt. Az aminosav felületre való rögzítése után a Cu(II)-só 2-propanolos oldatának hozzáadásával létrehoztam a rögzített fémion–aminosav komplexet. Ezt nevezzük ligandumban szegény felületi komplexnek. Utolsó lépésben a reakcióelegyhez újabb C-védett aminosav hozzáadásával ligandumban gazdag környezetet biztosítva a fémionnak, lehetőséget adtam a felületi komplex átrendeződésére.

Az interkalált LDH-k szintetizálásának első lépéseként az együttes lecsapás módszerével állítottam elő $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ -t, majd az LDH rétegei közé direkt anion-cserével bejuttattam az aminosav komplexeket vagy egy lépésben, vagy először a megfelelő aminosavat, majd a fémiont vittem be a rétegek közé.

Az előállított komplexek lehetséges szerkezetét röntgenabszorpciós, távoli és közép infravörös spektroszkópiával, illetve röntgendiffrakció módszerével határoztam meg. A katalizátorokat felhasználtam a ciklohexén oxidációjában, melynek során a reakciót gázkromatográffal követtem.

A hordozón rögzített, illetve az LDH-ban interkalált SOD enzimutánzó Cu(II)–aminosav komplexek előállítása minden esetben sikeres volt. A legtöbb immobilizált komplex katalizálta a ciklohexén oxidációját, nagy epoxidszelektivitást mutatva.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Az enzimek tulajdonságai

Az élő szervezetben lejátszódó kémiai reakciók döntő hányada nem önként játszódik le, ugyanis a szervezetben fennálló nyomás és hőmérséklet mellett ezek a reakciók önmagukban lassan mennének végbe, ezek meggyorsításához katalizátorra van szükség. A katalízist az enzimeknek nevezett fehérjék végzik, melyek az átalakuláshoz szükséges reakcióidőt 10^9 – 10^{12} -szeresére fokozhatják azáltal, hogy a reakció lejátszódásához szükséges aktiválási energiát csökkentik, új reakcióutat nyitva.

Az enzimek igen nagymértékben specifikusak a saját szubsztrátjukra nézve, mivel csak az adott vagy azzal nagyon analóg szerkezetű molekulákkal képesek kapcsolatot kialakítani (szubsztrátspecifitás). Az enzimek specifikusak még abból a szempontból is, hogy egy adott molekulának csak egy bizonyos átalakulását képesek katalizálni (reakcióspecifitás). Jellemzőjük még, hogy a reakció egyensúlyi állapotát nem változtatják meg. Metalloenzimeknek nevezzük azokat a fehérjéket, melyek fémiont tartalmaznak. Ez a fémion lehet a harmadlagos szerkezetet stabilizáló passzív tényező, gyakran viszont aktív szerepet játszik a katalízisben. Részt vesz a szubsztrát kötésében, illetve a reakció intermedierjeinek stabilizálásában. A metalloenzimeknek nagy jelentősége van az oxido-redukciós reakciók katalizálásában, ahol a fémion központi szerepet tölt be.

Az enzimek osztályozása:

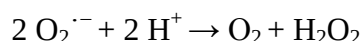
- oxidoreduktázok
- transzferázok
- hidrolázok
- liázok
- izomerázok
- ligázok [1].

2.2. A szuperoxid dizmutázok

A szuperoxid dizmutáz enzimek az evolúció különböző szakaszaiban alakultak ki. A legősibbek feltehetőleg a vas-, illetve a mangántartalmú, prokarióta karakterű enzimek voltak. A vastartalmú SOD az evolúció korai szakaszában jött létre, ekkor

ugyanis a vas biohosszférférhetősége kedvező volt, a légkör kicsi oxigén koncentrációja miatt oldható Fe(II) formában volt jelen. Az oxigénkoncentráció növekedésének következtében egyre inkább a mangántartalmú SOD-ok vették át a szerepet az $O_2^{\cdot-}$ (szuperoxid gyökanion) semlegesítésében. Ekkor a réz még nem volt nagyon hozzáférhető, mivel nagyrészt rosszul oldható réz(I)-szulfid alakban volt jelen. A későbbi szakaszban, az atmoszféra oxidálódva alakulásával, a kialakult sejtmaggal rendelkező eukarióták sejtjeiben létrejött a rézet és cinket tartalmazó metalloprotein. Ez stabilisan köti a fémet Cu(I) és Cu(II) állapotban is, ezért nem veszélyes az eukarióták DNS-tartalmára, ellentétben a vas-, illetve mangántartalmú SOD enzimekkel, melyek könnyen elvesztik Fe(II) és Mn(II) centrumaikat. Az elmúlt években felfedeztek nikkeltartalmú SOD enzimeket is.

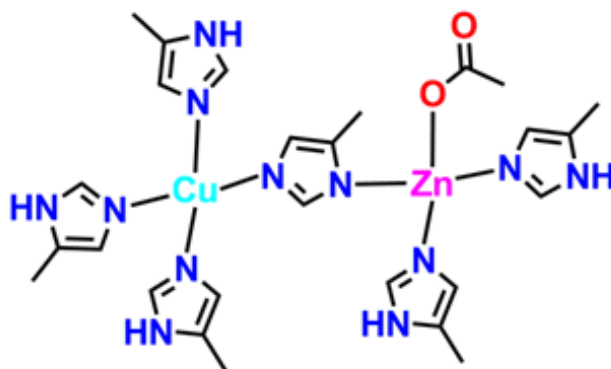
A szuperoxid dizmutáz a toxikus szuperoxid gyökanion diszproporcionálódását katalizálja oxigénné és hidrogén-peroxiddá.



Működésük alapja, hogy a M(I)/M(II) redoxipotenciál a réz, illetve M(II)/M(III) a vas és a mangán esetén az $O_2/O_2^{\cdot-}$, illetve a $O_2^{\cdot-}/O_2^{2-}$ párok redoxipotenciálja közé esik, tehát képesek a szuperoxid gyökaniont oxidálni és redukálni is. A keletkező H_2O_2 ugyancsak reaktív, a kataláz, illetve a peroxidáz enzim végzi a semlegesítését [2,3].

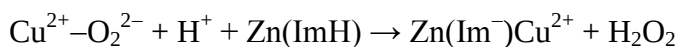
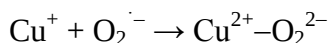
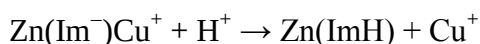
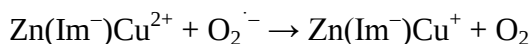
2.2.1. A Cu,Zn-tartalmú SOD enzim

A SOD-enzimek csoportjának legnevesebb képviselői a Cu,Zn-tartalmú SOD-ok. A Cu,Zn-SOD enzim két, viszonylag kicsi alegységből épül fel, mindkettő tartalmaz egy réz- és egy cinkiont, melyeket oxidált formában hídligandumként egy deprotonált imidazolátgyűrű köt össze. A réz esetében további három His, míg a cinknél két His és egy Asp alkotja a koordinációs szférát. Ez a koordinációs szféra a cinknél közel tetraéderes, a rézé viszont erősen torzult, amely átmenetet képez a négyzetes piramisos és a trigonális bipiramisos geometria között (1. ábra).

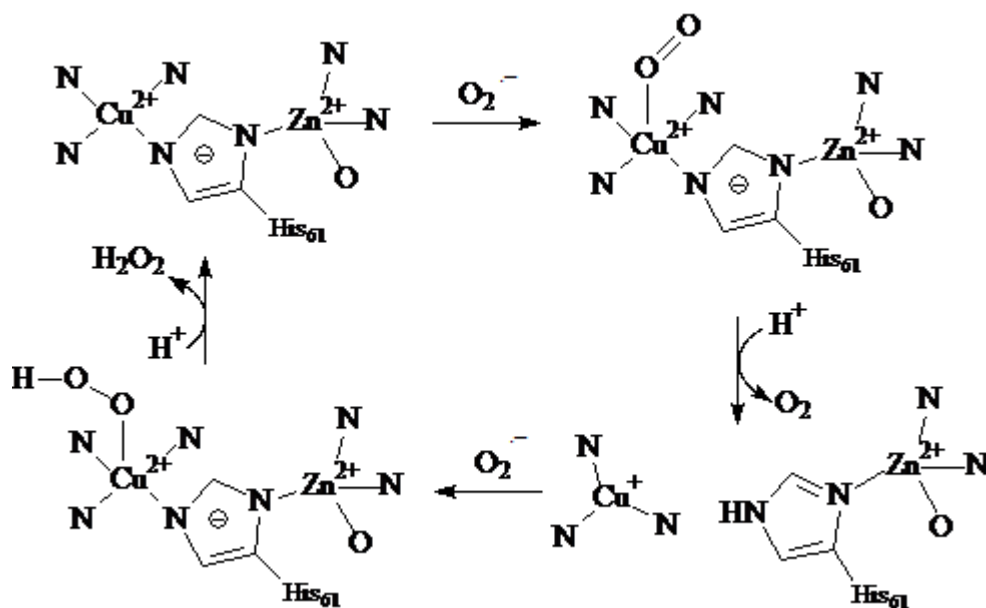


1.ábra: A Cu,Zn-SOD enzim aktív centrumának szerkezete [4]

A réz aktív centruma képes az $O_2^{\cdot-}$ megkötésére. A Zn(II)-ionnak fő funkciója az aktív szerkezet kialakítása és stabilizálása, a katalízisben viszont nem játszik szerepet. Ezzel ellentétben a Cu(II)-ion részt vesz a katalitikus ciklusban, amely során megváltozik az oxidációs állapota. A dizmutálási reakció egyenletei a következők:



A reakció lényeges lépése, hogy a Cu-centrum egyik állapotában oxidál ($O_2^{\cdot-}$ oxidálása), míg a másikban redukál. A szuperoxid gyökanion a vízmolekula helyére koordinálódik, közvetlenül az aktív centrum Cu(II)-ionjához. Első lépésben a koordinált $O_2^{\cdot-}$ -t oxiálja O_2 -né az enzimben kötött Cu(II). A Zn(II) szabályos tetraéderes komplexé alakul azáltal, hogy a redukált Cu(I)-et egy proton kiszorítja az imidazolátról. A második lépésben a fehérjéhez kötött koordinatív telítetlen Cu(I)-et visszaoxidálja Cu(II)-vé a hidrogénkötéssel kapcsolódó $O_2^{\cdot-}$, valamint a $HO_2^{\cdot-}$ -t H_2O_2 -vé protonálja a Zn(II)-hez koordinált HisH (2. ábra). A folyamat hajtóereje a Cu(II) affinitása a His-imidazoláthoz. A reakció igen gyors ($k=2 \times 10^{-9} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), közel van a diffúziós határhoz, így a Cu,Zn-SOD antioxidánsként viselkedve képes a citoszolból eltávolítani a $O_2^{\cdot-}$ -t, így gátolva az öregedést és a sejtek rákos elfajulását [2].



2. ábra A Cu,Zn-tartalmú SOD enzim működésének ábrája [5]

2.3. A bioinspirált heterogén katalízis

A bioinspirált katalízis az enzimek metabolikus sokszínűségét kihasználva vált fontossá a kereskedelmi forgalomban lévő speciális termékek előállításának szempontjából. Az enzimek nagyon sok reakciót képesek katalizálni gyakran magas sztereo- és régiószелеktivitással, amely hagyományos szintézis útján kivitelezhetetlen lenne. Annak ellenére, hogy az enzimek kiemelkedő aktivitással és szelektivitással bírnak, hátrányuk az, hogy csak a szervezetben fennálló körülmények között működőképesek, a reakcióelegyből való kivonásuk nehézkes, így ipari és laboratóriumi alkalmazásuk korlátozott.

A kutatók számára fontos kérdést vetett fel, hogy hogyan lehet az enzimeket katalizátorként használni az iparban úgy, hogy előnyös tulajdonságai megmaradjanak, viszont szélesebb reakciókörülmények között is működőképesek legyenek.

Az egyik megoldást az enzimek hordozón való immobilizálása jelentette, amellyel nemcsak az enzim aktivitását és szelektivitását sikerült megtartani, de a rögzítés által a katalizátor újr felhasználhatóvá vált, csökkentve a költségeket is. Továbbá lehetővé tette, hogy az enzimek egy sor nem-fiziológiás reakciókörülmény között is (szélsőséges hőmérséklet, nem vizes oldószerek) megtartsák működőképességüket. Az immobilizáció mindezek mellett csökkentheti az inhibitorok hatását. Gyakran előfordul, hogy az immobilizáció során az enzim szerkezeti

deformációja következik be, csökkentve ezzel annak aktivitását. Ezért is fontos a folyamat optimalizálása [6].

A másik megoldás lehet az enzim aktív centrumának funkcionális vagy szerkezeti modelljének rögzítése különféle hordozókon. Ha szerkezeti modellt hozunk létre, akkor az enzim aktív centrumának minél pontosabb lemásolására törekszünk. Funkcionális modellezés esetén nem az aktív centrum pontos mását hozzuk létre, hanem olyan modellkomplexek kialakítására törekszünk, melyek az eredeti enzimhez hasonlóan működnek. Az immobilizálás történhet (i) adszorpcióval vagy hidrogénhid-kötéssel, (ii) elektrosztatikus kötéssel (ioncserével) vagy (iii) kovalens kötéssel [7].

A heterogén katalizátorok fő előnye a homogén katalizátorokkal szemben, hogy azok könnyen elválaszthatók a reakcióelegytől, így újrafelhasználhatók. Ez az oka annak, hogy heterogén katalizátorként felhasználva, a szilárd hordozóra rögzített fémkomplexek igen elterjedtek.

Az utóbbi évtizedekben ezek a katalizátorok számos reakcióban kerültek felhasználásra, mint például oxidációs-redukciós, polimerizációs és egyéb szerves kémiai reakciókban. Hordozóként a legideálisabbak a szervesetlen mátrixok (fém-oxidok, agyagásványok, zeolitok, szilikagélek), melyeknek nagy előnye a szerves hordozókkal szemben, hogy kémiaiilag stabilak, mechanikai és termikus stabilitásuk kitűnő [8-10].

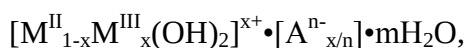
A következőkben néhány irodalmi példán keresztül szeretném bemutatni a Cu(II)-tartalmú biomimetikus komplexek felületre való rögzítésének módjait, illetve az így előállított felületi komplexek különféle reakciókban történő felhasználását. Biomimetikus Cu(II)-tartalmú komplexeket sikeresen adszorbeáltak poli(4-vinilpiridin)-en, az így rögzített komplexet pedig felhasználták a fenol katalitikus oxidálására. A reakció legmagasabb konverziója 56 % volt, emellett a kezdeti Cu(II)-iontartalom 200 mg/L és a leoldódás pedig nem volt több 5 mg/L-nél [11]. A szuperoxid dizmutáz enzimet utánzó Cu(II)- és Cu(II),Zn(II)-tartalmú komplexeket adszorbeáltak szilikagélen. A szabad enzimhez képest a hidrogénkötésen át történő immobilizáció hatására nőtt komplexek SOD-aktivitása [12]. Kationos Cu-hisztidin komplexeket rögzítettek NaY zeolitra. A komplexek összetétele az oldat pH-jától függött, emellett még a koordinációs szféra is változott a zeolit kretreiceiben, néhány esetben a váz egy oxigénatomja az egyik ligandumot váltotta fel [13]. A SOD-enzim utánzó imidazolidas Cu,Zn komplexet elektrosztatikus kötésen keresztül kötöttek montmorillonit felszínére. A felületre való rögzítés hatására kissé csökkent a SOD-aktivitás a szabad

enziméhez képest [14]. Cu(II) komplexeket sikeresen immobilizáltak ZnAl-LDH-ban. Az így előállított anyagokat felhasználták az alkánok peroxidatív oxidációjában és emellett még vizsgálták a katalizátorok újrafelhasználhatóságát. A vizsgálat eredményeként megállapították, hogy ezek az anyagok még ötszöri felhasználás után is újrafelhasználhatóak voltak anélkül, hogy a katalitikus aktivitásukból veszítettek volna. A konverzió értékek közel hasonlóak, míg szelektivitási értékek jobbak voltak, mint a homogén katalizátorok esetében [15]. A bioinspirált imidazolhidas Cu,Zn komplexeket kötöttek különböző típusú szilikagélre ionos kölcsönhatással, utánozva ezzel a Cu,Zn szuperoxid dizmutáz enzim szerkezetét és funkcionalitását. A felületre nem kötött komplex alacsonyabb aktivitást mutatott a szuperoxid gyökkanion diszproporcionálódására, mint amikor ezeket a komplexeket felületre kötötték. A mezopórusos szilikátok szerepe pedig az volt, hogy a proteomikus vázat modellezze [16]. Nagy érdeklődésnek örvend a polimeren rögzített fémkomplexek szerves átalakításokban történő alkalmazása. Ennek vizsgálatára Cu(II)–valin komplexeket építettek keresztkapcsolt poli(sztírol–divinil benzol) kopolimerre. Az első lépésben az aminosavat immobilizálták, míg a másodikban a fémkomplexet alakították ki. Ezzel az összetétellel katalizálták az alkének, illetve az alkoholok oxidációját és vizsgálták a katalizátor újrafelhasználhatóságát. Ezeket az anyagokat többször újra tudták hasznosítani anélkül, hogy a szelektivitásbeli értékekben csökkenés következett volna be [17]. Cu(II)–hisztidin komplexeket kovalens kötéssel kötöttek klórozott polisztirol gyantára, modellezve ezzel a Cu,Zn-SOD enzimet. Az így előállított anyagoknak vizsgálták a SOD aktivitását. Azok a minták, melyek védett aminosavat tartalmaztak ligandumként, kiemelkedő SOD aktivitást mutattak [18]. Cu(II) biomimetikus komplexeket kötöttek szilikagél felszínére és katalizátorként használták fel a 3,5-diterc-butilkatekol oxidációjában. Az immobilizált komplexek nagyobb reaktivitásának bizonyultak szemben a homogén katalizátorokkal [19].

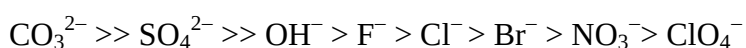
2.4 A réteges kettős hidroxidok

A réteges kettős hidroxidok, angolul layered double hydroxides (a továbbiakban LDH-k), egy, az utóbbi években igen gyakran szintetizált és tanulmányozott anyagcsaládok egyike. Népszerűségük onnan származik, hogy rendkívül széles körben felhasználhatóak, rétegeik közé sokféle anion beépíthető, interkalálható, akár hosszú láncú polimerek anionjai is, kedvező irányban befolyásolva azok fizikai tulajdonságait

(optikai és mágneses tulajdonságok, tűzállóság, mechanikai ellenálló képesség, stb.). Katalitikus tulajdonságuk miatt füstgázok NO_x és SO_x tartalmának csökkentésére is alkalmasak, és fontos lehet az egészségügyben betöltött szerepük is, ahol gyógyszermolekulák anionos formáinak szállítására alkalmazhatók. Az LDH-k természetben előforduló, de szintetikus is előállítható kétdimenziós, cserélhető anionokat tartalmazó, brucit [M^{II}(OH)₂] szerkezetű réteges anyagok. A rétegek pozitív töltésűek a brucitrétegbe beépülő három vegyértékű fémionoknak köszönhetően, melyeket oktaédes elrendezésben OH⁻-ionok vesznek körbe. A rétegek közötti anionokra a pozitív töltések kompenzálása érdekében van szükség, de ezek aránylag könnyen kicserélhetők más anionokra, így adva a vegyészek számára rengeteg lehetőséget az LDH-k módosítására (3. ábra). A réteges kettős hidroxidok általános formulával a következőképpen adhatók meg:



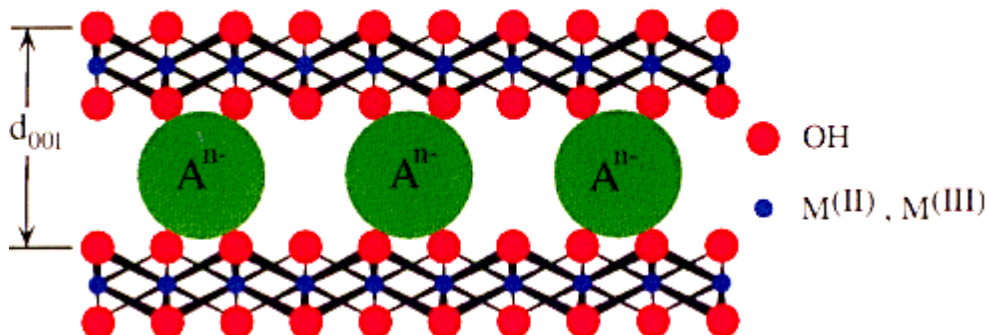
ahol n az anionok töltése, m a rétegek között kötött vízmolekulák száma a hidratált anionokkal, és x a M^{III} fémionok anyagmennyiségének mértékét adja meg a M^{III}- és M^{II}-ionok összes anyagmennyiségéhez mérten. Általában x értéke 0,2–0,4 közt mozog, de könnyen változtatható, és érdemes is ezt tenni, ugyanis ezzel a rétegek töltéssűrűsége és ioncserélő képessége is jelentősen befolyásolható. Abban az esetben, ha növeljük x értékét, (az M^{III} fémionok mennyiségét) nő a rétegek és a rétegek közti tér töltése, és ez változásokat okoz az elemi cella geometriai paramétereiben. Ezen felül a különböző anionok különböző mértékben kötődnek, és így cserélhetők ki az LDH-kban. A megkötődés erősségének csökkenő sorrendje egyszerű anionok esetén:



Ebből a sorból jól látszik, hogy a két vegyértékű karbonátiónt kötődnek meg a legerősebben, ezért szintézisekkor N₂-atmoszférát kell biztosítani, ha a karbonátiónt beépülése nem kívánatos. A polimertartalmú LDH-k gyakran tartalmaznak NO₃⁻, ClO₄⁻ vagy Cl⁻-ionokat, melyekre azért van szükség, hogy csökkenteni lehessen a rétegek közötti elektrosztatikus erőket a nagyméretű szerves anionok beépíthetőségének érdekében. Az LDH-k szerkezete hőkezelés hatására összeomlik (az LDH anyagi minőségétől függően, de általában 773 K környékén), és amorf keverénoxid alakul ki. Vizes vagy vízgőzös kezeléshatására az oxid rehidratálódik, és a réteges szerkezet helyreáll (memória effektus). Ez a jelenség kitűnően felhasználható nagyobb anionok

beépítésére a rétegek közé. Továbbá az újonnan kialakuló LDH-k nagyobb katalitikus aktivitással rendelkeznek, mivel a rehidratáció nem teljesen tökéletesen játszódik le.

Réteges kettős hidroxid



3. ábra Egy LDH sematikus szerkezete [20]

Az LDH-k egyik leginkább elterjedt szerkezetvizsgáló módszere a röntgendiffraktometria. A diffraktogramokon megjelenő (003), (006) és (009) reflexiók, melyek jellemzőek az LDH-kra, mutatják a vizsgált rendszer réteges szerkezetét. A réteges kettős hidroxidokról készült pásztázó elektronmikroszkópos képekkel a részecskék morfológiáját szokás tanulmányozni. Az LDH-k kristályai jellemzően lapos és réteges szerkezetet mutatnak.

2.5 Az együttleszapásos interkaláció irodalmi előzményei

Az interkaláció definíciója: szerves, vagy szervetlen vegyületek bejuttatása a réteges szerkezetű ásványok rétegeközi terébe. A kicserélődés termodinamikailag főleg a pozitív töltésű réteg és a negatív töltésű anionok közt fennálló elektrosztatikus kölcsönhatásoktól függ. Az anioncsere ezen felül, még kismértékben függ a hidratáció megváltozásából adódó felszabaduló energiától. Az interkalálódást számos tényező befolyásolja: a rétegek kémiai összetétele, a pH, az anion anyagi minősége (annál nagyobb az affinitása, minél nagyobb a töltése), valamint a közeg tulajdonságai (általánosságban igaz, hogy vizes közegben inkább a szervetlen anion, míg szerves oldószerben a szerves anion rétegeközi térbe történő bejutása a kedvezményezettebb).

Az interkalált LDH-k előállítására a leggyakrabban használt szintézismódszer az együttes lecsapás technikája. Ennél a módszerrel az oldatunk tartalmazza a két- és háromértékű fémiont, valamint az interkalálódó aniont is. A pH növelésével (pH~10–

13-ig) megkezdődik a réteges kettős szerkezet kialakulása és mindeközben a kialakuló struktúrában végbemegy az anion rétegek közé történő beépülése is. A folyamat során érdemes N_2 atmoszférát alkalmazni, a levegő CO_2 -tartalmának távoltartása érdekében.

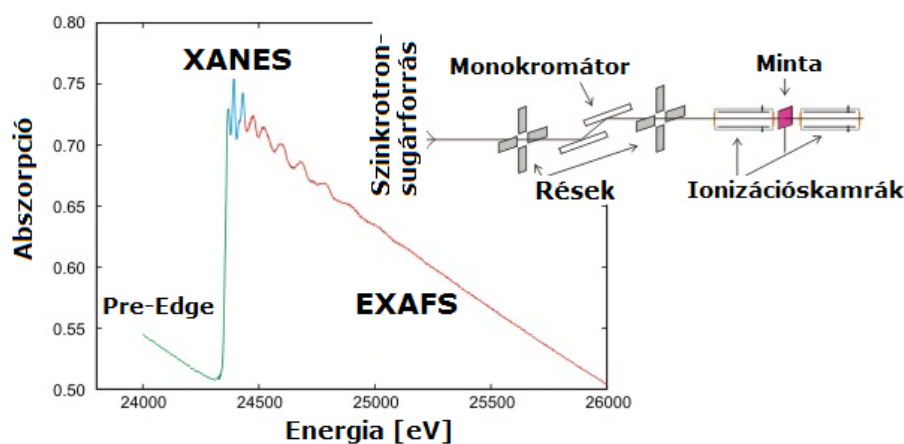
Mint minden dolognak a világon, így ennek a módszernek is vannak előnyei és hátrányai. Az együttes lecsapásos módszer privilégiuma, hogy ha a törzsoldat megfelelő arányban tartalmazza a két- és háromértékű fémiont, akkor a lecsapás folyamán kevés szervetlen, amorf melléktermék keletkezik a rétegalkotó komponensekből. Mindezen felül ez a legegyszerűbb eljárás az interkalált LDH-k előállítására. A szintézismódszer nagy hátránya, hogy nem alkalmazható olyan esetben, mikor magas lúgkoncentráció mellett a két- vagy háromértékű fémion, vagy az anion nem stabilis, illetve az egymás közti reakció lejátszódása a kedvezményezett. További problémaként merülhet fel, hogy a fémsókból származó anionok és az interkalálандó anion közt kompetíció jöhet létre az interkaláció folyamán [20].

2.6. Röntgenabszorpciós spektroszkópia

A röntgenabszorpciós spektroszkópia nagyon fontos szerkezetvizsgálati módszer, melynek különös jelentősége abban rejlik, hogy képes rövid távú információ szolgáltatására anélkül, hogy a mintával szemben követelmény lenne annak hosszú távú rendezettsége. Elméleti alapját a röntgensugár abszorpciója adja, mely a fotoeffektuson alapul azaz, hogy az elnyelődő sugárzás energiája egy belső elektronhéjon kötött elektront lök ki a helyéről, átadva annak energiáját. A fotoenergia növekedésével a röntgensugárzás abszorpciós koeficiense folyamatosan csökken, míg nem eléri egy belső héjon kötött elektron kötési energiáját. Ezt a jelenséget a spektrumban egy éles csúcs jelzi és az ehhez tartozó energiaértéket küszöbenergiának, az irodalomban használt kifejezéssel pedig *threshold energy*-nek nevezik. Ezt követően akár az abszorpciós él utáni 1000 eV-os tartományban is megfigyelhetjük a kialakuló finomszerkezetet. A röntgen abszorpciós mérések nagyon sok hasznos információval szolgálnak, mint például: a kötéstávolság (interatomos távolság), a szomszédos atomok száma (koordinációs szám), a kapcsolódó atomok típusa, kötésszögek, a rendezettség mértéke, a kémiai stabilitás mérték, stb.

Előnyös tulajdonságai, hogy fluoreszcenciás üzemmódban rendkívül nagy érzékenységgel bír, jó a szelektivitása az abszorber atom tekintetében, illetve, hogy egykristályok, amorf anyagok, oldatok és molekuláris gázok egyaránt mérhetőek ezzel a

módszerrel. Ezt a mérési technikát leginkább komplex/koordinációs kémiai vegyületek, homogén és heterogén katalizátorok, vékony organikus filmek, valamint kristályos és amorf félvezetők esetén alkalmazzák. A röntgen abszorpciós spektrumok különböző szakaszokból állnak, melyek külön-külön más információval bírnak (4. ábra).



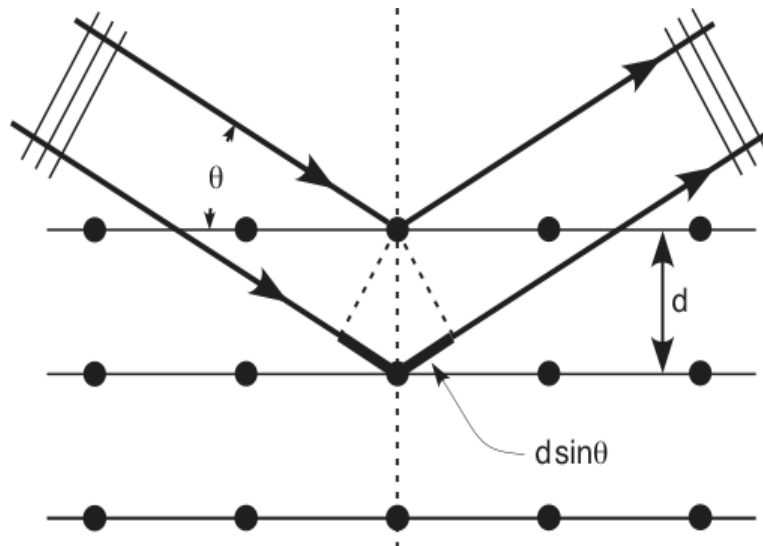
4. ábra: A röntgensugár abszorpciós spektrumok különböző szakaszai, valamint a felvételükre szolgáló berendezés sematikus vázlata [21]

Az első a pre-edge, más néven él-előtti szakasz, melynek szerkezetéből elsősorban a kötés jellegére, az oxidációs számra, illetve a koordináció geometriájára lehet következtetni. A XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) tartomány jellemzője, hogy bizonyos szakaszain minden elektron többszörös visszaverődést szenved, míg a nagyobb energiájú szakaszán az elektron egyszeres és többszörös visszaverődése lejátsszódik. Ebben a szakaszban információt kaphatunk az abszorbeált atom oxidációs és koordinációs számáról, valamint a koordinálódó atom minőségéről. Ezekre az adatokra a spektrumon látható vállak, élek és csúcsok energiapozíciójából következtethetünk. Sok esetben előfordul, hogy a gerjesztett atomnak egy magasabb vagy alacsonyabb pályájáról vagy akár a ligandum elektronjaival töltődik be az üres elektronpálya. A jelenség neve "shake up" vagy "shake down" effektus, melynek vállai és csúcsai szintén ebben a tartományban jelennek meg. A XANES tartománynak általában a threshold energia előtti és utáni 50 eV-os szakaszt tekintjük. Az EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) tartomány a röntgen abszorpciós spektrum utolsó szakasza, melynek szerkezetéből következtethetünk a koordinációs számra, a kötéstávolságra és más egyéb szerkezeti paraméterre. Ez a szakasz mindig megjelenik az abszorpciós élen túli tartományban, amennyiben az abszorber atomot, iont más

atomok, ionok veszik körül, mind szilárd és folyadék állapotban, illetve molekuláris gázokban. A nemesgázok és az atomok gőzök spektrumaiban nem jelenik meg az EXAFS tartomány [22].

2.7 Röntgendiffraktometria (XRD)

A röntgendiffraktometria kristályos anyagok szerkezetvizsgálatára alkalmas roncsolásmentes anyagvizsgáló módszer, amelynek során 100 eV-100 keV-os röntgensugárzást bocsátunk a mintánkra. A mérés során a rácssíkok közötti távolsággal összemérhető hullámhosszúságú, 0,1 nm-es tartományú sugárzást használunk, ugyanis így idézhető elő diffrakció a kristályokon. A röntgensugarak a minta felületétől számított 1–2 μm -es mélységekbe is behatolhatnak, így adva információt a tömbfázis szerkezetéről is. Ahhoz, hogy a megfelelő röntgensugárzást előállítsák, röntgensöveket használnak, melyekben fókuszált elektronsugarat gyorsítanak nagyfeszültséggel, és vezetnek bele egy anódba (esetünkben egy réz anódba). Az elektronok az anód atomjainak Coulomb erőterébe érve lelassulnak, és energiájuk egy részét folytonos spektrumú fékezési röntgensugárzás formájában adják le. Abban az esetben, ha ütköznek is az atomokkal, elektronokat lökhetnek ki a belső héjakról, üres helyek keletkeznek, melyek azonnal pótlódnak egy külső kisebb energiájú héjról származó elektronnal, és az eközben felszabaduló energia az atomra jellemző közel monokromatikus karakterisztikus röntgensugárzás formájában távozik. Ez az a sugárzás, ami számunkra fontos, amely a mintára bocsátva kölcsönhatásba lép az atomok elektronjaival, melyek a tér mindenirányába szórják a röntgenfotonokat. Kétfajta szóródást különböztetünk meg attól függően, hogy a sugarak veszítenek-e az erejükből. Ez alapján beszélünk rugalmas (Thompson-szórás) és rugalmatlan (Compton-szórás) szóródásról. Diffrakciós vizsgálatoknál a Thompson szóródás az, amit figyelembe veszünk. Az atomok által szórt röntgenhullámok egymást gyengíthetik és erősíthetik is, azaz egymással interferenciába léphetnek, így a hullámtér egy adott helyén a sugárzás intenzitását az összes elemi hullám szuperpozíciója adja meg. Ha az atomok szabályos elrendeződésűek, és az ismétlődő egységek távolsága azonos nagyságrendben van a sugárzás hullámhosszával, akkor a az erősítő interferenciáknak megfelelő sugárzást úgy észleljük, mintha a beeső sugár adott szöggel való elhajlást szenvedett volna (5. ábra).



5. ábra: A Bragg-reflexió sematikus képe [23]

Az elhajlított sugaraknak a beesési szögét mérjük, a mintáink kristályos rétegeinek távolságát pedig a (1) Bragg egyenlet alapján számoljuk ki.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

amelyben d a kristálysíkok távolsága, λ az röntgenfotonok hullámhossza, n az elhajlás rendje (egész szám), θ a Bragg-szög (beesési szög). A diffraktogramon a röntgensugarak intenzitását ábrázoljuk 2θ szög függvényében, ahol θ a beesési sugár és a kristálysíkok által bezárt szög. Az elhajlított sugarak kúppaláston terjednek, melyeknek tengelye a beeső sugárzás iránya, félnyílásszöge pedig 2θ . A Bragg-egyenlet megmutatja, hogy az adott kristályunk milyen szögű röntgensugarakat térít el legnagyobb mértékben, ha a kristályatomok távolsága és a röntgensugár hullámhossza ismert. Röntgendiffrakciós méréseknél azonban a kristályatomok távolságát mérjük ki úgy, hogy az elhajlított sugarakat regisztráljuk. Egykristály vizsgálatánál széles spektrumú röntgensugárzás használatos, mivel kicsi a valószínűsége, hogy a kristály alkalmas helyzetben van ahhoz, hogy diffrakciós rácsként viselkedjék, de polikristályos (por)mintánál ennek a valószínűsége jóval nagyobb, így lehetséges monokromatikus sugárzás használata. A polikristályos anyagok krisztallitjainak átlagos részecskeátmérőjét (D) a Scherrer-egyenlet adja meg:

$$D = k\lambda / \beta \cos \theta \quad (2)$$

ahol β a mintára meghatározott vonalszélesség, $\beta = \beta_s - \beta_0$ (β_s , a csúcs félértékszélessége és β_0 a makrokristályos anyagra kiszámított vonalszélesség), k a

részecskealakra jellemző állandó, λ a hullámhossz és θ a beesési szög. A Bragg-egyenlet alkalmazásával rétegtávolságok számolhatóak az LDH-k (003) reflexióinak helyzetéből, míg a csúcsok intenzitásából a kettős hidroxidok mennyiségét becsülhetjük meg, a félértékszélességből pedig a minták kristályossági fokáról nyerhetünk információt [23].

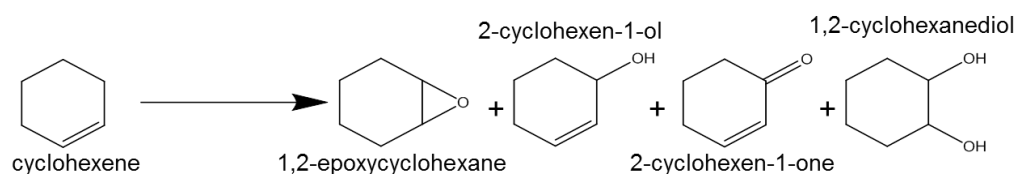
2.8 Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM)

Az elektronmikroszkópok működése a fénymikroszkópokhoz hasonló, itt azonban fénysugár helyett elektronokból álló sugárral világítják meg a mintákat. Míg a fénymikroszkópoknak a maximális felbontása 0,1 μm , addig az elektronmikroszkópoké a lencsehibák teljes kiküszöbölésével akár 0,1 nm is lehet, így sokkal nagyobb felbontású képek készítésére alkalmas. A kétfajta mikroszkóp hasonló elven működik, így felépítésük is közel hasonló, ám sok fontos különbség is van köztük. Az elektronmikroszkópokban pontosan csiszolt üveglencsék helyett mágneses lencsét használnak, melyek inhomogén forgásszimmetrikus mágneses tereket képeznek. Lényeges különbség még, hogy vákuum használata szükséges ahhoz, hogy az elektronsugár veszteség nélkül eljuthasson a mintához. A pásztázó elektronmikroszkópok, a transzmissziós elektronmikroszkópokkal (TEM) ellentétben nem az átmenő, (primer elektronok) hanem a tárgy felületéről visszavert (szekunder elektronok, karakterisztikus röntgensugárzás stb.) sugarakat vizsgálják. Az alkalmazott sugárnyaláb pontról-pontra képezi le a minták felszínét a katódsugaras képalkotáshoz hasonlóan. A SEM használata során nagyon széles tartományban (néhány 10-szerestől egészen 100000-szeres nagyításig), tudjuk változtatni folyamatosan a nagyítást valamint a mintákról jó mélységélességgel és sztereojelleggel is készíthetünk felvételeket. A TEM-es módszerekkel ellentétben a minták vastagságát itt nem kell korlátozni, így könnyűvé válik a minta előkészítés. A pásztázó elektronmikroszkópokkal elemanalízis is végezhető a mintákról visszaverődő röntgensugárzás segítségével (EDS) teszi azok létrehozását így akár fagyasztott, nedves, sőt élő anyag is vizsgálható.[23]

2.9. A ciklohexén oxidációja

A különböző oxidációs reakciók közül nagy jelentőséggel bírnak az epoxidációs reakciók, hiszen az epoxidok intermedierek és prekursorok sok hasznos vegyipari termék esetén, mint például élelmiszer-adalékanyagok, mezőgazdasági vegyszerek, gyógyszerek, parfümök és édesítőszer [24]. A ciklohexén-oxid felhasználható számos

termék szintetizálása esetén, mint például királis gyógyszerek, epoxi festékek, növényvédő szerek, színezékek és gumi promotorok [25]. Az alkének oxidációjára leggyakrabban felhasznált oxidálószer a hidrogén-peroxid, szerves peroxidok, peroxisavak (peroxiecetsav) és a molekuláris oxigén [26]. A H_2O_2 igen erélyes oxidálószer, felhasználása főként folyadék fázisú reakciókban történik, továbbá nagyon olcsó így könnyen hozzáférhető és a finomvegyszerek szintézisének igen népszerű [27]. Másik elterjedt oxidálószer a *t*-butil-hidroperoxid (TBHP), amely könnyen aktiválható átmenetifém komplexek által, jó termikus stabilitással bír, illetve jól oldódik apoláris oldószerekben [28]. A peroxisavak képesek oxidálni az oxidációs alkéneket katalizátor hozzáadása nélkül is, így viszont a reakció magas reakcióhőmérsékletet és időt igényel [29]. A reakciókörülmények nagymértékben javíthatók átmenetifém komplex hozzáadásával [30]. A molekuláris oxigén a legolcsóbb és leginkább környezetbarát és legjobban elérhető oxidálószer, így sok kutató próbálkozik a biomimetikus katalizátorok által történő aktiválásával [31, 32]. A ciklohexén oxidációja során keletkezett főtermékek a következők (6. ábra):



6. ábra: A ciklohexén oxidációjának sematikus ábrája

3. Kísérleti rész

3.1. Felhasznált anyagok

Felületi komplexeknél:

Ebben az esetben egyfajta és vegyes ligandumú immobilizált Cu(II)–C-védett aminosav komplexeket állítottam elő. Ligandumként C-védett hisztidint, tirozint, ciszteint és cisztint és használtam, központi fémionként pedig a $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -ból származó Cu(II) szolgált. Kétfajta hordozón rögzítettem a komplexeket, klórpropilezett szilikagélen, illetve Merrifield gyantán. A szintetizálás során a lúgos körülmények biztosítására NaOH-t, oldószerként pedig 2-propanolt alkalmaztam.

Interkalált komplexeknél:

Ellentétben a felületi komplexekkel itt nem volt szükséges az aminosav C-terminálisát védeni, így ligandumként nem védett aminosavakat használtam fel, amelyek a következők voltak: hisztidin, tirozin, cisztein. A Cu(II)-iont a $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ szolgáltatta.

Az LDH-kat az együttlecsapás módszerével szintetizáltam, ahol a két- és háromértékű fémionokat a $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ és $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ szolgáltatta, a pH beállítására pedig NaOH-t használtam. Az interkalálást a direkt anioncsere módszerével végeztem, ahol oldószerként etanolt használtam a komplex Cu(II)-ionját pedig a $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ adta.

Az összes anyag Sigma–Aldrich Chemical Co. termék volt.

3.2. A felületi komplexek előállítása

A szintetizálás első lépéseként a megfelelő C-védett aminosavat kötöttem meg a hordozón kovalens kötéssel. A reakcióelegyet lúgos körülmények között visszafolyattam 24 órán át az oldószer forráspontján. A kovalens kötés N-alkilezéshez hasonló reakcióval alakult ki. A következő lépésben hozzáadtam a fémsó 2-propanolos oldatát, majd 24 órás kevertetés következett szobahőmérsékleten, ezzel kialakítva a ligandumban szegény felületi komplexet (a komplexképzéshez csak a felületen kötött

ligandumok álltak rendelkezésre). Ligandumban gazdag felületi komplex kialakítása esetén a következő lépésben a rendszerhez újabb adag C-védett aminosavat adtam, lehetőséget adva a felületi komplex átrendeződésére. Vegyes ligandumú keverékkomplexeket kétféle módszerrel állítottam elő. Az "A" módszer esetén az egyik védett aminosavat immobilizáltam, majd a fémsó 2-propanolos oldatában kialakítottam a felületi komplexet, végül a másik aminosav feleslegének hozzáadásával előállítottam a keverékkomplexet. A "B" módszer esetén 1:1 mólarányú, megfelelően védett aminosavkeveréket kötöttem a felületre, majd ligandumszegény és ligandumgazdag (1:1 mólarány) keverékkomplexet hoztam létre. A következő általános receptúra alapján állítottam elő a komplexeket:

Csiszolatos gömblombikba 0,5 g hordozót mértem, melyhez 2-propanolt (60 cm^3) és 0,5 g védett aminosavat adtam. A lúgos közeg biztosítására NaOH-ot adagoltam az elegyhez. A gömblombikra visszafolyós hűtőt szereltem és elektromosan fűthető mágneses keverővel a 2-propanol forráspontján visszafolyattam és kevertettem a reakcióelegyet 24 óráig. A kapott szilárd anyagot szűrtem, többször átmostam 2-propanollal, hogy a nem kovalensen kötött (mondjuk adszorbeált) aminosavat eltávolítsam. Ezután a komplexképzés következett. A megfelelő fémsó (0,5 g) 2-propanolos (60 cm^3) oldatához adtam a kapott anyagot és 24 órán keresztül, szobahőmérsékleten, folyamatosan kevertettem az elegyet. A szűrést és az oldószeres mosást követően az anyag felét félretettem (kovalensen kötött komplex ligandumszegény környezetben), a másik feléhez 0,5 g védett aminosavat és 60 cm^3 2-propanolt adtam. A szuszpenziót 24 órán át szobahőmérsékleten mágneses keverővel kevertettem. Végül a kapott anyagot szűrtem, 2-propanollal mostam és óraüvegen szárítottam (kovalensen kötött komplex ligandumgazdag környezetben).

3.3 Az LDH előállítása

A Ca_2Al -LDH-kat az együttes lecsapás módszerével állítottam elő, aminek az a lényege, hogy a $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ ($c=0,4\text{ M}$; 9,446 g) és $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ ($c=0,2\text{ M}$; 7,503 g) fémsók vizes oldatát összeöntöttem, és törzsoldatot (100 cm^3) csináltam belőlük, majd nitrogénatmoszféra alatt hozzácepegtettem a pirex üvegben lévő NaOH-hoz ($c=5\text{ M}$), amellyel a pH-t állítottam be ($\text{pH}=13,1$). Ekkor lecsapódtak a hidroxidok, melyek a szerkezetet alakítják ki. Ezután egyhetes kevertetés következett.

A komplexek interkalálása

A komplexeket a direkt anioncsere módszerével vittem be a rétegek közé. Kétféleképpen hajtottam végre az interkalálást. Az első módszer az volt, hogy először az aminosavat majd a fémiont vittem a rétegek közé. Első lépésben a megfelelő mennyiségű ($2,5 \times 10^{-4}$ mol) aminosavat feloldottam 60 cm^3 etanolban majd 3 percnyi kevertetés után hozzáadtam 17 cm^3 NaOH-t (0,015M-os), végül pedig 0,301g LDH-t adtam. Az egész folyamatot nitrogénatmoszféra alatt végeztem. Ezután egy hetes kevertetés következett, aminek lejárta után hozzáadtam a fémiont is a rendszerhez. A másik módszer pedig az, amikor az aminosavat és a fémiont együtt, komplex formájában vittem be. Először elkészítettem a megfelelő mennyiségű aminosav ($2,5 \times 10^{-4}$ mol) és $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ($m_{\text{aminosav}}/40$) etanolos (60 cm^3) oldatát, majd 2–3 óra kevertetés után pirex üvegbe raktam, ezután hozzáadtam $450 \mu\text{l}$ NaOH-t ($\text{pH}=7,8$), majd LDH-t (0,3 g) raktam a rendszerhez. Ezeket a lépéseket nitrogénatmoszféra alatt végeztem. Ha ezt a módszert alkalmaztam, akkor elegendő volt egy napig kevertetni a rendszert.

3.4. Mennyiségi meghatározás

A felületen kötött anyagok nitrogéntartalmának meghatározása a Kjeldahl módszerrel történt. Az eljárás első lépése az anyag roncsolása. Kjeldahl lombikba analitikai pontossággal bemért mintához 5 cm^3 tömény kénsavat és 1 cm^3 30%-os H_2O_2 -ot adtam. Katalizátorként CuSO_4 -ot alkalmaztam. A reakcióelegyet 30 percen át forraltam, úgy hogy a lombikba egy tölcsért helyeztem, melyen a kénsavgőzök kondenzáltak. Először a szenesedés miatt a lombik tartalma megsötétedett, majd 15 perc elteltével kitisztult. A roncsolás során a mintában található nitrogén $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -tá alakult. Miután az oldat kihűlt, 40 cm^3 vízzel hígítottam és 50%-os NaOH-oldattal semlegesítettem. Ezután következett a második lépés, a desztillálás. A Kjeldahl lombikra desztilláló feltétet szereltem, és az ammóniát 20 cm^3 0,05 M-os HCl-oldatot és 20 cm^3 desztillált vizet tartalmazó elegybe desztilláltam át, mely metilvörös indikátort is tartalmazott. A módszer harmadik lépése a titrálás. A HCl feleslegét 0,05 M-os NaOH-oldattal megtitráltam, majd kiszámoltam a mintában lévő nitrogén mennyiségét.

A felületi minták fémion tartalmát cc. H_2SO_4 oldatban történő roncsolás és semlegesítés után ICP–MS-sel (Agilent 7700x) határoztuk meg. Az interkalált

komplexekre még folynak a mérések, így ezekről egyelőre sajnos nem tudok beszámolni.

Az LDH-ban interkalált komplexek esetében a minták aminosav tartalmát UV-spektrofotometriával határoztam meg, 210 nm-en. A koncentrációkat visszamérési módszerrel, kalibrációs egyenes alapján tudtuk kiszámítani.

3.5. Röntgenabszorpciós spektroszkópia

A Lundi Egyetem MaxLab szinkrotronjának munkatársaival való együttműködésünk révén lehetőségünk nyílt néhány felületi komplex röntgenabszorpciós spektroszkópiával történő szerkezetvizsgálatára. A méréseinket a réz K-élén végeztük I811-es munkaállomáson. Ez egy többpólusú szupravezető wiggler beamline.

3.6. Közép IR spektroszkópia

Közép infravörös spektroszkópiai mérések során a spektrumokat BIO-RAD Digilab Division FTS-65 A/896 FT-IR spektrofotométerrel vettem fel, 4 cm^{-1} felbontással. Egy spektrumhoz 1024 interferogramot gyűjtöttem. A spektrumok felvétele során ATR feltétet és DTGS detektort használtam. Mivel ezzel a fajta feltétellel mértem, így nem volt szükség minta előkészítésre. A spektrumok feldolgozása során először alapvonal korrekciót hajtottam végre, kivontam a hordozó spektrumát, majd simítást végeztem (boxcar módszer), amennyiben szükséges volt.

3.7. Távoli IR spektroszkópia

A távoli infravörös spektrumok felvételéhez már szükség volt mintaelőkészítésre, amelynél az úgynevezett Nujoll Mull technikát alkalmaztam. A technika lényege az, hogy előre elkészített polietilén ablakra (50 mg polietilénből préselt ablak) cseppentek a mérendő anyagból és paraffinolajból készült szuszpenzióból (10 mg anyagot szuszpendáltattam paraffinolajban). Ezután detektáltam a spektrumot, melynek felvételéhez 256 interferogramot gyűjtöttem 4 cm^{-1} -es felbontással. A feldolgozás során, először alapvonal korrekciót hajtottam végre a spektrumon, majd simítást végeztem (boxcar módszer). A spektrumok detektálását egy BIO-RAD Digilab

Division FTS-40V típusú készüléken végeztem el. Sajnos sok esetben nem kaptam értékelhető szinképet.

3.8 További anyagvizsgáló módszerek (LDH-k jellemzésére)

Az elkészített mintákat többféle módszerrel jellemeztük.

A termékek kristályszerkezetét (por) röntgendiffrakciós vizsgálatokkal jellemeztük. A diffraktogramokat egy Philips PW1710 készülék segítségével vettük fel $\text{Cu}_{K\alpha}$ sugárzást ($\alpha=1,5418 \text{ \AA}$) alkalmazva. A méréseket 3° és 60° (θ) közt végeztük 4° /perces szkenelési sebességgel. A reflexió helyeit Gauss-típusú függvények számítógépes illesztésével határoztuk meg. A méréseink során a d003-at körülbelül $0,1 \text{ \AA}$ pontossággal tudtuk meghatározni. A (003), (006) és (009) reflexiók megjelenése egyértelműen azt jelzi, hogy a vizsgált mintáink réteges szerkezetűek. A (003) reflexió helyzetéből a Bragg-egyenlettel segítségével számolható a rétegek közti távolság. A mi esetünkben az intenzitás másodrendű tényező. Az előállított mintáink topológiáját és összetételét pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) és energiadiszperzív fluoreszcenciás mikroanalízis (EDX) segítségével vizsgáltuk. Az alkalmazott mikroszkóp egy Hitachi S-4700 volt, melyhez egy Röntec QX2 energiadiszperzív mikroanalitikai rendszer volt csatolva. Ennek segítségével határoztuk meg a minták elemösszetételét és vettük fel az elemtérképeket. Az IR spektroszkópia egy speciális technikájával, a fotoakusztikus spektroszkópiával (PAS) meg tudtuk állapítani, hogy az interkalálni kívánt anyag a felületen, vagy a rétegek között található-e.

3.9. A ciklohexén oxidációja

Az elkészített komplexeket katalizátorként használtam fel a ciklohexén oxidációjában. Oxidálószerként peroxiecetsavat, *t*-butil-hidroperoxidot és hidrogén-peroxidot, oldószerként pedig acetont, diklórmétánt és acetonitrilt használtam. A reakció optimalizálása során folyamatosan változtattam a paramétereket (katalizátor mennyisége, oxidálószer fajtája és mennyisége, ciklohexén mennyisége, oldószer, reakcióidő). A legjobb eredményeket produkáló rendszer a következő volt: 25 mg katalizátor, 10 ml aceton, 2,5 mmol peroxiecetsav, 5 mmol ciklohexén és 3 órási reakcióidő. A ciklohexén oxidációját gázkromatográffal vizsgáltam, 15 perces mérési idővel, $50\text{--}170^\circ\text{C}$ tartományban, az alkalmazott detektor egy FID detektor volt. A mérés során belső standardként toluolt alkalmaztam.

4. Eredmények és értékelésük

4.1. Cu(II)-tartalmú felületi komplexek vizsgálata

4.1.1. Mennyiségi meghatározás

A Kjeldahl nitrogénmeghatározásból megállapítottam, hogy minden esetben sikeres volt az aminosavak felületre kötése, mely 60–70%-os konverzióval ment végbe. A fémion:ligandum arányok nem egész számok, ligandumban szegény körülmények között 1:1–1:2 között, míg ligandumban gazdag körülmények között 1:2–1:3 között változik. Ezekből az értékekből arra következtetek, hogy vegyes összetételű komplexek találhatók a felületen. A mért fémion-tartalom alapján elmondható, hogy 1 g hordozón ~0,3–0,5 mmol komplex található.

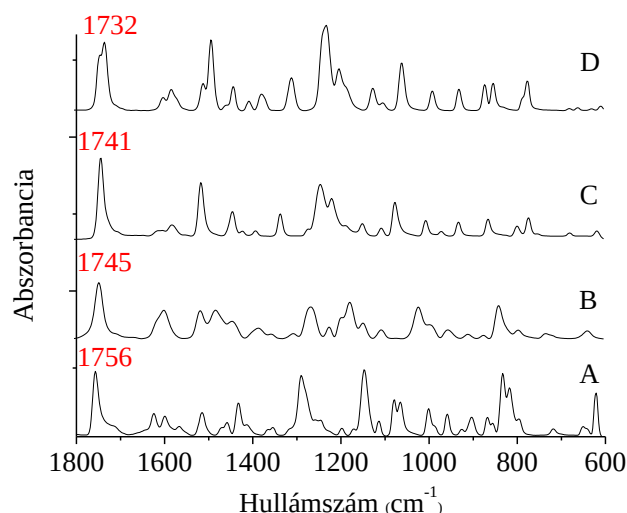
4.1.2. Infravörös spektroszkópia

Az IR spektrumokat mind az analitikai hullámszám-tartományban (4000–500 cm^{-1}), mind pedig a távoli hullámszám-tartományban (500–4 cm^{-1}) detektáltam. Az analitikai hullámszám-tartományban felvett spektrumokból három fontos információ nyerhető. Elsőként megállapítható, hogy a felületre kötés és a komplex kialakítása sikeres volt-e. Másodszor megállapítható, hogy a karboxilátcsoport koordinálódik-e a fémionhoz, és ha igen ezt egy vagy kétfogú ligandumként teszi-e. Ez az információ abból állapítható meg, hogy a felületre kötött aminosav spektrumában megtalálhatóak a karboxilátcsoporthoz tartozó aszimmetrikus (ν_{as}), illetve szimmetrikus (ν_{sim}) vegyértékrezgések. Amennyiben az ezek között lévő távolság ($\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{sim}}$) a komplexálódás hatására növekszik, akkor egyfogú ligandumként koordinálódik a karboxilátcsoport. Amennyiben ez a távolság csökken, akkor kétfogú kelátligandumként koordinálódik a karboxilátcsoport, amennyiben ez a különbség alig változik, akkor elmondható, hogy kétfogú hídligandumként vesz részt a komplexképzésben [33]. A harmadik fontos információ, amely kinyerhető ezekből a spektrumokból, az pedig az, hogy a ligandumgazdag körülmények között kialakított komplexek esetében tapasztalható-e a karbonilcsoporthoz tartozó rezgés eltolódása. Ha igen, akkor a karbonilcsoport részt vesz a koordinációban.

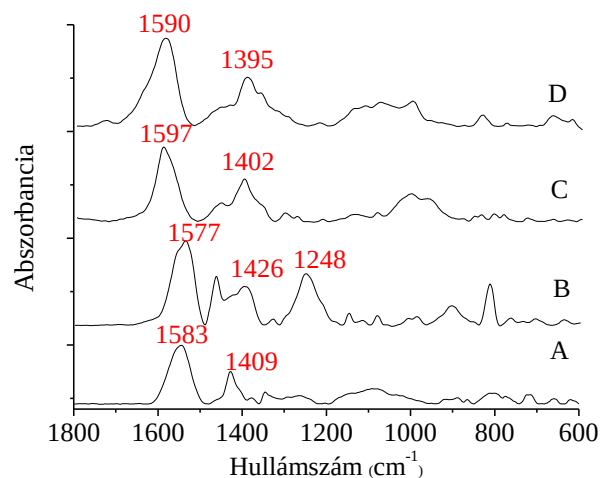
A távoli hullámszám-tartományban felvett spektrumok esetében direkt információ nyerhető a fémion és valamely donorcsoport között kialakuló kötésről. Az ilyen rezgések asszignálása ugyan nehézkes volt, mivel a rendelkezésre álló irodalmi adatok nagyfokú eltérést mutattak, de végül egy, a kutatócsoportban kísérleti úton felállított korrelációs táblázat segítségével ezeket a rezgéseket sikerült azonosítani [34].

A rezgési spektrumok tárgyalása folyamán, az előbbieken bemutatott rendszer szerint fogok haladni. Először is bemutatom a C-védett aminosavak, valamint a felületre kötött C-védett aminosavak, analitikai hullámszám tartományban detektált IR spektrumait. A ligandumszegény komplex spektrumához a felületre kötött C-védett aminosav spektrumát hasonlítva megállapítom a felületre kötés sikerességét, illetve vizsgálom a felületre kötött aminosav koordinálódását a fémionhoz, a ligandumgazdag aminosav komplex spektrumát pedig a C-védett aminosav spektrumának tükrében vizsgálom a felületre nem kötött aminosav koordinálódásának szempontjából.

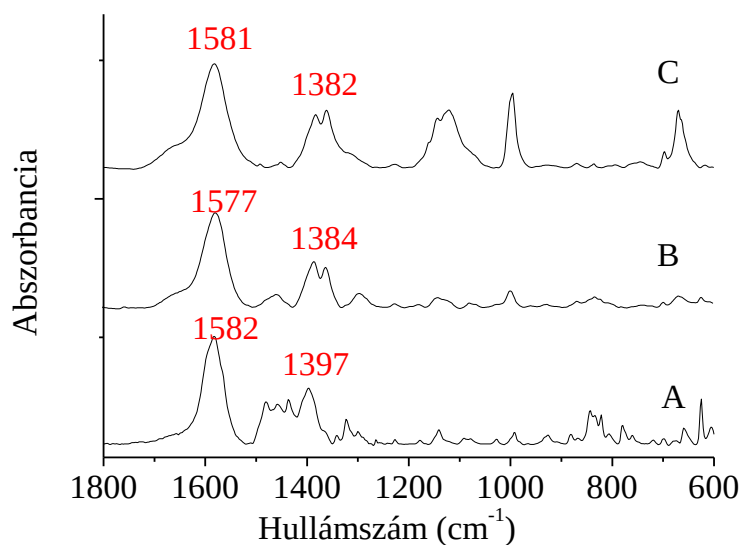
A 7. ábrán a C-védett aminosavak spektrumai láthatóak. A 8. és 9. ábra rendre tartalmazza a szilikagélre és a gyantára rögzített C-védett aminosavak spektrumait, melyek alapján megállapítható, hogy a felületre való rögzítés sikeres volt. A felületre rögzített aminosavak spektrumában megjelennek az aszimmetrikus és szimmetrikus karboxilátrezgések, ami annak tudható be, hogy a lúgos közeg hatása miatt a védőcsoport hidrolizált.



7. ábra: Közép IR spektrumok, A: H-His-OMe, B: H-Tyr-OMe, C: H-CyOMe, D: (H-Cys-OMe)₂



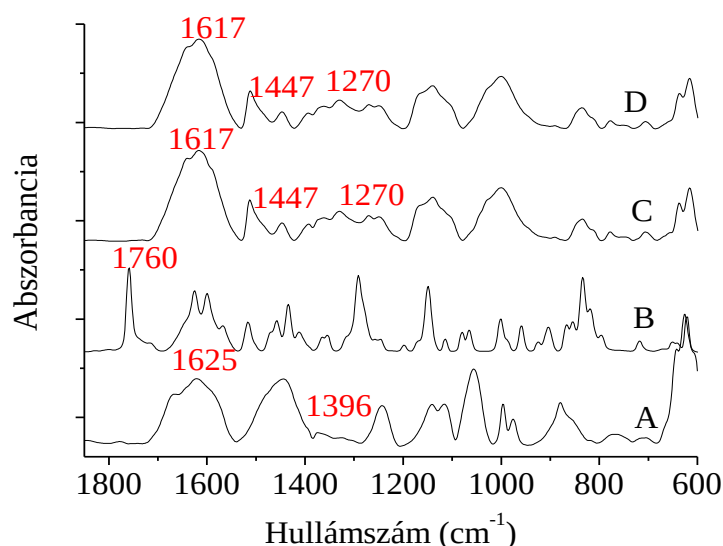
8. ábra: Közép IR spektrumok, A: SG–His-OMe, B: SG–Tyr-OMe, C: SG–Cys-OMe, D: SG–(Cys-OMe)₂



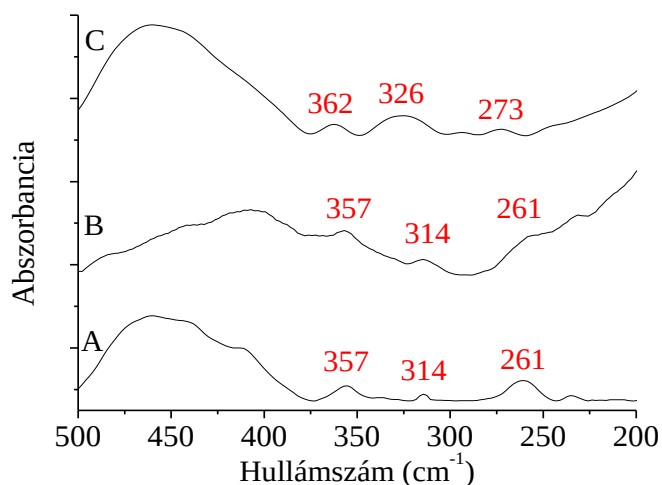
9. ábra: Közép IR spektrumok; A: Gy–His-OMe, B: Gy–Tyr-OMe, C: Gy–(Cys-OMe)₂

A következő ábrán (10. ábra) a SG–His-OMe–Cu(II) és a SG–Tyr-OMe–Cu(II) komplexek spektrumai láthatóak, illetve ezeknek a ligandumgazdag párijai. A SG–His-OMe–Cu(II) komplex esetén (A spektrum) látható, hogy a felületre való rögzítés sikeres volt, hiszen megjelentek az aszimmetrikus és szimmetrikus karboxilátrezgések 1625 és 1396 cm⁻¹-nél. Ennek a két rezgésnek a különbsége 229 cm⁻¹, ami nagyobb, mint a felületre kötött hisztidin esetén fellépő karboxilátrezgések különbsége (174 cm⁻¹),

amiből megállapíthatjuk, hogy a hisztidin karboxilátcsoportja egyfogú ligandumként koordinálódik a fémionhoz. Az SG–His-OMe–Cu(II)–H–His-OMe komplex esetén (B spektrum) a karbonilcsoportra jellemző rezgés jelenik meg 1760 cm^{-1} -nél, ami a C-védett hisztidin esetén 1756 cm^{-1} -nél található, azaz nem tolódott el jelentősen, tehát a C-védett hisztidin karbonilcsoportja nem koordinálódik a fémionhoz. A SG–Tyr-OMe–Cu(II) esetében (C spektrum) a karboxilátrezgések különbsége 170 cm^{-1} , ami nagyobb, mint a felületre rögzített tirozin esetében (151 cm^{-1}), ami azt jelenti, hogy a tirozin karboxilátcsoportja egyfogú ligandumként koordinálódik a fémionhoz. A fenolát C-O^- rezgése 1248 cm^{-1} -ről 1270 cm^{-1} -re tolódott el, azaz a fenoláttoxigén is részt vesz a komplexképzésben. A SG–Tyr-OMe–Cu(II)–H–Tyr-OMe esetében (D spektrum) a színekép megegyezik a ligandumszegény felületi komplex spektrumával, azaz aminosav felesleg hatására nem történt átrendeződés. Ugyanezeknek a komplexeknek látható a távoli IR spektruma a 11. ábrán. A hisztidintartalmú ligandumszegény (A spektrum) és ligandumgazdag (B spektrum) komplexnél 261 cm^{-1} -nél megjelenő rezgés az imidazolnitrogén–Cu közötti kötés rezgéséhez rendelhető. A 357 , illetve 314 cm^{-1} -nél megjelenő rezgések az karboxiláttoxigén–Cu kötésnek felelnek meg. A tirozintartalmú felületi komplex esetén a 326 cm^{-1} -nél megjelenő rezgés az O–Cu, a 362 és 273 cm^{-1} -nél lévő rezgések pedig az N–Cu kötésnek felelnek meg. A 400 cm^{-1} feletti rezgések arra utalnak, hogy vízmolekulák telítik a koordinációs szférát.



**10. ábra: Közép IR spektrumok, A: SG–His-OMe–Cu(II),
B: SG–His-OMe–Cu(II)–H–His-OMe, C: SG–Tyr-OMe–Cu(II),
D: SG–Tyr-OMe–Cu(II)–H–Tyr-OMe**



**11. ábra: Távoli IR spektrumok; A: SG–His–OMe–Cu(II),
B: SG–His–OMe–Cu(II)–H–His–OMe, C: SG–Tyr–OMe–Cu(II)**

A közép és távoli IR spektrumok eredményeit összegezve a felületi komplexek lehetséges koordinációs szférája a következő:

SG–His–OMe–Cu(II)

$N_{\text{imidazolHis surf}} O_{\text{karboxilátHis surf}} H_2O, H_2O, H_2O, H_2O,$

SG–His–OMe–Cu(II)–H–His–OMe

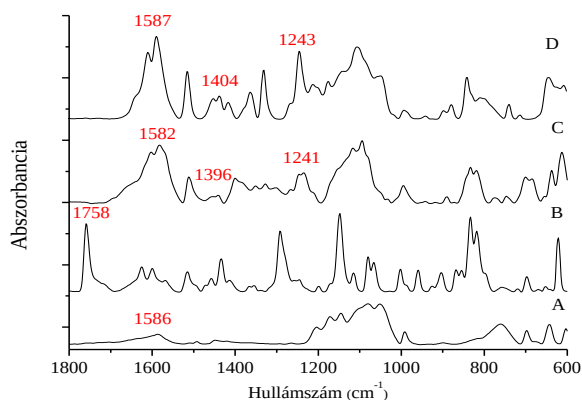
$N_{\text{imidazolHis surf}} O_{\text{karboxilátHis surf}} N_{\text{imidazolHis}}, N_{\text{imidazolHis}} H_2O, H_2O,$

SG–Tyr–OMe–Cu(II)

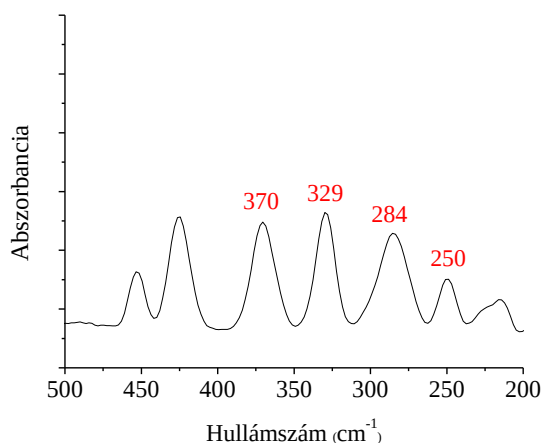
$O_{\text{karboxilátTyr surf}} O_{\text{fenolátTyr surf}} N_{\text{amineTyr surf}} H_2O, H_2O, H_2O.$

Ezeknek a komplexeknek a Merrifield gyantára rögzített változata látható a 12. ábrán. A Gy–His–OMe–Cu(II) (A spektrum) aszimmetrikus karboxilátrezgése 1586 cm^{-1} -nél jelenik meg, szimmetrikus karboxilátrezgése azonban nagyon kis intenzitású, ezért nem állapítható meg, hogy hogyan koordinálódik a karboxilátcsoport. A Gy–His–OMe–Cu(II)–H–His–OMe komplex spektrumában (B spektrum) 1758 cm^{-1} -nél megjelenő karbonilrezgés nem mutat jelentős eltolódást a C-védett hisztidin spektrumához képest, azaz a feleslegben adott C-védett hisztidin karboniloxigénje nem koordinálódik a fémionhoz. A Gy–Tyr–OMe–Cu(II) spektuma (C spektrum) ismét megegyezik a ligandumgazdag komplexével (D spektrum). A karboxilátrezgések különbsége közel azonos, mint a felületre kötött tirozin esetében, így megállapítható, hogy a felületre rögzített tirozin karboxilátcsoportja kétfogú ligandumként

koordinálódik a fémionhoz. A fenolátóxigén ismét részt vesz a komplex kialakításában. A 13. ábrán a Gy-His-OMe-Cu(II)-H-His-OMe távoli IR spektruma látható. A komplex spektrumában 250 cm^{-1} -nél az imidazolnitrogén-Cu, a 329 cm^{-1} -nél az O-Cu, 370 és 284 cm^{-1} -nél pedig az aminonitrogén-Cu között megjelenő kötések rezgése látható.



12. ábra: Közép IR spektrumok, A: Gy-His-OMe-Cu(II), B: Gy-His-OMe-Cu(II)-H-His-OMe, C: Gy-Tyr-OMe-Cu(II), D: Gy-Tyr-OMe-Cu(II)-H-Tyr-OMe



13. ábra: Távoli IR spektrum; Gy-His-OMe-Cu(II)-H-His-OMe

A Merrifield gyantára rögzített komplexek esetén a lehetséges koordinációs szféra:



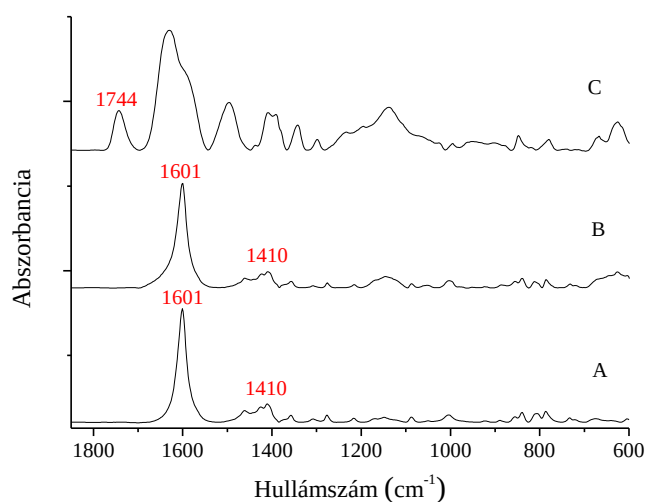
Gy–His–OMe–Cu(II)–H–His–OMe

N_{imidazolHis}surfO_{karboxilátHis}surfN_{imidazolHis}N_{aminoHis}H₂O,H₂O,

Gy–Tyr–OMe–Cu(II)

O_{karboxilátTyr}surfO_{karboxilátTyr}surfO_{fenolátTyr}surfH₂O,H₂O,H₂O.

A 14. ábrán lévő spektrumokból megállapítható, hogy a SG–Cys–OMe–Cu(II) (A spektrum) és SG–(Cys–OMe)₂–Cu(II) spektruma (B) megegyezik, azaz cisztinné oxidálódhatott a cisztein. Az 1601 és 1410 cm⁻¹-nél megjelenő karboxilát rezgések különbsége 191 cm⁻¹ ami közel akkora, mint a felületre rögzített cisztin karboxilát rezgései közti különbség (195 cm⁻¹), így a cisztin kétfogú híd ligandumként koordinálódik a fémionhoz. Ligandumgazdag körülmények között a karbonilrezgés nem tolódik el, ezért kizárásos alapon az aminonitrogéneken keresztül koordinálódik a C-védett cisztin.



**14. ábra: Közép IR spektrumok, A: SG–Cys–OMe–Cu(II), SG–(Cys–OMe)₂–Cu(II),
B: SG–(Cys–OMe)₂–Cu(II)–(H–Cys–OMe)₂**

Ezeknek a komplexeknek a feltételezett koordinációs szférája:

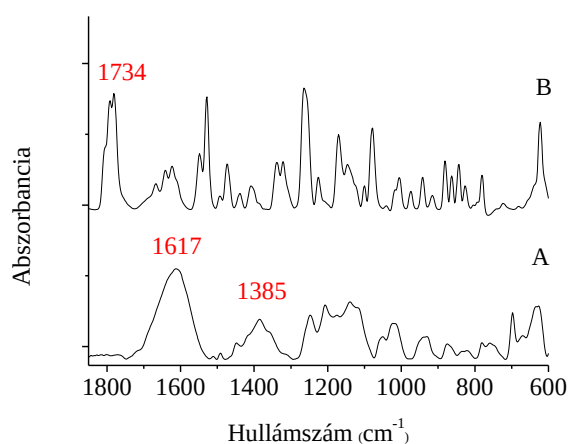
SG–(Cys–OMe)₂–Cu(II)

O_{karboxilát(Cys)2}surfO_{karboxilát(Cys)2}surfH₂O,H₂O,H₂O,H₂O,

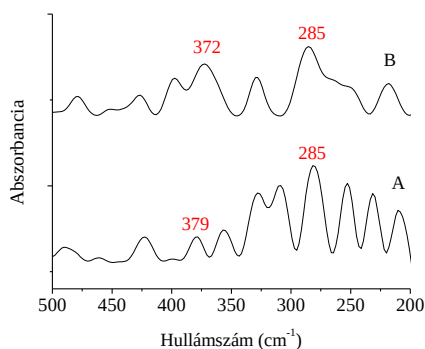
SG–(Cys–OMe)₂–Cu(II)–(H–Cys–OMe)₂

O_{karboxilát(Cys)2}surfO_{karboxilát(Cys)2}surfN_{amino(Cys)2}N_{amino(Cys)2}H₂O,H₂O.

A Merrifield gyantán rögzített cisztintartalmú komplexek esetén (15. ábra) a $\text{Gy}-(\text{Cys-OMe})_2\text{-Cu(II)}$ -ben (A spektrum) a két karboxilátrezgés (1617 és 1385 cm^{-1}) különbsége 232 cm^{-1} , ami nagyobb, mint a felületre kötött cisztin esetén (199 cm^{-1}), tehát a cisztin egyfogú ligandumként koordinálódik a fémionhoz. A $\text{Gy}-(\text{Cys-OMe})_2\text{-Cu(II)-H-(Cys-OMe)}_2$ komplexben a karbonilrezgés (1734 cm^{-1}) nem mutat jelentős eltérést a C-védett cisztin spektrumában lévő karbonilrezgéshez képest (1732 cm^{-1}) ami azt jelenti, hogy a felületre nem kötött C-védett cisztin a karboniloxigénnel nem koordinálódik a fémionhoz, ismét az aminonitrogének vesznek részt a komplex kialakításában. Ezeknek a komplexeknek a távoli IR spektrumai (16. ábra) bizonyítéku szolgálnak arra, hogy a cisztin az aminonitrogéne keresztül koordinálódik a fémionhoz, hiszen a $\text{Gy}-(\text{Cys-OMe})_2\text{-Cu(II)}$ -nél 285 és 379 cm^{-1} -nél, illetve a $\text{Gy}-(\text{Cys-OMe})_2\text{-Cu(II)-H-(Cys-OMe)}_2$ esetén 285 és 372 cm^{-1} -nél megjelenik az aminonitrogén–Cu kötés rezgése.

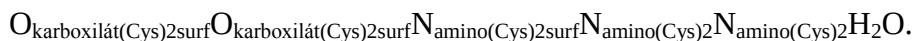
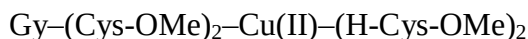


**15. ábra: Közép IR spektrumok, A: $\text{Gy}-(\text{Cys-OMe})_2\text{-Cu(II)}$,
B: $\text{Gy}-(\text{Cys-OMe})_2\text{-Cu(II)-H-(Cys-OMe)}_2$**

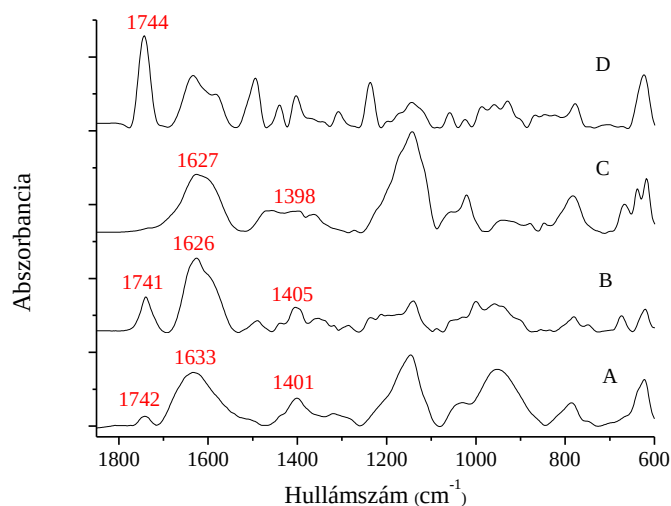


**16. ábra: Távoli IR spektrumok, A: $\text{Gy}-(\text{Cys-OMe})_2\text{-Cu(II)}$,
B: $\text{Gy}-(\text{Cys-OMe})_2\text{-Cu(II)-H-(Cys-OMe)}_2$**

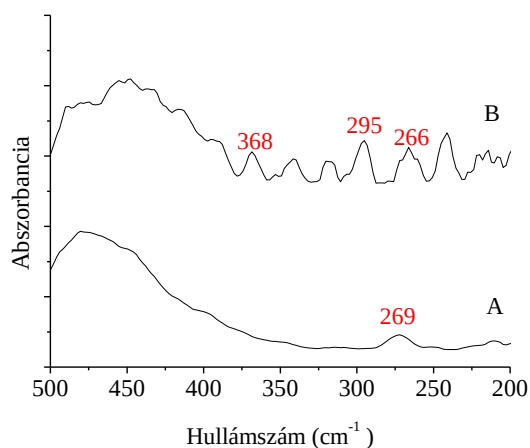
A közép és távoli IR spektrumokat összevetve a valószínűsíthető koordinációs szféra:



A következő ábrán (17. ábra) a hisztidin és cisztin vegyes ligandumú felületi komplexeinek spektrumai láthatóak. A $\text{SG-His-OMe-Cu(II)}-(\text{H-Cys-OMe})_2$ komplex esetén (A spektrum) a karboxilátrezgések (1633 és 1401 cm^{-1}) közötti különbség 232 cm^{-1} , ami nagyobb, mint amennyi a különbség a felületre kötött hisztidin esetén (174 cm^{-1}), ami azt jelenti, hogy a hisztidin karboxilátcsoportja egyfogú ligandumként koordinálódik a fémionhoz. A C-védett cisztin karbonilrezgésére jellemző sáv nem tolódik el, tehát a felületre nem kötött aminosavak nem koordinálódnak a karboniloxigénnel a fémionhoz, ezért az aminonitrogének vesznek részt a komplex kialakításában. A $\text{SG}-(\text{Cys-OMe})_2-\text{Cu(II)}-\text{H-His-OMe}$ komplex esetén (B spektrum) a felületre rögzített cisztin karboxilátcsoportja egyfogú ligandumként koordinálódik, a feleslegben adott C-védett hisztidin karbonilrezgése 1741 cm^{-1} -re tolódott, azaz a karboniloxigén részt vesz a komplexképzésben. A $\text{SG-His-OMe}-(\text{Cys-OMe})_2-\text{Cu(II)}$ komplexben (C spektrum) az aminosavak karboxilátcsoportjai egyfogú ligandumként koordinálódnak. A $\text{SG-His-OMe}-(\text{Cys-OMe})_2-\text{Cu(II)}-\text{H-His-OMe}-(\text{H-Cys-OMe})_2$ komplexnél a C-védett hisztidin a karboniloxigénnel és az imidazolnitrogénnel, míg a C-védett cisztin az aminonitrogénnel keresztül koordinálódhat a központi fémionhoz. A 18. ábrán a $\text{SG-His-OMe-Cu(II)}-(\text{H-Cys-OMe})_2$ és a $\text{SG-His-OMe}-(\text{Cys-OMe})_2-\text{Cu(II)}$ komplexek távoli IR spektrumai találhatók. A $\text{SG-His-OMe-Cu(II)}-(\text{H-Cys-OMe})_2$ komplex esetén egy rezgés vehető ki 269 cm^{-1} -nél, mely az imidazolnitrogén-Cu kötéshez rendelhető. A $\text{SG-His-OMe}-(\text{Cys-OMe})_2-\text{Cu(II)}$ -nél 266 cm^{-1} -nél az imidazolnitrogén-Cu, 368 és 295 cm^{-1} -nél pedig az aminonitrogén-Cu közötti kötés rezgése jelenik meg.



**17. ábra: Közép IR spektrumok, A: SG–His-OMe–Cu(II)–(H-Cys-OMe)₂,
B: SG–(Cys-OMe)₂–Cu(II)–H-His-OMe, C: SG–His-OMe;(Cys-OMe)₂–Cu(II),
D: SG–His-OMe;(Cys-OMe)₂–Cu(II)–H-His-OMe;(H-Cys-OMe)₂**



**18. ábra: Távolsági IR spektrumok, A: SG–His-OMe–Cu(II)–(H-Cys-OMe)₂,
B: SG–His-OMe;(Cys-OMe)₂–Cu(II)**

Ezek alapján a következő koordinációs szféra valószínűsíthető:

SG–His-OMe–Cu(II)–(H-Cys-OMe)₂

N_{imidazolHis}surfO_{karboxilátHis}surfN_{amino(Cys)2}N_{amino(Cys)2}H₂O,H₂O,

SG–(Cys-OMe)₂–Cu(II)–H-His-OMe

O_{karboxilát(Cys)2surf}O_{karboxilát(Cys)2surf}N_{imidazolHis}O_{karbonilHis}H₂O,H₂O,

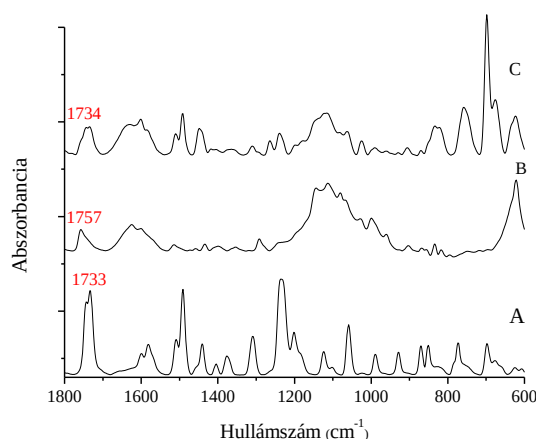
SG–His-OMe;(Cys-OMe)₂–Cu(II)

N_{imidazolHis}surfO_{karboxilátHis}surfO_{karboxilát(Cys)2surf}O_{karboxilát(Cys)2surf}N_{amino(Cys)2surf}H₂O,

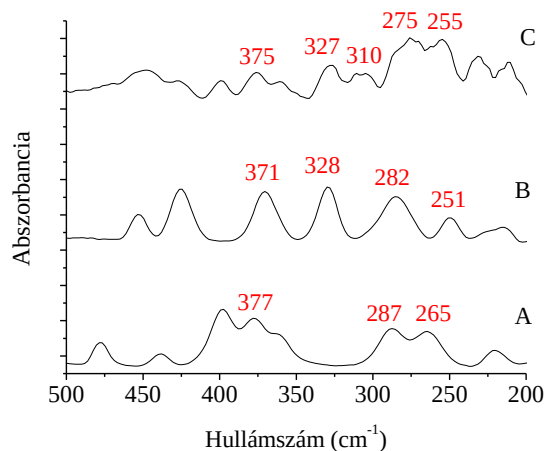
SG–His-OMe;(Cys-OMe)₂–Cu(II)–H-His-OMe;(H-Cys-OMe)₂

N_{imidazolHis}surfO_{karboxilátHis}surfO_{karboxilát(Cys)2surf}N_{imidazolHis}O_{karbonilHis}N_{amino(Cys)2}.

A 19. ábrán ezeknek a komplexeknek a Merrifield gyantára kötött változata látható. A Gy–His–OMe–Cu(II)–(H–Cys–OMe)₂ komplex spektrumában (A) a feleslegben adott C-védett cisztin rezgése elfedik a rögzített hisztidin rezgéseit. 1733 cm⁻¹-nél megjelenik a karbonilrezgés, mely eltolódása a C-védett cisztin spektrumához képest jelentéktelen, ami azt jelenti, hogy a C-védett cisztin nem koordinálódik karboniloxigénnel a fémionhoz, ezért az aminonitogénon keresztül biztosan koordinálódik. A Gy–(Cys–OMe)₂–Cu(II)–H–His–OMe komplexnél (B spektrum) a C-védett hisztidin karbonilrezgése nem tolódik el ligandum spektrumában találhatóhoz képest, tehát a felületre nem kötött C-védett hisztidin nem koordinálódik karboniloxigénnel a fémionhoz. A Gy–His–OMe;(Cys–OMe)₂–Cu(II)–H–His–OMe;(H–Cys–OMe)₂ komplex spektrumában (C) is megjelenik az eltolódott C-védett hisztidin és a helyben maradt C-védett cisztin karbonilrezgése. Ezeknek a komplexeknek a távoli IR spektrumát a 20. ábrán láthatjuk. A Gy–His–OMe–Cu(II)–(H–Cys–OMe)₂ komplex spektrumában 265 cm⁻¹-nél az imidazolnitrogén–Cu, 377 és 287 cm⁻¹-nél pedig az aminonitrogén–Cu közötti rezgés látható. A Gy–(Cys–OMe)₂–Cu(II)–H–His–OMe komplex spektrumában is megjelennek ezek a rezések, valamint itt nagyobb intenzitással látható a karboxilát-oxigén–Cu rezgése (328 cm⁻¹). A Gy–His–OMe;(Cys–OMe)₂–Cu(II)–H–His–OMe;(H–Cys–OMe)₂ minta spektrumában látható az imidazolnitrogén–Cu (255 cm⁻¹), az O–Cu (310, 327 cm⁻¹) és az aminonitrogén–Cu (375 és 275 cm⁻¹) közötti kötés rezgése.



**19. ábra: Közép IR spektrumok; A: Gy–His–OMe–Cu(II)–(H–Cys–OMe)₂,
B: Gy–(Cys–OMe)₂–Cu(II)–H–His–OMe,
C: Gy–His–OMe;(Cys–OMe)₂–Cu(II)–H–His–OMe;(H–Cys–OMe)₂**



**20. ábra: Távoli IR spektrumok, A: Gy-His-OMe-Cu(II)-(H-Cys-OMe)₂,
B: Gy-(Cys-OMe)₂-Cu(II)-H-His-OMe,
C: Gy-His-OMe;(Cys-OMe)₂-Cu(II)-H-His-OMe;(H-Cys-OMe)₂**

A spektrumok alapján a lehetséges koordinációs szféra a következő:

Gy-His-OMe-Cu(II)-(H-Cys-OMe)₂

N_{imidazolHis}surfO_{karboxilátHis}surfN_{amino(Cys)}₂N_{amino(Cys)}₂H₂O,H₂O,

Gy-(Cys-OMe)₂-Cu(II)-H-His-OMe

O_{karboxilát(Cys)}₂surfO_{karboxilát(Cys)}₂surf₂N_{amino(Cys)}₂surfN_{imidazolHis}N_{imidazolHis}H₂O,

Gy-His-OMe;(Cys-OMe)₂-Cu(II)-H-His-OMe;(H-Cys-OMe)₂

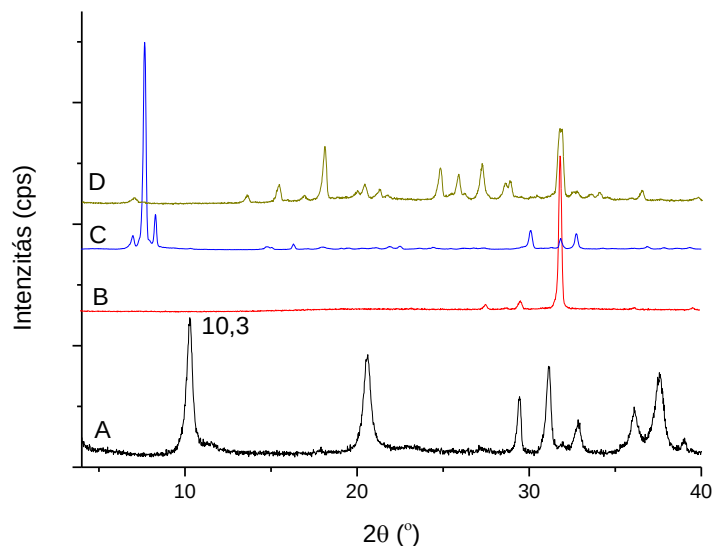
N_{imidazolHis}surfO_{karboxilátHis}surfO_{karboxilát(Cys)}₂surfN_{imidazolHis}O_{karbonilHis}N_{amino(Cys)}₂.

4.2. Ca₂Al-LDH-ba interkalált komplexek jellemzése

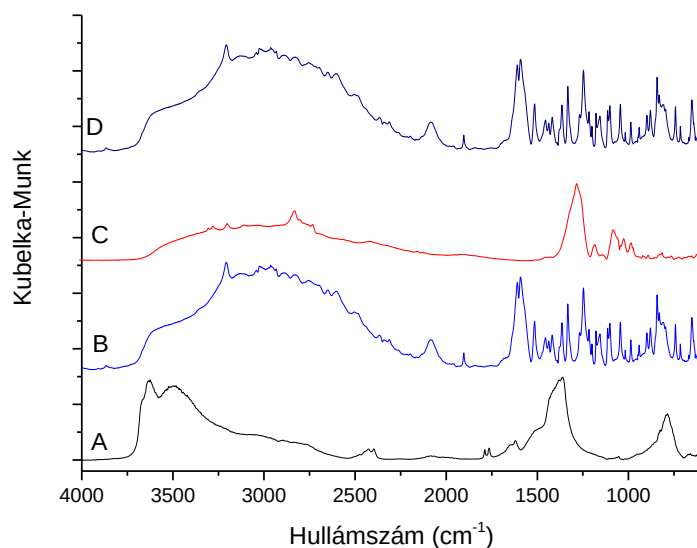
4.2.1. A szintézis körülményeinek optimalizása

A harmadik immobilizálási módszerrel az aminosav komplexeket megpróbáltam a réteges kettős hidroxidok rétegei közé interkalálni. A szintézis első lépéseként az együttes lecsapás módszerével előállítottam az ellenionként nitrátiont tartalmazó Ca₂Al-LDH-t, majd felvettem az infravörös spektrumát, valamint a röntgendiffraktogramját (21. Ábra). A 22. ábrán látható az IR spektrum és a kiindulási aminosavak IR spektruma. A 003, 006, 009 reflexiók megjelennek az a spektrumon, vagyis sikeresen előállítottam az LDH-t, valamint nagyobb mennyiségű melléktermék felhalmozódása sem látható. Az LDH IR spektrumán látható elnyeléseket korábban az irodalomban

asszignálták, ezek a monomer OH-rezgés (3600 cm^{-1}), a felületi karbonáthoz tartozó rezgések ($1800\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$), valamint a fém–oxigén kötéshez hozzárendelhető sáv (800 cm^{-1}).



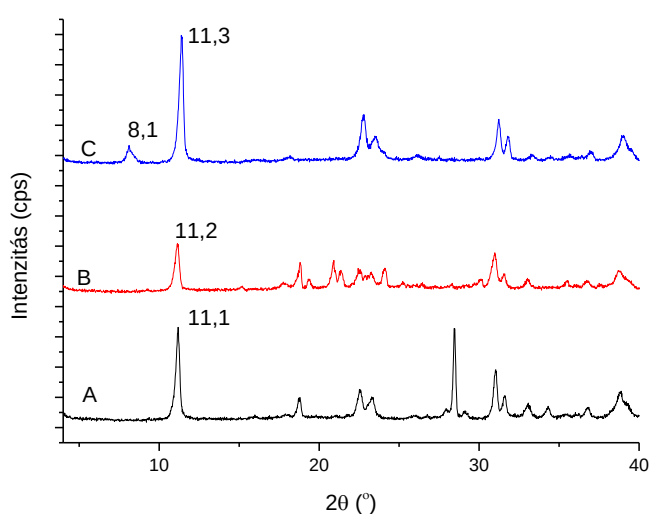
21. ábra: Röntgendiffraktogramok: A: $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$, B: Na-hisztidinát, C: Na-ciszteinát, D: Na tirozinát



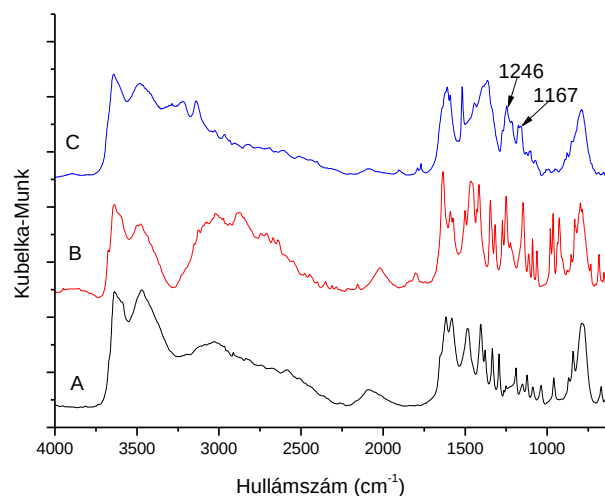
22. ábra: Infravörös spektrumok: A: $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$, B: Na-hisztidinát, C: Na-ciszteinát, D: Na tirozinát

Az irodalomban korábban leírt komplex vegyületek interkalálásának logikáját követve megkíséreltünk aminosav komplexeket a rétegek közé bevinni, méghozzá a

direkt anion csere módszerével. Az oldószer etanol, a beállított pH~7,8, a ligandum fémion arány 40:1 volt. Az így elkészült kompozitok röntgendiffraktogramjai a 23. ábrán, míg IR spektrumai a 24. ábrán láthatóak. A diffraktogrammok alapján azt lehetne mondani, hogy mindhárom típusú aminosav komplexek interkalálása sikeres volt, mivel a 003, 006, és 009 reflexiók is elmozdultak a kisebb 2Θ értékek irányába, vagyis a rétegtávolság csökkent. Ugyanakkor, ha megnézzük a kompozitokhoz tartozó IR spektrumokat is, megállapítható, hogy amennyiben összehasonlítjuk az előbb említett spektrumokat a kiindulási aminosav sóknak a spektrumával, majdnem tökéletes egyezést láthatunk. Az eltérést az LDH-k intenzív rezgése okozzák, amelyekre az aminosavak rezgése szuperponálódtak. Ez azt jelenti, hogy az aminosav vélhetően a felületen kötött meg, és nem épült be a rétegek közé. A tirozintartalmú minta esete azonban kivétel. Az IR spektruma (C spektrum) jóval sávszegényebb, mint az A(cisztein), illetve a B (hisztidin) spektrumok. Pontosan ezt várjuk egy sikeres interkaláció esetén: az aminosavakhoz köthető rezgési sávok száma csökkenjen, mivel a rétegek közé „beszorított” aminosav szabadsági fokainak száma csökken. Ugyanakkor mégsem tartom valószínűnek, hogy a tirozin komplex esetében az interkalálás sikeres volt, mivel a diffraktogrammon megjelenő változás ebben az esetben is ugyanolyan jellegű, mint a másik két aminosav komplex esetében, vagyis itt inkább arról lehet szó, hogy a rétegek közé a nitrátionok helyett más anionok vagy víz (hidroxidionok) lépett be. Felületen való megkötődést jelzi az is, hogy látható egy tisztán a tirozinhoz köthető reflexió 8,1-es 2Θ értéknél, ami nem jelenne meg, ha a komplex a rétegek között lenne.

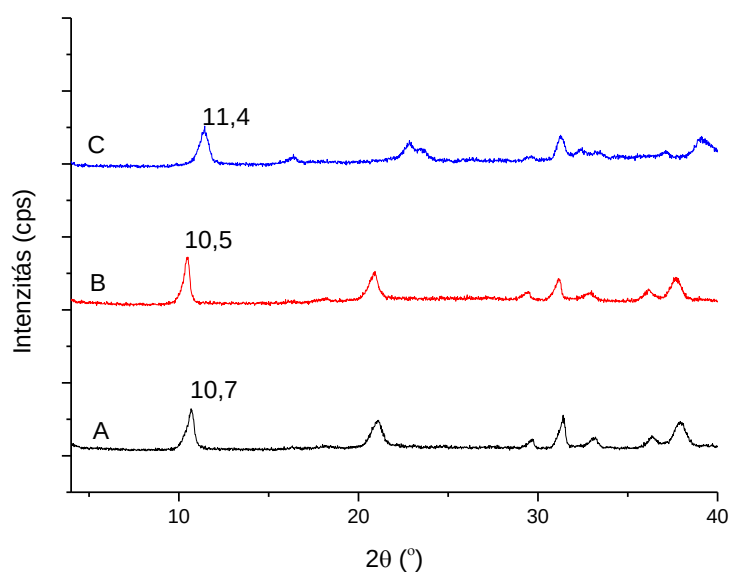


23. ábra: A direkt anioncserével szintetizált kompozitok röntgendiffraktogramjai: A: Cu(II)-ciszteinát–Ca₂Al-LDH, B: Cu(II)-hisztidinát–Ca₂Al-LDH, C: Cu(II)-tirozinát–Ca₂Al-LDH

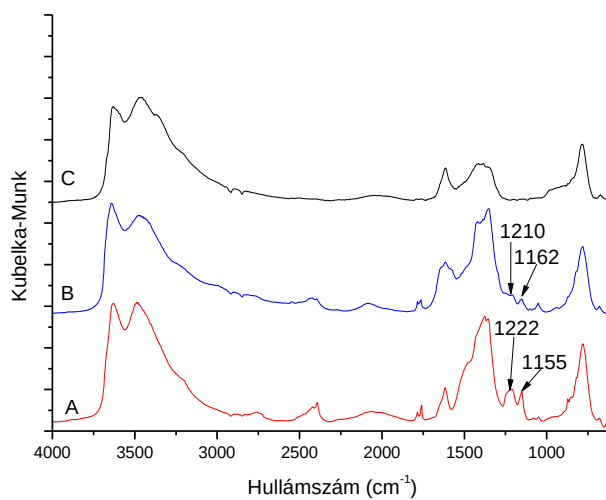


24. ábra: A direkt anioncserével szintetizált kompozitok IR spektrumai: A: Cu(II)-ciszteinát–Ca₂Al-LDH, B: Cu(II)-hisztidinát–Ca₂Al-LDH, C: Cu(II)-tirozinát–Ca₂Al-LDH

A sikeres szintézis érdekében elkezdtem a paraméterek változtatását. Első lépésben a pH-t változtattam meg. A kiindulástól magasabb, illetve alacsonyabb pH-kon is próbálkoztam: 7,2, 7,5, valamint 8,1-es pH értékeket választottam. A 25. és 26. ábrán a ciszteintartalmú komplexek IR spektruma, valamint XRD-je látható. Az A illetve B diffraktogrammból látszik, hogy a 003 reflexió ebben az esetben is a nagyobb 2Θ értékek irányába mozdult el, de sokkal kisebb mértékben, mint a kiindulási esetben. A C diffraktogramnál ugyanakkor a változás megegyezik az előzőekben tapasztaltakkal, vagyis vélhetően az interkalálás 8,1-es pH-n sikertelen volt. Az IR spektrumok is ezt az állítást támasztják alá, mivel a 7,2 illetve 7,5 pH készült kompozitok esetében két új rezgés jelenik meg, ~ 1210 és 1160 cm^{-1} hullámszámoknál, amelyek az aminosav hoz köthetőek, ugyanakkor az is szembetűnő, hogy a spektrumok nem emlékeztetnek a kiindulási aminosav spektrumára. A C spektrumon egyetlen új sáv sem jelenik meg a Ca₂Al-LDH rezgéseire képest, vagyis a szintézis valószínűleg sikertelen volt. A további szintézisek 7,5 pH-n történtek a ciszteintartalmú rendszerekben.



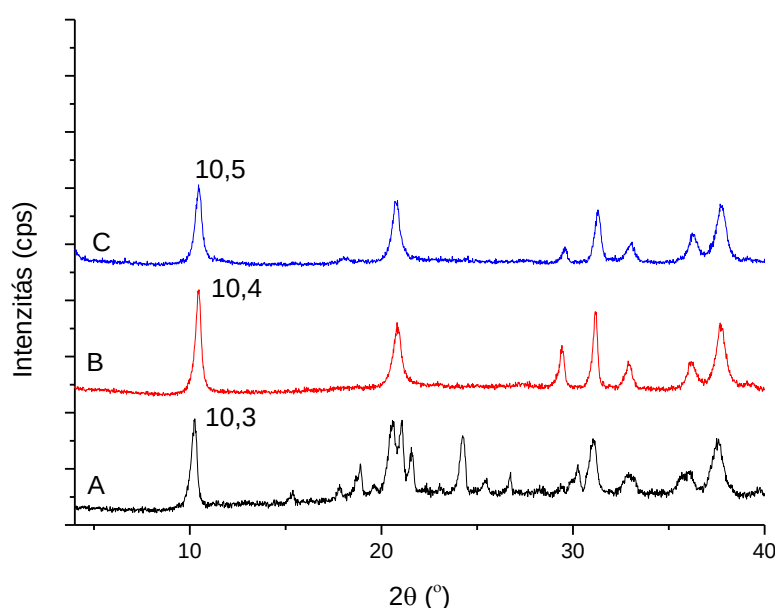
25. ábra: Különböző pH-kon kialakított ciszteintartalmú kompozitok röntgendiffraktogramjai: A: Cu(II)-ciszteinát–Ca₂Al-LDH pH~7,2, B: Cu(II)-ciszteinát–Ca₂Al-LDH pH~7,5, C: Cu(II)-ciszteinát–Ca₂Al-LDH pH~8,1



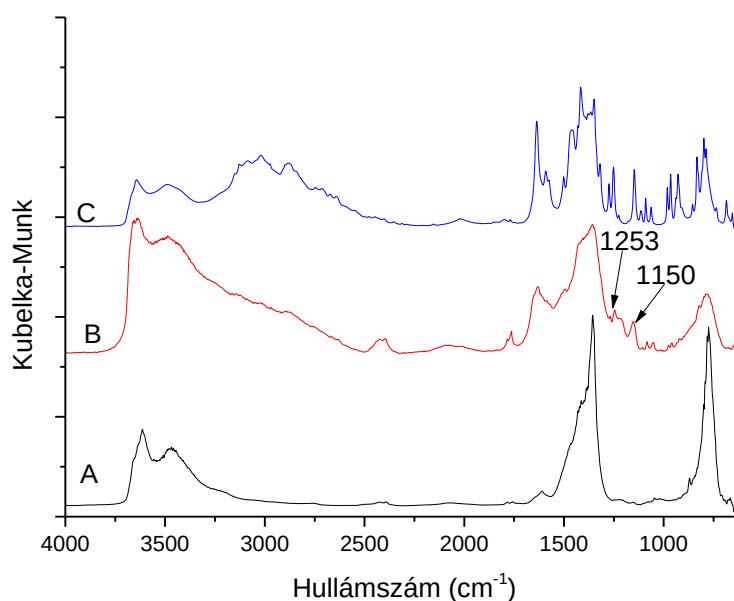
26. ábra: Különböző pH-kon kialakított ciszteintartalmú kompozitok IR spektrumai: A: Cu(II)-ciszteinát–Ca₂Al-LDH pH~7,2, B: Cu(II)-ciszteinát–Ca₂Al-LDH pH~7,5, C: Cu(II)-ciszteinát–Ca₂Al-LDH pH~8,1

A hisztidintartalmú komplex esetében jól látható az, hogy a pH hogyan befolyásolja az interkalálást. 7,2-es pH esetén, amint az látható a 27. ábra A jelzésű diffraktogramján, nincs változás a kiindulási LDH karakterisztikus reflexióihoz képest,

vagyis mivel nincs rétegtávolság-változás, az interkalálás valószínűleg sikertelen volt. 7,5 pH (B diffraktogram) esetében a rétegtávolság csökkent, és ugyanez mondható el a 8,1 pH-n készült minta esetében is. A 28. ábrán látható infravörös spektrumok alátámasztják ezeket a feltételezéseket. A legalacsonyabb pH-n készült kompozit spektrumában (A) nem jelennek meg az aminosavhoz köthető rezgések, tehát a szintézis sikertelen volt. A B spektrumon megjelenő új sávok ($1259, 1156\text{ cm}^{-1}$) az aminosavhoz köthetőek, így itt a szintézis sikeres volt. A C spektrum a kiindulási aminosav spektrumára emlékeztet, vagyis ha 8,1-es pH történt is interkalálás, akkor sem tudunk erről meggyőződni, mivel nagy mennyiségű aminosav kötődött meg a felületen is.

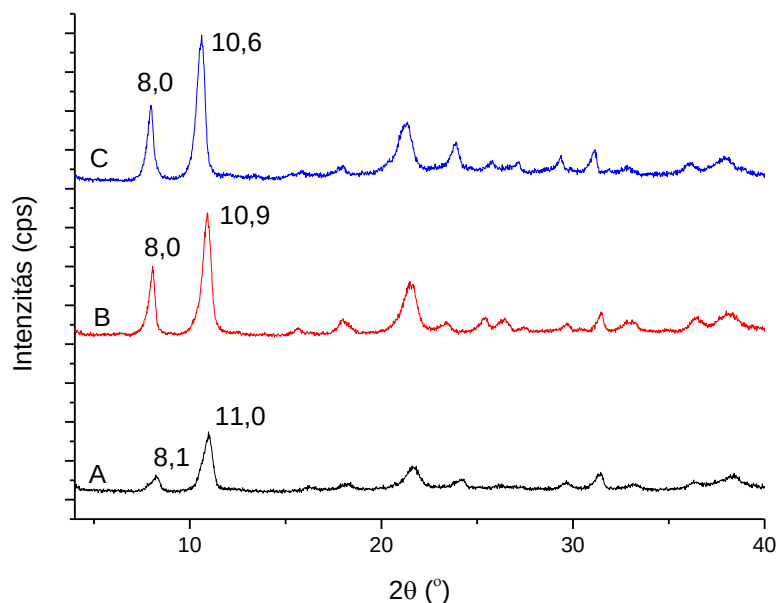


27. ábra: Különböző pH-kon kialakított hisztidintartalmú kompozitok röntgendiffraktogramjai: A: Cu(II)-hisztidinát–Ca₂Al-LDH pH~7,2, B: Cu(II)-hisztidinát–Ca₂Al-LDH pH~7,5, C: Cu(II)-hisztidinát–Ca₂Al-LDH pH~8,1

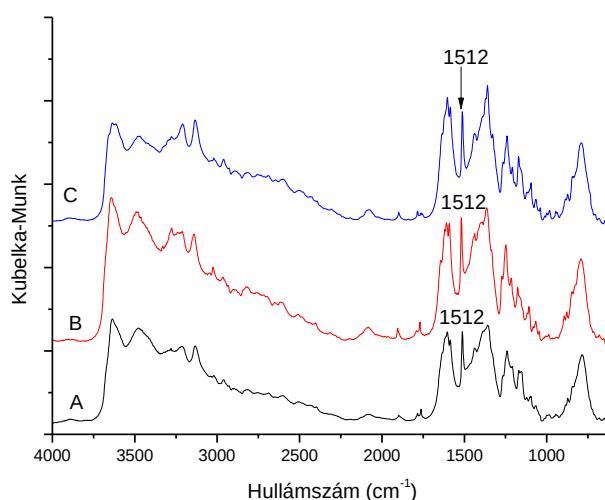


28. ábra: Különböző pH-kon kialakított hisztidintartalmú kompozitok IR spektrumai: A: Cu(II)-hisztidinát–Ca₂Al-LDH pH~7,2, B: Cu(II)-hisztidinát–Ca₂Al-LDH pH~7,5, C: Cu(II)-hisztidinát–Ca₂Al-LDH pH~8,1

A tirozintartalmú minták esetében a 29. ábrán látható diffraktogramokon továbbra is megjelenik mindegyik esetben a szabad tirozinához köthető reflexió, ami arra utal, hogy a tirozin a felületen rögzült. Ugyanakkor a 003 reflexiók kisebb mértékben tolódtak el, mint a kiindulási kompozit esetében, ez viszont lehet az előző állítás cáfolata. A 30. ábrán látható IR spektrumok alapján sem lehet egyértelműen dönteni, mivel ugyan kevesebb rezgés jelenik meg a spektrumon, mint a szabad aminosav spektrumában, ugyanakkor jóval több, mint az eddig sikeresnek mondott interkalálások esetében.



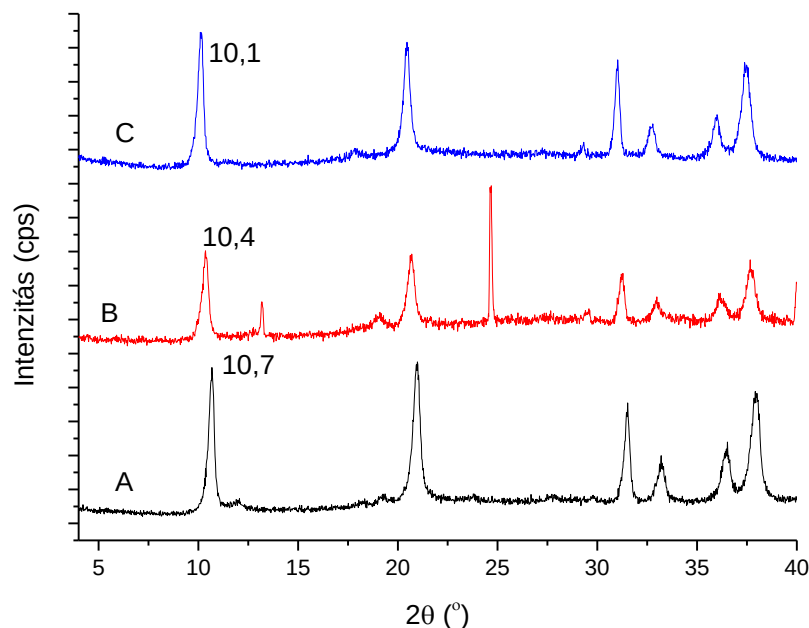
29. ábra: Különböző pH-kon kialakított tirozintartalmú kompozitok röntgendiffraktogramjai: A: Cu(II)-tirozinát–Ca₂Al-LDH pH~7,2, B: Cu(II)-tirozinát–Ca₂Al-LDH pH~7,5, C: Cu(II)-tirozinát–Ca₂Al-LDH pH~8,1



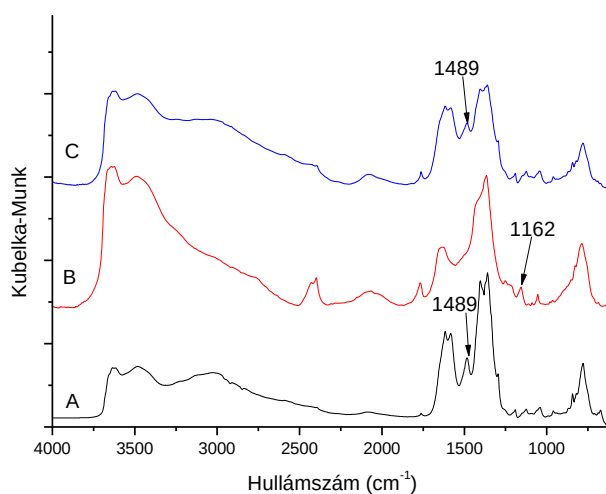
30. ábra: Különböző pH-kon kialakított tirozintartalmú kompozitok IR spektrumai: A: Cu(II)-tirozinát–Ca₂Al-LDH pH~7,2, B: Cu(II)-tirozinát–Ca₂Al-LDH pH~7,5, C: Cu(II)-tirozinát–Ca₂Al-LDH pH~8,1

A következő lépésben a fémion aminosav arányt változtattam: 20-, 60- és 80-szoros aminosav felesleget választottam. A ciszteintartalmú kompozitok esetében nincs jelentős eltérés a kiindulási LDH reflexióhoz képest sem 60-, sem 80-szoros felesleg alkalmazása esetén, míg 20-szoros felesleg alkalmazása esetén a rétegtávolság csökkenése tapasztalható (31. ábra). A kompozitok IR spektrumaiban (32. ábra) az előzőekhez képest kisebb intenzitású új sávok jelennek meg mindhárom spektrum

esetén. Mind a 20-, mind a 80-szoros felesleg esetében megjelenik 1489 cm^{-1} -nél egy új sáv, amely a rétegek között kötött karboxilátsoport rezgéseként asszignálható.



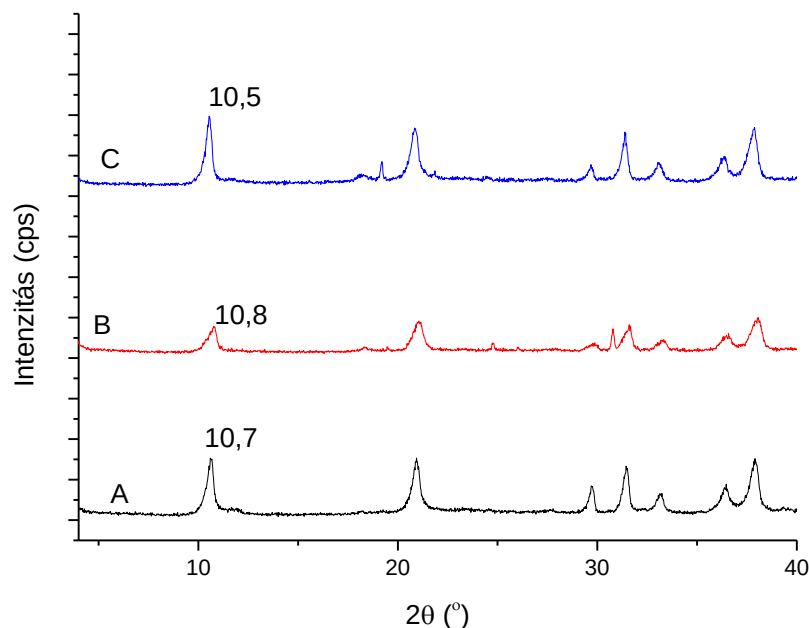
31. ábra: A ciszteintartalmú kompozitok diffraktogramjai: A: Cu(II)-ciszteinát–Ca₂Al-LDH 20-szoros aminosav felesleg, B: Cu(II)-ciszteinát–Ca₂Al-LDH 40-szeres aminosav felesleg, C: Cu(II)-ciszteinát–Ca₂Al-LDH 80-szoros aminosav felesleg



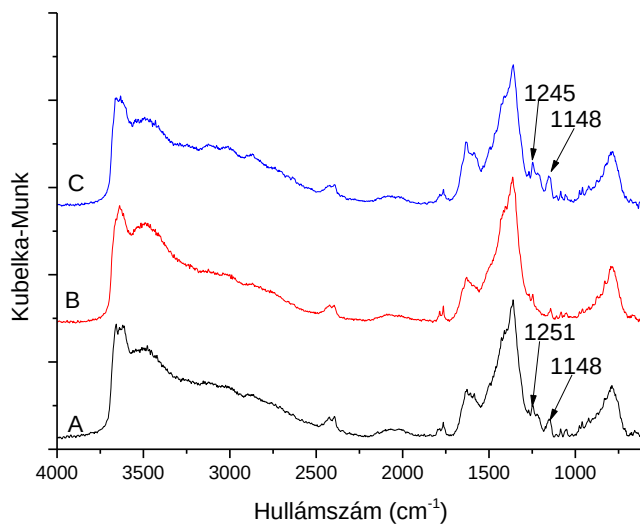
32. ábra: A ciszteintartalmú kompozitok IR spektrumai: A: Cu(II)-ciszteinát–Ca₂Al-LDH 20-szoros aminosav felesleg, B: Cu(II)-ciszteinát–Ca₂Al-LDH 40-szeres aminosav felesleg, C: Cu(II)-ciszteinát–Ca₂Al-LDH 80-szoros aminosav felesleg

A 33. ábrán a különböző arányoknál elkészített hisztidintartalmú kompozitok diffraktogramjai láthatóak. Jól látszik, hogy minden esetben a rétegtávolság csökkenése volt tapasztalható, de kisebb mértékű, mint amikor a feltételezésem szerint az etanolát épült be. Ugyanakkor a 34. ábrán látható IR spektrumok kisebb intenzitású sávok

jelennek meg ($1250, 1148\text{ cm}^{-1}$), vagyis, feltételezésem szerint kisebb mennyiségű aminosav (komplex) épült be.



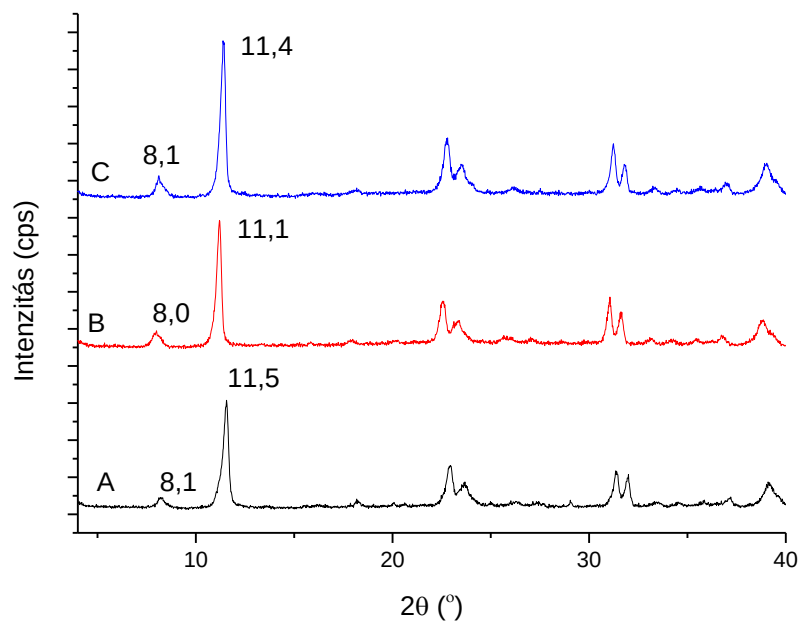
33. ábra: Hisztidintartalmú kompozitok diffraktogramjai: A: Cu(II)-hisztidinát–Ca₂Al-LDH 20-szoros aminosav felesleg, B: Cu(II)-hisztidinát–Ca₂Al-LDH 40-szeres aminosav felesleg, C: Cu(II)-hisztidinát–Ca₂Al-LDH 80-szoros aminosav felesleg



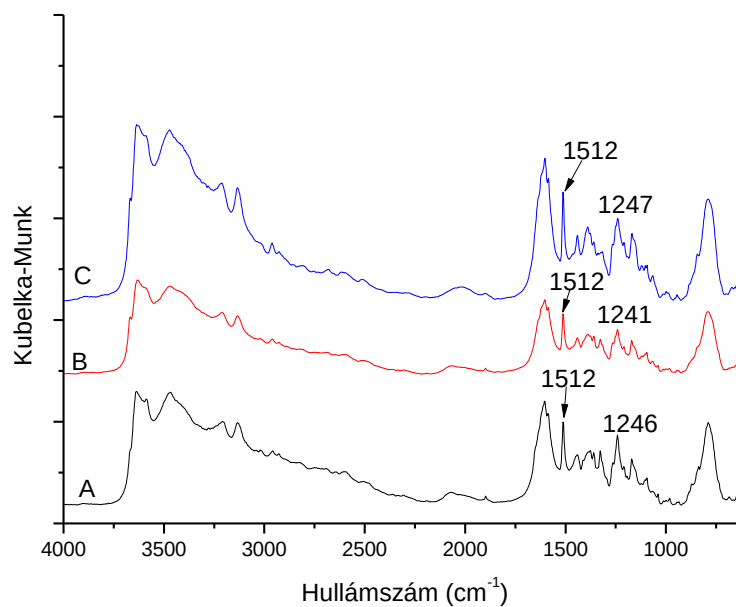
34. ábra: Hisztidintartalmú kompozitok IR spektrumai: A: Cu(II)-hisztidinát–Ca₂Al-LDH 20-szoros aminosav felesleg, B: Cu(II)-hisztidinát–Ca₂Al-LDH 40-szeres aminosav felesleg, C: Cu(II)-hisztidinát–Ca₂Al-LDH 80-szoros aminosav felesleg

A tirozin komplexek esetében az arányok megváltozása sem vezetett eredményre. A tirozinhoz köthető diffrakciók továbbra is megtalálhatóak az XRD-ken

(35. ábra). Valamint az IR spektrumok lefutása is a szabad aminosavakat „idézi” (36. ábra). Megjelenik továbbra is a korábban asszignált 1512 cm^{-1} -nél található rezgés.

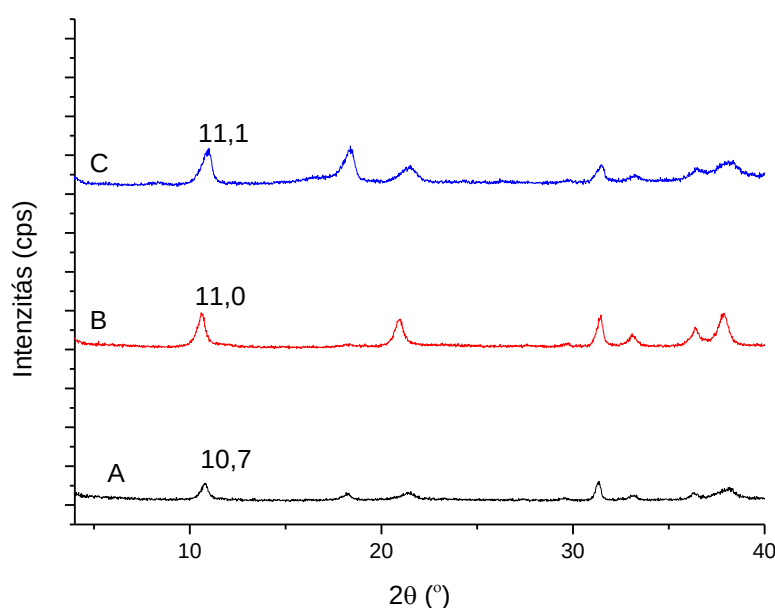


35. ábra: Tirozintartalmú kompozitok diffraktogramjai: A: Cu(II)-tirozinát–Ca₂Al-LDH 20-szoros aminosav felesleg, B: Cu(II)-tirozinát–Ca₂Al-LDH 40-szeres aminosav felesleg, C: Cu(II)-tirozinát–Ca₂Al-LDH 80-szoros aminosav felesleg

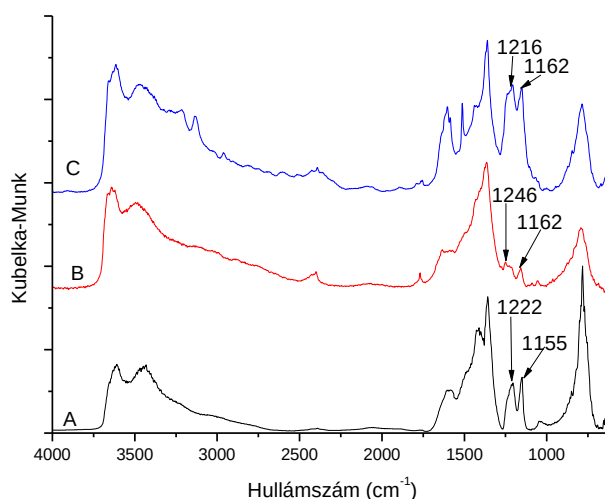


36. ábra: Tirozintartalmú kompozitok IR spektrumai: A: Cu(II)-tirozinát–Ca₂Al-LDH 20-szoros aminosav felesleg, B: Cu(II)-tirozinát–Ca₂Al-LDH 40-szeres aminosav felesleg, C: Cu(II)-tirozinát–Ca₂Al-LDH 80-szoros aminosav felesleg

Ezek után a már beállított paraméterekkel (amelyekkel a legjobb eredményeket kaptam) kísérletet tettem egy másik szintézisút megvalósítására. Ebben az esetben első lépésben direkt anioncserével a rétegek közé interkaláltam az aminosavat, majd a megfelelő tisztítási lépések után lehetőséget biztosítottam a komplex kialakulására. Az elkészült kompozitok röntgendiffraktogramjai a 37. ábrán láthatók, míg a 38. ábrán az IR spektrumokat tüntetem fel. A diffraktogramok mindegyikén a 003 reflexió a nagyobb 2θ értékek irányába mozdult el, vagyis a rétegtávolság csökkent. A tirozintartalmú kompozit esetében (C diffraktogram) az is elmondható, hogy nem jelent meg egyértelműen a tirozinhoz köthető reflexió. Az infravörös spektrumokon megjelenő kisszámú (két darab, az ujjenyomat-tartományban), intenzív, egyértelműen az aminosavakhoz köthető rezgési sáv alapján kijelenthető, hogy az interkalálás mindhárom esetben sikeres volt. A két új sáv az aminosavak CH_2 -csoportjaitól származnak.



37. ábra: A második szintézismódszerrel előállított kompozitok diffraktogramjai: A: Cu(II)-ciszteinát- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$, B: Cu(II)-hisztidinát- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$, C: Cu(II)-tirozinát- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$

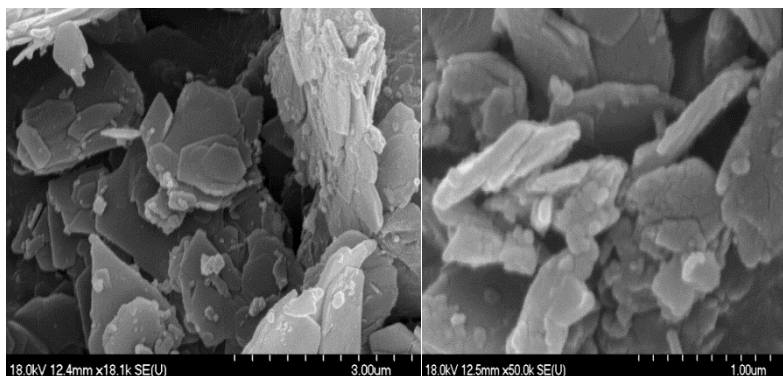


38. ábra: A második szintézismódszerrel előállított kompozitok IR spektrumai: A: Cu(II)-ciszteinát–Ca₂Al-LDH, B: Cu(II)-hisztidinát–Ca₂Al-LDH, C: Cu(II)- tirozinát–Ca₂Al-LDH

A szintézisút, valamint a körülmények megváltoztatásával sikerült elérnem, hogy nagy valószínűséggel sikerült Cu-aminosav komplexeket interkalálnom Ca₂Al-LDH rétegei közé. Az öt sikeresnek gondolt mintával folytattam a munkát. Tirozin esetében csak a második szintézisúton előállított kompozitot fogadtam el sikeresnek. A hisztidin esetében 7,5 pH-t és 40-szeres felesleg esetében elkészített felesleget alkalmaztam a komplex bevitele esetében, míg a második reakció úton hasonló paraméterekkel állítottam elő kompozitot. Végezetül cisztein esetében is ezeket a paramétereket kellett alkalmazni.

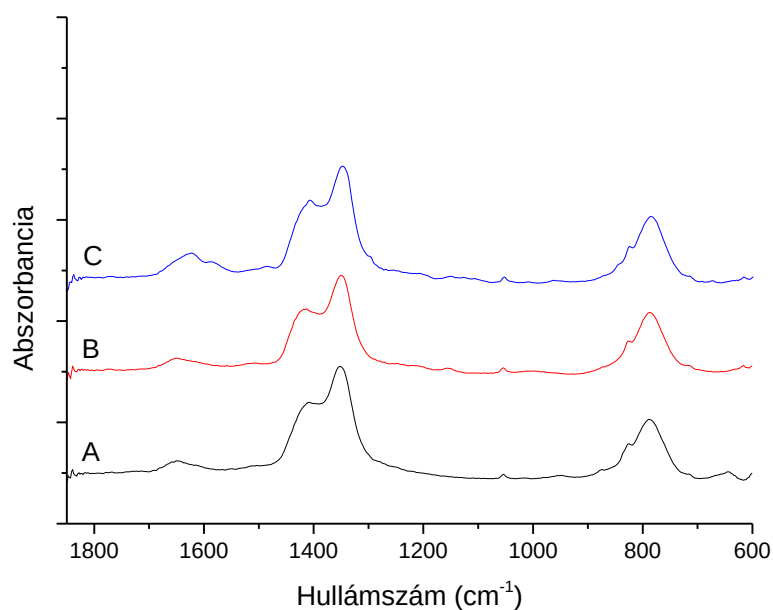
4.2.2. Az interkaláció bizonyítása

Az elkészült mintákról SEM felvételeket készítettem, amelyek indirekten bizonyítják, hogy nem a felületen kötődött meg a komplex. (39. ábra) Ugyanis, ha a felületen lenne található a szerves anyag, abban az esetben amorf, nagy kiterjedésű a szerves anyag morfológiáját mutató felvételeket sikerült volna készítenünk. Ezzel szemben az összes felvételen jól kivehetők az LDH jellemző hatszöges kristályok, és a jellemző morfológia.

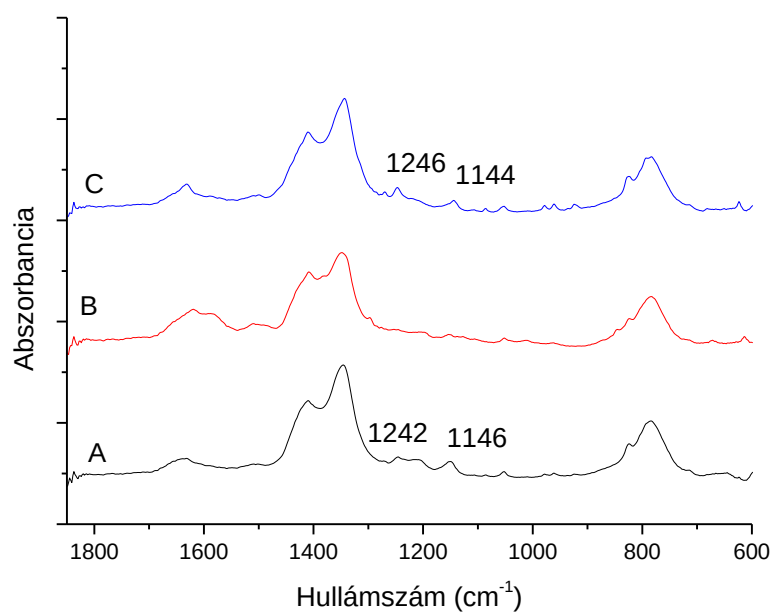


39. ábra: Az első módszerrel készült ciszteintartalmú kompozitról készült SEM felvételek

Azt, hogy a fentebb említett kompozitok esetében a komplexek a rétegek között, vagy a felületen találhatóak, csak nehezen tudtuk bebizonyítani. Ehhez detektálnunk kellett a kiválasztott kompozitok ATR technikával készült IR spektrumait, valamint a fotoakusztikus technikával készült IR spektrumait. Erre azért volt szükség, mivel a diffúz reflektancia technikának, van egy bizonyos mélységprofilja, amely lehetetlenné teszi, hogy el lehessen dönteni, hogy a szerves anyag, hol is helyezkedik el valójában. Az ATR feltétellel rögzített spektrumokon csak a felület „leképezése” látható, míg a fotoakusztikus detektoros IR mérések (PAS-IR) képes megmutatni a tömbi fázis (bulk) spektrumát. Ha a kettő között különbség fedezhető fel, abból egyértelműen kiderül az, hogy hol található a szerves anyag. A 40. és 41. ábrán láthatóak az ATR feltét alkalmazásával rögzített spektrumok. A 40. ábra A spektrumához viszonyítottam a többi spektrumot, mivel ez az interkalálatlan $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ spektruma. A 40. ábra B és C spektrumai az első interkalálási módszerrel készült kompozitokról készültek. Jól látható, hogy egyetlen új sáv sem jelent meg, ami azt jelenti, hogy a felületen nem található szerves anyag.



40. ábra: Az első módszerrel előállított kompozitok ATR-IR spektrumai: A: $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$, B: $\text{Cu(II)-ciszteinát-Ca}_2\text{Al-LDH}$, C: $\text{Cu(II)-hisztidinát-Ca}_2\text{Al-LDH}$

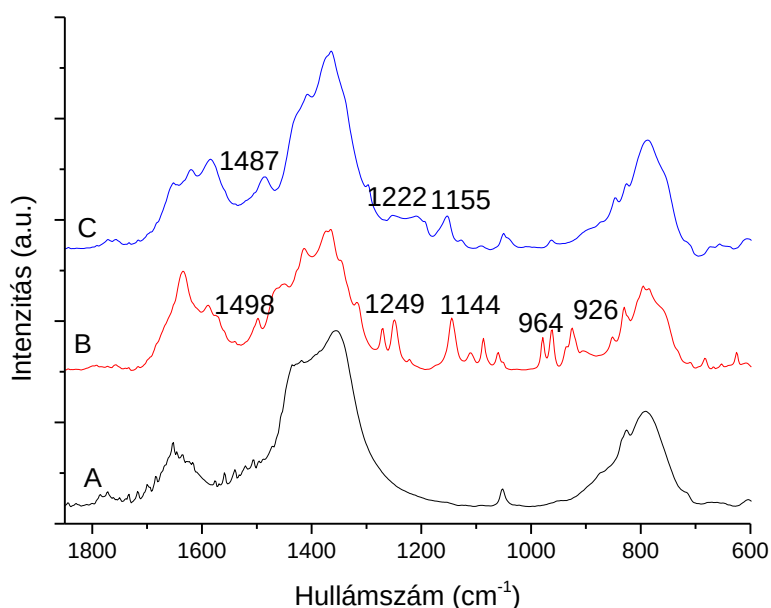


41. ábra: A második módszerrel előállított kompozitok ATR spektrumai: A: $\text{Cu(II)-ciszteinát-Ca}_2\text{Al-LDH}$, B: $\text{Cu(II)-hisztidinát-Ca}_2\text{Al-LDH}$, C: $\text{Cu(II)-tirozinát-Ca}_2\text{Al-LDH}$

A 41. ábrán a második módszerrel készült kompozitok spektrumai láthatók. Az A és C spektrumokon, amelyek a cisztein-, illetve tirozintartalmú kompozitokhoz tartoznak, megjelenik két kis intenzitású sáv, pontosan ott (~ 1150 és 1240 cm^{-1}), ahol korábban a DRS technikával is rezgési sávokat láttunk. Ez azt jelenti, hogy ezekben az

esetekben aminosav (komplex) rögzült a felületen is. A hisztidin spektrumán (B) nem lehet megfigyelni új rezgést, összehasonlítva a kiindulási LDH-val.

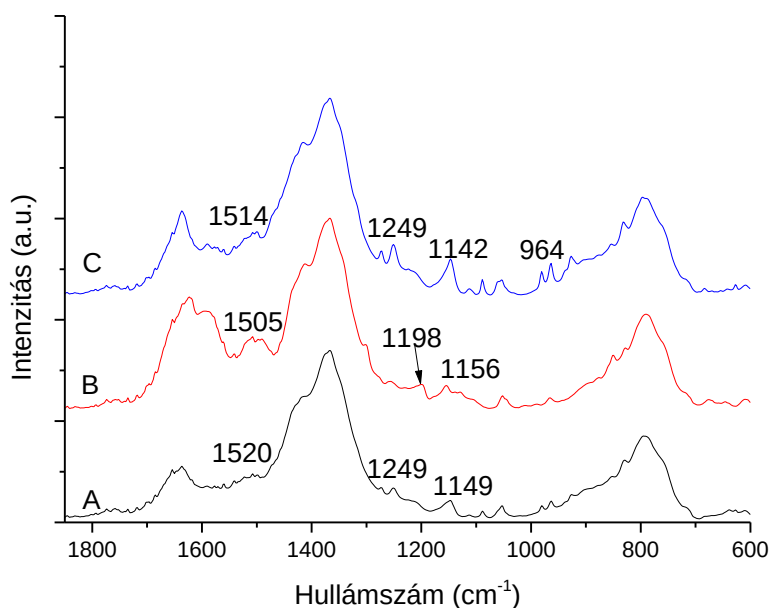
A 42. és 43. ábrán láthatóak a PAS-IR spektrumok. Az első módszerrel elkészített kompozitok (21. ábra) PAS-IR spektrumait összehasonlítva az ATR-IR spektrumaival, jól láthatóan új sávok jelennek meg. A hisztidin esetében megjelenő 1000 cm^{-1} alatti sávok az imidazolgyűrűhöz tartoznak, míg az 1000 és 1400 cm^{-1} között megjelenő új sávok mindkét spektrumban (B és C), CH_2 -csoportokhoz köthetőek. Az 1490 cm^{-1} körül megjelenő sáv pedig nem más, mint az eltolódott karboxilátrezgés.



42. ábra: Az első módszerrel előállított kompozitok PAS-IR spektrumai: A: $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$, B: $\text{Cu(II)-ciszteinát-Ca}_2\text{Al-LDH}$, C: $\text{Cu(II)-hisztidinát-Ca}_2\text{Al-LDH}$

A második módszerrel készült (43. ábra) kompozitok spektrumain is találhatók új sávok. A legegyszerűbb az eset a hisztidintartalmú kompozit esetében, mivel az 1505 cm^{-1} -nél megjelenő sáv önmagában bizonyítja az interkalálás sikerességét, ugyanakkor 1156 és 1198 cm^{-1} -nél is jelennek meg kisebb intenzitású sávok. A tirozintartalmú komplexnél is megjelenik az eltolódott karboxilát rezgés (1514 cm^{-1}), valamint az imidazolgyűrűhöz köthető rezgések (pl.: 964 cm^{-1}), valamint az ATR-IR spektrumon kis intenzitással megjelenő 1142 cm^{-1} -nél lévő sáv intenzitása is megnövekedett. Így itt is bizonyítottnak tekinthető az interkalálás sikeressége. A ciszteintartalmú kompozit esetében már nem ennyire egyértelmű a helyzet, mivel csak az ATR-IR spektrumokban is megtalálható rezgési sávok jelennek meg a PAS-IR spektrumban is (1149 , 1249 cm^{-1}). Ugyanakkor egy kevésbé intenzív sáv megjelenése (1520 cm^{-1}) bizonyítja, hogy

a komplex egy része ugyan a felületen kötött meg, de a többi nagy valószínűséggel a rétegek között található.

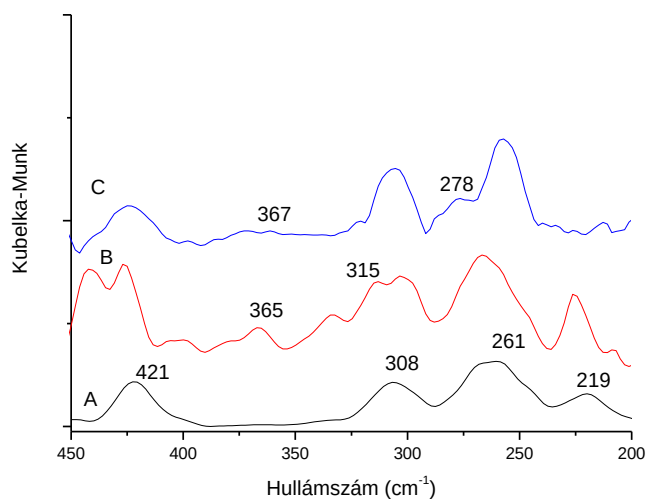


43. ábra: A második módszerrel előállított kompozitok PAS-IR spektrumai: A: Cu(II)-ciszteinát–Ca₂Al-LDH, B: Cu(II)-hisztidinát–Ca₂Al-LDH, C: Cu(II)-tirozinát–Ca₂Al-LDH

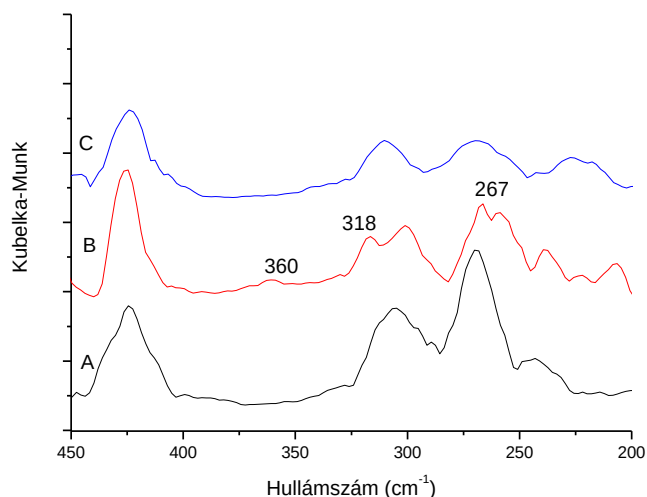
4.2.3. A komplexek szerkezetének meghatározása

A komplexek szerkezetének meghatározására távoli infravörös és röntgenabszorpciós spektroszkópiát alkalmaztunk. A távoli IR tartományban detektált spektrumok jellegzetessége, hogy képesek vagyunk az újonnan kialakuló kötések azonosítására, mivel ebben az energiatartományban a kötéserősség nagyobb szerepet játszik a kialakuló rezgésekben, mint a redukált tömeg. Mivel az LDH-knak több elnyelése is található a távoli IR tartományban, amelyek a fém–oxigén kötéshez köthetőek (219, 261, 308, 421 cm⁻¹). A komplexben található fém–oxigén kötések részben „láthatatlanok” ebben a tartományban, de az aminonitrogéneknek, illetve az imidazolátnitrogének koordinációja így is megállapítható, illetve egyes spektrumokban van esély megállapítani a karboxilát-oxigén koordinációját. A tiolátcsoport rezgései nem IR aktívak (Raman aktívak), így ezek koordinálódását nem tudjuk bizonyítani ezzel a módszerrel. A 44. és 45. ábrán tüntettem fel a távoli IR spektrumokat. Az első módszerrel készült kompozitok esetében megjelennek jól értelmezhető új rezgések. A 44. ábra C spektrumában megjelenő 278 cm⁻¹-es sáv a karboxilát-oxigénnek a fémionhoz való koordinálódását bizonyítja, korábbi irodalmi adatok alapján. Ugyanezen

ábra B spektrumán 315 cm^{-1} -nél megjelenő sáv a ciszteinát aminonitrogén koordinációját bizonyítja. A 360 cm^{-1} körül megjelenő sávok a koordinálódó, vagy a rétegek közötti vizekhez tartozó rezgések. Amennyiben a komplexet úgy alakítottuk ki, hogy az aminosav már a rétegek között volt, és ezek spektrumait vizsgáltuk, kevésbé jól értelmezhető eredményeket kaptunk. A 45. ábrán az azért látható, hogy a hisztidint tartalmazó kompozitokban az aminosav az aminonitrogénnel (318 cm^{-1}) és az karboxilát oxigénnel (267 cm^{-1}) is koordinálódik a központi fémionhoz, amint az a B spektrumon látszik. A másik két spektrumból sajnos nem tudtunk szerkezeti információt kinyerni.

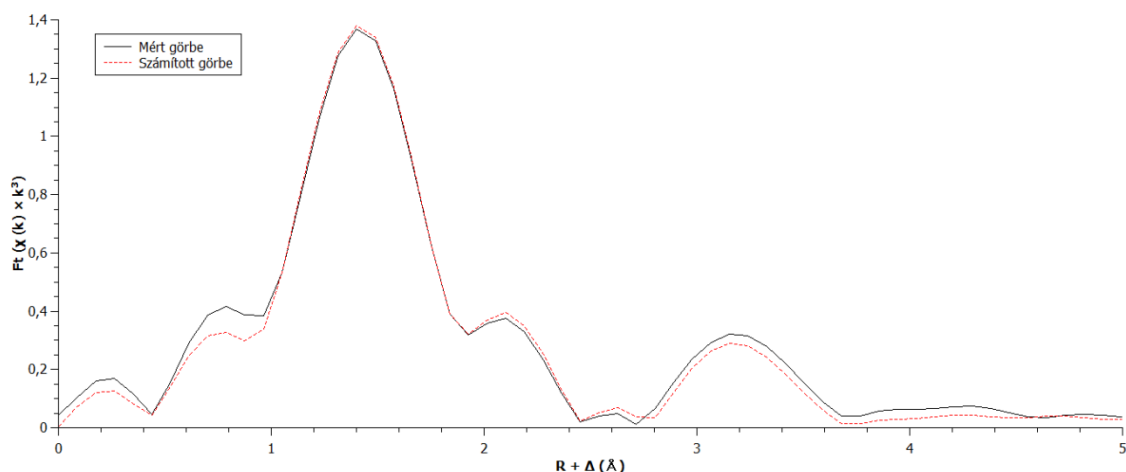


44. ábra: Az első módszerrel előállított kompozitok távoli IR spektrumai: A: $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$, B: $\text{Cu(II)-ciszteinát-Ca}_2\text{Al-LDH}$, C: $\text{Cu(II)-hisztidinát-Ca}_2\text{Al-LDH}$



45. ábra: A második módszerrel előállított kompozitok távoli IR spektrumai: A: $\text{Cu(II)-ciszteinát-Ca}_2\text{Al-LDH}$, B: $\text{Cu(II)-hisztidinát-Ca}_2\text{Al-LDH}$, C: $\text{Cu(II)-tirozinát-Ca}_2\text{Al-LDH}$

A röntgenabszorpciós spektrumok segítségével egy feltételezett szerkezetet sikerült megadni. Korábbi irodalmi adatokból kiindulva jutottunk el ezekhez a szerkezetekhez. A 46. ábrán látható annak a hisztidináttartalmú kompozitnak a spektruma, amelyben a teljes komplex interkalálásával próbálkoztam. Az első lépés az volt, hogy megnéztük, hogy az irodalomban (vizes közegben) milyen összetételű komplexeket feltételeztek az adott pH-n. Ezek alapján 1:1 illetve 1:2 arányú komplexek jöhettek számításba. A szóba jöhető donorcsoportok az imidazolátnitrogén, a karboxilátóxi­gén valamint az aminonitrogén voltak. Fontos azt leszögezni, hogy röntgenabszorpciós mérésekkel nem tudjuk megmondani, hogy a nitrogénatom, vagy oxigénatom a szórócentrum, illetve a módszer nem kötéseket „lát”, hanem interatomos távolságokat. Szisztematikusan végigpróbáltam az összes lehetséges megoldást, és eközben arra törekedtem, hogy az F-faktor (ami az illesztés jóságát írja le), minél kisebb legyen. Végül 11,43%-os lett az F-faktor, ami az 1. táblázatban látható. Ebben a táblázatban láthatóak az illesztett paraméterek is. A feltételezés az volt, hogy két darab hisztidinmolekula kétfogú ligandumként kapcsolódik a rézhez, méghozzá mindkét hisztidin az egyik karboxilátóxi­génjével, illetve az aminonitrogénjével köt a központi atomhoz, ez tehát körülbelül négy ekvivalens atomot jelent kb. 2 Å távolságra. A XANES tartományból megállapítható volt, hogy a komplex geometriája oktaédres (mivel nem volt megfigyelhető átmenet ezen a tartományon). Tehát a koordinációs szám hat, azaz még 2 db „szabad hely” van a fémion körül. Ezeket a helyeket a feltételezésem szerint vizek töltik ki. Ugyanakkor ezek az oxigének (vagy nitrogének!) távolabb helyezkednek el, mint az előbb említett négy ekvivalens atom, természetesen ez a Jahn-Teller torzulás következménye. Azért volt leginkább feltételezhető, hogy az aminonitrogén és a karboxilátóxi­gén koordinálódnak, mivel a görbe lehető legtökéletesebb leírásához, a távolabbi (nem koordinálódó) szóróatomokat is figyelembe kellett venni, ami csak akkor lett teljes, ha az előbbi feltételezésekkel éltem. Ezek az illesztett paraméterek is megtalálhatóak a táblázatban. Szemléltetésnek egy példát hoznék fel. A négy darab feltételezett C-atom 2,566 Å távolságra van, azok a koordinálódó csoportokhoz közvetlenül kapcsolódó atomok, amelyekről még szintén visszaverődik a röntgensugárzás.



46. ábra: Az első módszerrel előállított Cu(II)-hisztidinát–Ca₂Al-LDH kompozit XAS spektruma, és az illesztett görbe

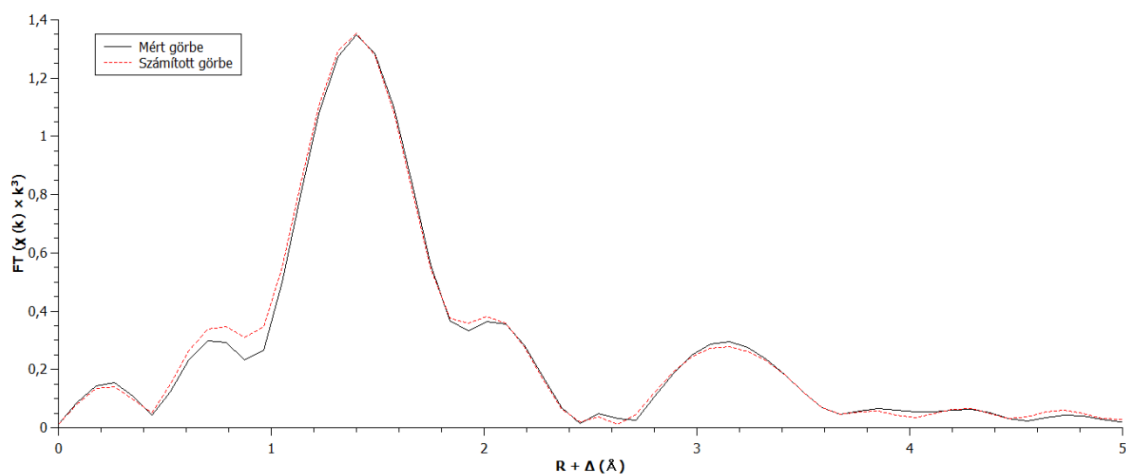
Komponens	Illesztett komponensek száma	Interatomos távolságok (Å)	Debye-Waller faktor (σ^2)
Cu–O/N	4	1,956	0,007370
Cu–O/N	2	2,330	0,010260
Cu–C	4	2,566	0,082630
Cu–C	4	3,269	0,028870
Cu–O/N	2	3,714	0,000270
Cu–O/N	2	3,936	0,001350
Cu–C	2	3,910	0,002970

F-faktor: 11,43%

1. táblázat: Az első módszerrel előállított Cu(II)-hisztidinát–Ca₂Al-LDH kompozit XAS spektrumának illesztett paraméterei

A másik hisztidintartalmú komplex estében is hasonló jártam el, és az eredmények is hasonlóak lettek erre a rendszerre, amint az a 2. táblázatban látható. A mért és az illesztett görbe a 47. ábrán látható. Az illesztett paraméterekben az volt a legmeglepőbb, hogy még a 3,955 Å távolságra lévő 2 db C-atomot is bele kellett venni

az illesztésbe, különben a többi nagyobb biztonsággal illeszthető elnyelés is bizonytalanabbá vált.



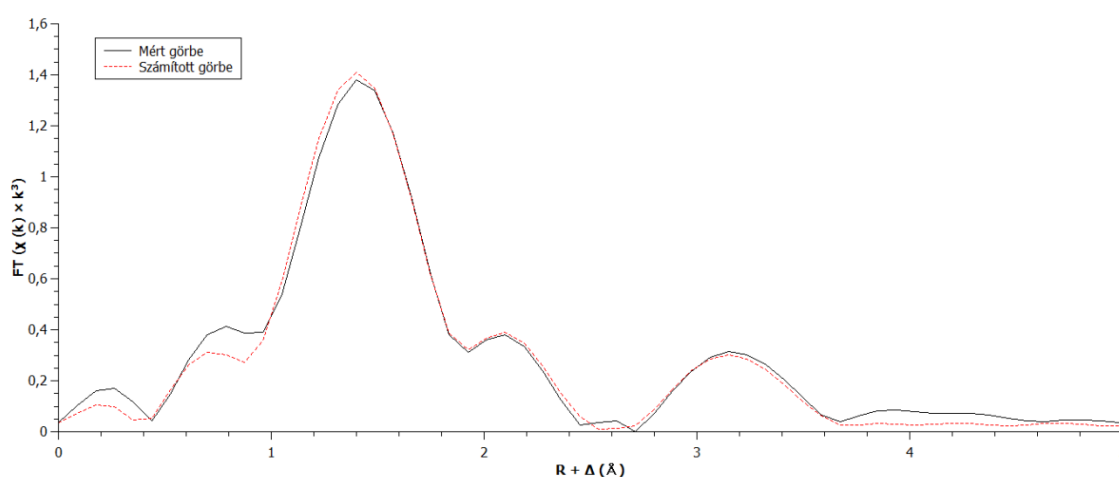
47. ábra: A második módszerrel előállított Cu(II)-hisztidinát–Ca₂Al-LDH kompozit XAS spektruma és az illesztett görbe

Komponens	Illesztett komponensek száma	Interatomos távolságok (Å)	Debye-Waller faktor (σ^2)
Cu–O/N	4	1,976	0,008260
Cu–O/N	2	2,353	0,012300
Cu–C	4	2,713	0,097270
Cu–C	4	3,291	0,024390
Cu–O/N	2	3,729	0,000620
Cu–O/N	2	3,936	0,003110
Cu–C	2	3,955	0,003310

F–faktor: 12,29%

2. táblázat: A második módszerrel előállított Cu(II)-hisztidinát–Ca₂Al-LDH kompozit XAS spektrumának illesztett paraméterei

A tirozináttartalmú kompozit is leírható volt a fentebb említett módszerrel (48. ábra, 3. táblázat). Két darab koordinálódó tirozinátiont kellett figyelembe venni, amelyek kétfogú ligandumként kapcsolódtak a központi fémionhoz az aminonitrogénjükön, valamint a karboxilátóxigénjükön keresztül. A koordinációs szám ebben az esetben is hat volt, mivel nem található a XANES tartományban elnyelés. A maradék koordinációs helyet a víz tölti ki, amelyek a Jahn-Teller torzulás miatt távolabb helyezkednek el, mint a 4 tirozináthoz köthető oxigén/nitrogén atom. A spektrumok elemzésekor az is egyértelműen kiderült, hogy a réz plusz kettes oxidációs állapotban van jelen, mivel ez az abszorpció él töréspontja 5 eV-tal tért el pozitív irányba az irodalmi értéktől, ez pedig a +2-es oxidációs állapot következménye.



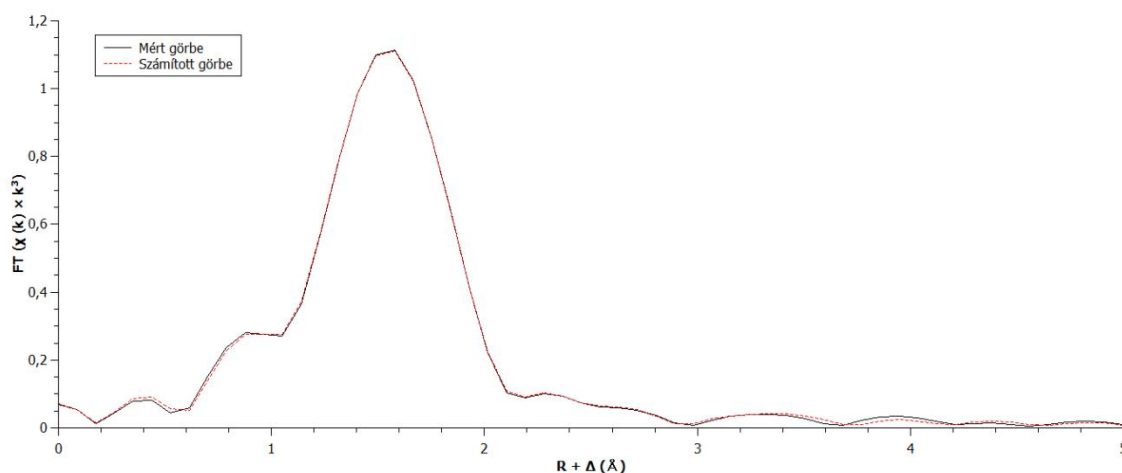
48. ábra: A második módszerrel előállított Cu(II)-tirozinát–Ca₂Al-LDH kompozit XAS spektruma és az illesztett görbe

Komponens	Illesztett komponensek száma	Interatomos távolságok (Å)	Debye-Waller faktor (σ^2)
Cu–O/N	4	1,962	0,004188
Cu–O/N	1	2,263	0,009424
Cu–Cl	1	2,481	0,009424
Cu–C	4	3,161	0,028800
Cu–O/N	2	3,762	0,004139

F–faktor: 12,35%

3. táblázat: A második módszerrel előállított Cu(II)-tirozinát–Ca₂Al-LDH kompozit XAS spektrumának illesztett paraméterei

A ciszteintartalmú komplexek esetében sem jártam el másként. De két ugyanannyira igaznak tűnő elméletet sikerült felállítani ugyanazokra az eredményekre. Az első módszerrel készült kompozithoz a 49. ábra valamint a 4. táblázat tartozik, míg a második módszerrel elkészült mintához 50. ábra és az 5. táblázat tartozik. A XANES tartományban továbbra sem volt átmenet megfigyelhető, így a szerkezet továbbra is oktaéderes. Mindkét esetben két oxigén-/nitrogénatomot rendeltem a legkisebb távolsághoz, amely nagy valószínűséggel a karboxilát-oxigénhez tartozik. Ezek után el kellett térnem az eddig illesztési sémától. A második távolsághoz tudtam rendelni a fém–kén távolságot. Ez nagy valószínűséggel azért következett be, mert ha az axiális síkban helyezkedtek volna el a nagy térkitöltésű kénatomok, akkor a Jahn-Teller torzulás miatt egy nagyon feszült szerkezet jött volna létre. Így viszont két másik oxigén-/nitrogénatom került az axiális síkba, sokkal stabilabb szerkezetet eredményezve. Természetesen, itt is figyelembe kellett venni a „járulékos” atomokat.

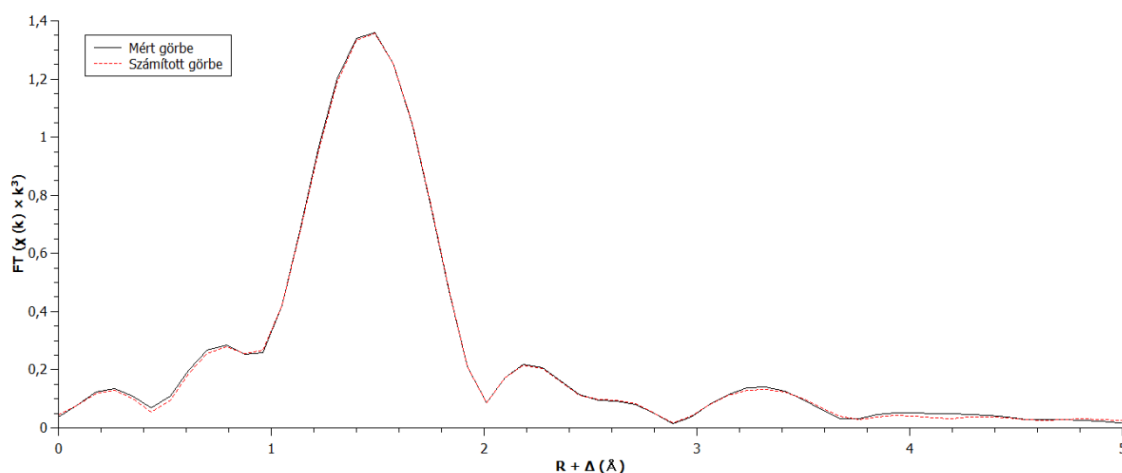


49. ábra: Az első módszerrel előállított Cu(II)-ciszteinát–Ca₂Al-LDH kompozit XAS spektruma és az illesztett görbe

Komponens	Illesztett komponensek száma	Interatomos távolságok (Å)	Debye-Weller faktor (σ^2)
Cu–O/N	2	2,009	0,005350
Cu–S	2	1,969	0,089470
Cu–O/N	2	2,123	0,005130
Cu–C	2	2,328	0,029960
Cu–C	2	3,214	0,032020
Cu–C	2	2,758	0,047810
Cu–O/N	2	3,815	0,042150
F–faktor: 3,86%			

4. táblázat: Az első módszerrel előállított Cu(II)-ciszteínát–Ca₂Al-LDH kompozit XAS spektrumának illesztett paraméterei

Ugyanakkor ez az illesztés kétféle módon is magyarázható: vagy két ciszteínation kapcsolódott a központi fémionhoz háromfogú ligandumként, vagy egy ciszteínation alakított ki kötést négyfogú ligandumként, és a maradék két koordinációs helyet a víz tölti ki. Ennek eldöntésére a későbbiekben Raman spektroszkópiás méréseket tervezünk.



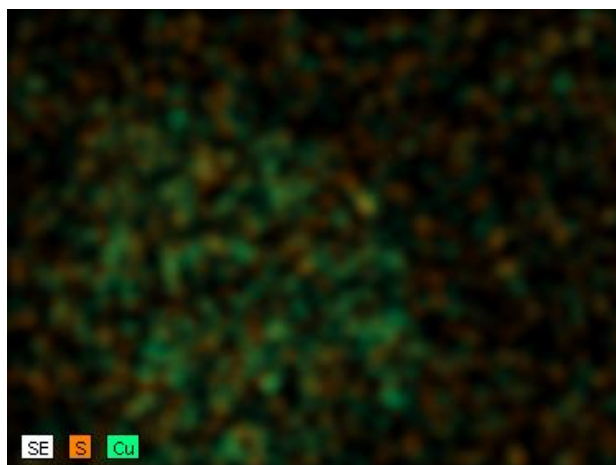
50. ábra: A második módszerrel előállított Cu(II)-ciszteínát–Ca₂Al-LDH) kompozit XAS spektruma és az illesztett görbe

Komponens	Illesztett komponensek száma	Interatomos távolságok (Å)	Debye-Weller faktor (σ^2)
Cu–O/N	2	1,925	0,002710
Cu–S	2	1,966	0,044910
Cu–O/N	2	2,042	0,003760
Cu–C	2	2,719	0,036050
Cu–C	2	3,071	0,018810
Cu–C	2	3,318	0,021120
Cu–O/N	2	3,776	0,011500

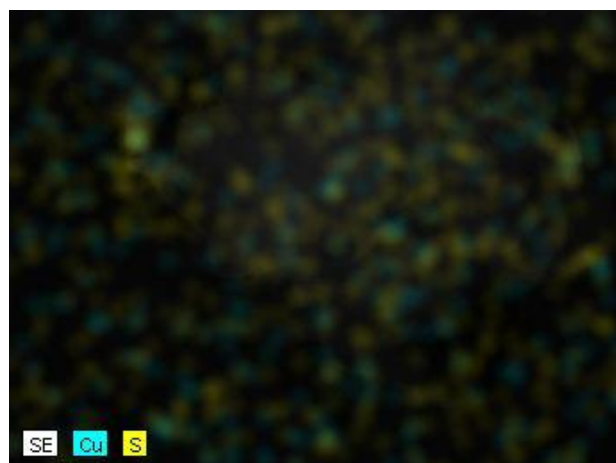
F–faktor: 5,96%

5. táblázat: A második módszerrel előállított Cu(II)-ciszteinát–Ca₂Al-LDH kompozit XAS spektrumának illesztett paraméterei

Végül EDX segítségével azt is megmutattuk, hogy a fémion és a ligandum eloszlása a mintában mindenhol egyenletes, amint azt az 51. és 52. ábra képei is mutatják. Ezzel sikerült azt bebizonyítani, hogy fentebb leírt szerkezeti tulajdonságok vélhetően a minta egészét jellemzik, és nem csak egy kiragadott részletre igazak.



51. ábra: Az első módszerrel előállított ciszteintartalmú kompozitról készült EDX elemtérkép (6000-szeres nagyítás)



52. ábra: A második módszerrel előállított ciszteintartalmú kompozitról készült EDX elemtérkép (6000-szeres nagyítás)

4.2.4. Az aminosavtartalom meghatározása

Amint azt már korábban említettem, spektrofotometriásan határoztam meg az LDH-k rétegeibe beépülő aminosav mennyiségét. A Kjeldahl módszer ebben az esetben nem volt alkalmazható, mivel a mennyiségek, amelyeket szerettünk volna mérni, a módszer kimutathatósági határa alá esett. A 6. táblázatban jól látható, hogy az aminosavból beadagolt $2,5 \times 10^{-4}$ molnyi mennyiségnek minden esetben körülbelül a fele épült be a rétegek közé. A szintézis során bevitt nitrát mennyiségéhez hasonlítva könnyű azt belátni, hogy az interkalálás során a nitrátionok kb. 10% cserélődik le fémkomplexekre.

Kompozit	Bemért mennyiség (aminosav, mol)	Szűrletben mért érték (mol)	Beépült aminosav mennyiség (mol)
Cu-His-Ca ₂ Al-LDH (1. módszer)	2,5x10 ⁻⁴	1,2x10 ⁻⁴	1,3x10 ⁻⁴
Cu-His-Ca ₂ Al-LDH (2. módszer)	2,5x10 ⁻⁴	1x10 ⁻⁴	1,5x10 ⁻⁴
Cu-Cys-Ca ₂ Al-LDH (1. módszer)	2,5x10 ⁻⁴	1,5x10 ⁻⁴	1x10 ⁻⁴
Cu-Cys-Ca ₂ Al-LDH (2. módszer)	2,5x10 ⁻⁴	1,2x10 ⁻⁴	1,3x10 ⁻⁴
Cu-Tyr-Ca ₂ Al-LDH (2. módszer)	2,5x10 ⁻⁴	1,3x10 ⁻⁴	1,2x10 ⁻⁴

6. táblázat: Az LDH-ba beépült aminosav mennyiségének meghatározása

4.3. A ciklohexén oxidációja

4.3.1. A felületre kötött komplexek katalitikus reakciói

Az előállított komplexek aktivitását a ciklohexén oxidációján keresztül vizsgáltam, ahol katalizátorként használtam fel ezeket az anyagokat. Amint az a 7. táblázatban látható, első lépésként kiválasztottam az ideális oxidálószer mennyiséget és reakcióidőt. Ezt a mérésorozatot peroxiecetsavval végeztem acetonban. A választásom azért esett erre az oxidálószerre és oldószerre, mivel előzetes vizsgálatok során megállapítottuk, hogy a mangántartalmú komplexek esetében számolhatunk a katalizátor kataláz aktivitásával, ami viszont peroxiecetsav és aceton alkalmazása mellett visszaszorul. Az eredmények alapján a 2,5 mmol oxidálószer, illetve a 3 órás reakcióidő mellett döntöttem. Számomra azért tűnt ezt a legideálisabbnak, mert látható, hogy ekkor a legideálisabb a felhasznált oxidálószer mennyiség, konverzió, epoxidszelektivitás és reakcióidő arány. A méréseket a Gy-His-OMe-Cu(II) komplexel végeztem. A továbbiakban ezen a katalizátoron keresztül fogom bemutatni a vizsgálataim menetét.

Konverzió (%)	Epoxid (%)	Egyéb (%)	Oxidálószer (mmol)	Reakcióidő (h)
3	68	32		1
18	76	24		2
32	86	14		3
38	84	16	2,5	4
2	61	39		1
21	83	17		2
30	85	15		3
36	87	13	5	4
3	56	44		1
36	75	25		2
49	73	27		3
53	75	25	10	4

7. táblázat: A ciklohexén oxidációjának gázkromatográffal mért konverzió és szelektivitás értékei 5mmol ciklohexén, 25 mg Gy-His-OMe-Cu(II) komplex, 10 cm³ acetonban

Oxidálószer	Konverzió (%)	Epoxid (%)	Alkohol (%)	Keton (%)	Diol (%)
H ₂ O ₂	2	6	36	53	5
TBHP	4	13	28	48	10

8. táblázat: A ciklohexén oxidációjának gázkromatográffal mért konverzió és szelektivitás értékei 5 mmol ciklohexén 2,5 mmol oxidálószer és 10 cm³ aceton felhasználása mellett, 3 óra alatt

Miután a megfelelő oxidálószer mennyiséget és a reakcióidőt beállítottam, megvizsgáltam a rendszer viselkedését különböző oxidálószerekkel (hidrogén-peroxid, t-butyl-hidroperoxid). Az így mért konverzió és szelektivitás értékek a 8. táblázatban láthatóak. A táblázatot elemezve megállapítható, hogy kicsit szelektívek a reakciók ketonra nézve, de a konverzió értékek nagyon alacsonyak, tehát a reakcióhoz a legalkalmasabb oxidálószer a peroxiecetsav. Ezután áttértem az oldószerfüggés vizsgálatára (9. táblázat), ahol az oldószer a diklórmétán, illetve az acetonitril voltak.

A táblázat alapján mindkét oldószer ideálisnak tűnik, mivel magas konverzió és szelektivitás értékeket produkál a reakció ilyen körülmények között is, de végül az acetont választottam oldószernek, hiszen a mangántartalmú minták csak acetonban nem mutatnak kataláz aktivitást és az egész kutatómunkát figyelembe véve, így össze tudjuk hasonlítani a kutatócsoportban kapott eredményeket.

Oldószer	Konverzió(%)	Epoxid (%)	Alkohol (%)	Keton (%)	Diol (%)
Diklórmétán	31	94	0	0	6
Acetonitril	31	87	4	3	6

9. táblázat: A ciklohexén oxidációján gázkromatográffal mért konverzió és szelektivitás értékei 5 mmol ciklohexén, 2,5 mmol peroxiecetsav és 10 cm³ oldószer felhasználása mellett, 3 óra alatt

A paraméterek folyamatos változtatása mellett megtaláltam a megfelelő körülményeket a reakció számára, ami a következő: 25 mg katalizátor, 2,5 mmol peroxiecetsav, 5 mmol ciklohexén, 10 cm³ aceton és 3 órás reakcióidő. Az ebben a rendszerben mért eredmények az 10. és a 11. táblázatban láthatóak. Az eredményeket elemezve megállapítható, hogy az előállított katalizátorok majdnem minden esetben katalizálták a ciklohexén oxidációját és a reakciók minden esetben epoxidszelektivitást mutattak. A reakció önmagában katalizátor felhasználása nélkül is végbemegy, ezt mutatja a vak oldat viszonylag magas konverziója, viszont katalizátor hozzáadására ez a konverzió a legtöbb esetben kismértékben növekedett, míg az epoxidszelektivitás jelentősen megnőtt. A Merrifield gyantán, illetve a szilikagélen rögzített komplexek eredményeit összehasonlítva nem tapasztalható hordozófüggés a reakció szempontjából. Megállapítható, hogy az alkalmazott ligandumoktól is független a katalizátor aktivitása és szelektivitása. Az epoxidszelektivitás értékek 85–97% között változtak, a konverziók egy-egy kiugró értéktől eltekintve közel azonosnak tekinthetők.

Katalizátor	Konverzió (%)	Epoxid (%)	Alkohol (%)	Keton (%)	Diol(%)
-	21	64	4	2	30
SG–His-OMe–Cu(II)	12	84	3	2	11
SG–His-OMe–Cu(II)– H-His-OMe	20	91	1	5	3
SG–Tyr-OMe–Cu(II)	26	91	3	3	3
SG–(Cys-OMe) ₂ – Cu(II)	26	91	2	3	4
SG–(Cys-OMe) ₂ – Cu(II)–(H-Cys-OMe) ₂	33	88	4	1	7
SG–His-OMe–Cu(II)– (H-Cys-OMe) ₂	8	88	2	4	6
SG–(Cys-OMe) ₂ – Cu(II)–H-His-OMe	33	86	3	2	9
SG–His-OMe,(Cys- OMe) ₂ –Cu(II)	20	87	4	4	5
SG–His-OMe,(Cys- OMe) ₂ –Cu(II)–H-His- OMe,(H-Cys-OMe) ₂	21	86	3	2	9

10. táblázat: A ciklohexén oxidációjának gázkromatográffal mért konverzió és szelektivitás értékei szilikagélen rögzített Cu-tartalmú komplexek esetén

Katalizátor	Konverzió (%)	Epoxid (%)	Alkohol (%)	Keton (%)	diol(%)
-	21	64	4	2	30
Gy-His-OMe-Cu(II)	32	86	2	2	11
Gy-His-OMe-Cu(II)-H-His-OMe	20	91	1	1	7
Gy-Tyr-OMe-Cu(II)	2	90	6	1	4
Gy-(Cys-OMe) ₂ -Cu(II)	26	91	2	2	5
Gy-(Cys-OMe) ₂ -Cu(II)-(H-Cys-OMe) ₂	33	88	3	2	7
Gy-His-OMe-Cu(II)-(H-Cys-OMe) ₂	38	85	6	1	8
Gy-(Cys-OMe) ₂ -Cu(II)-H-His-OMe	33	86	3	1	11
Gy-His-OMe,(Cys-OMe) ₂ -Cu(II)	33	66	8	1	25
Gy-His-OMe,(Cys-OMe) ₂ -Cu(II)-H-His-OMe,(H-Cys-OMe) ₂	12	88	6	3	4

11. táblázat: A ciklohexén oxidációjának gázkromatográffal mért konverzió és szelektivitás értékei Merrifield gyantán rögzített Cu-tartalmú komplexek esetén

4.3.2. Az LDH hordozós komplexek katalitikus reakciói

Ezután az LDH-ba interkalált komplexek katalitikus aktivitását vizsgáltam ugyanígy a ciklohexén oxidációján keresztül. Először az oldószerfüggést tanulmányoztam. Oldószerként izopropanolt, dimetil-formamidot, diklór-metánt és acetont használtam, mindegyiknél 10 cm^3 -t, a többi felhasznált körülmény megegyezett a felületi komplexek esetében legjobbnak ítélt körülményekkel. Egyértelműen bebizonyosodott, hogy az interkalált LDH-k esetén is az aceton az ideális, ugyanis a többi oldószer felhasználása mellett egyik főtermék sem képződött. Ez azt jelenti, hogy az aceton kivételével mindegyik oldószerben elbomlott az oxidálószer. Ezeknél a reakcióknál a felületi komplexekkel történő vizsgálat alapján perecetsavat használtam. A következő paraméter, amelyet vizsgáltam, az az oxidálószer fajtája volt. A reakciót lejátszattam perecetsavval, diacetoxi-jódbenzollal, *t*-butil-hidroperoxiddal és hidrogén-peroxiddal is. Megfelelő oxidálószernek a perecetsav és a diacetoxi-jódbenzol bizonyult (12. és 13. táblázat). Hidrogén-peroxiddal és *t*-butil-hidroperoxiddal egyáltalán nem ment a reakció, még annyira sem, mint a vakpróbák esetében. Diacetoxi-jódbenzollal azt tapasztaltuk, hogy a reakció szelektív lett 2-ciklohexén-1-ol-ra, míg perecetsavval epoxidszelektív reakciókat sikerült lejátszatni. Ez a szelektivitásbeli különbség vélhetően azzal magyarázható, hogy két reakció más-más mechanizmussal játszódik le. A részletek kiderítésére további kísérleteket fogunk végezni. A következő táblázatokban, amennyiben a kompozit nevében az aminosav megelőzi a fémiont, akkor először az aminosav interkaláltuk a rétegek közé, és csak ezután alakítottuk ki a komplexeket. Amennyiben a fémion szerepel előrébb, akkor komplex formában történt az interkalálás.

Katalizátor	Konverzió (%)	Epoxid (%)
Cu-Cys-LDH	52	100
Cys-Cu-LDH	42	100
Cu-His-LDH	44	100
His-Cu-LDH	41	100
Tir-Cu-LDH	52	100

12. táblázat: A ciklohexén oxidációjának gázkromatográffal mért konverzió és szelektivitás értékei diacetoxi-jódbenzol felhasználásával

Katalizátor	Konverzió (%)	2-ciklohexén-1-ol (%)
Cu-Cys-LDH	40	100
Cys-Cu-LDH	43	100
Cu-His-LDH	33	100
His-Cu-LDH	40	100
Tir-Cu-LDH	29	100

13. táblázat: A ciklohexén oxidációjának gázkromatográffal mért konverzió értékei 2,5 mmol perecetsav felhasználásával

A következő lépésként megvizsgáltam a rendszert úgy, hogy a peracetsavból és a diacetoxi-jodobenzénből feles, illetve másfélszeres mennyiséget használtam az eredetileg felhasználthoz képest. Az eredmények azt mutatták, hogy ezek a mennyiségek nem megfelelőek, hisz csökkent a konverzió, tehát az eredeti (peracetsav és diacetoxi-jodobenzén:2,5mmol) bizonyult ideálisnak. Ezután következett az idő- és a hőmérsékletfüggés vizsgálata. A 14. táblázatban látható a diacetoxi-jodobenzollal és a peracetsavval lejátszatott reakciók konverzió értékei különböző hőmérsékleten. Látható, hogy a szobahőmérsékleten mért értékeknél magasabb konverziót nem sikerült elérni, tehát hőmérséklet szempontjából a szobahőmérséklet volt az ideális. Azt el kell mondanom, hogy az összes katalizátor esetében a hőmérsékletfüggés maximum görbe szerint változott, de erre pontos magyarázatot nem tudok adni. A szakirodalomban csak annyit írtak a hőmérsékletfüggésről, hogy ha van, az inkább arra utal, hogy a folyamat ionosan játszódik le, nem pedig gyökösen. A 15. táblázat alapján látható, hogy a reakció 3 óra alatt éri el a maximális átalakulást, utána telítésbe hajlik a görbe így a reakcióidő hasonlóan a felületi komplexeknél maradt 3 órás. 24 óra után is mindösszesen 0,5%-kal volt magasabb a konverzió, mint 3 óra után.

14. táblázat: A ciklohexén oxidációja diacetoxi-jodobenzén és peracetsav felhasználása mellett különböző hőmérsékleten

Kompozit	Diacetoxi-jodobenzén				Peracetsav			
	Konverzió (%)				Konverzió (%)			
	0 ⁰ C	15 ⁰ C	38 ⁰ C	50 ⁰ C	0 ⁰ C	15 ⁰ C	38 ⁰ C	50 ⁰ C
His-Cu-LDH	24	34	29	15	11	33	29	29
Cu-His-LDH	25	33	21	22	13	33	54	28
Cys-Cu-LDH	26	32	7	20	21	34	27	2
Tyr-Cu-LDH	26	-	23	18	25	34	56	6
Cu-Cys-LDH	23	32	22	-	13	33	4	4

**15. táblázat: A ciklohexén oxidációja diacetoxi-jodobenzén
és perecetsav felhasználása mellett különböző reakció idők mellett**

	Diacetoxi-jodobenzol				Perecetsav			
	Konverzió (%)				Konverzió (%)			
Kompozit	1óra	2óra	3óra	24óra	1óra	2óra	3óra	24óra
His-Cu-LDH	4	19	33	34	12	22	39	39
Cu-His-LDH	7	15	31	39	10	22	43	46
Cys-Cu-LDH	7	23	41	41	3	30	50	50
Tyr-Cu-LDH	4	19	32	34	11	29	44	42
Cu-Cys-LDH	15	17	42	42	4	9	40	41

Az interkalált LDH-k katalitikus aktivitásának vizsgálata során arra a következtetésre jutottam, hogy az ideális reakciókörülmények ugyanazok voltak, mint a felületi komplexek esetén (2,5mmol oxidálószer, 5mmol ciklohexén, 10 cm³ acetone, 25 mg katalizátor) annyi különbséggel, hogy az interkalált komplexek esetében még a diacetoxi-jodobenzén is ideális oxidálószernek bizonyult. Mindkét oxidálószer felhasználása mellett csaknem 100%-os volt a szelektivitás az egyik termékre nézve, ami a perecetsav esetén az epoxid, míg a diacetoxi-jodobenzén esetén a diol (23. ábra) volt az. A „csaknem szó” azért indokolt, mivel a szakirodalomban közel 70 terméket feltételeztek már erre a reakcióra, és ezek közül nem mindegyik mérhető GC-vel. Az interkalált komplexek hatékonyabbnak bizonyultak a felületi komplexeknél, hiszen majd 100%-os szelektivitást mutattak az egyik termékre nézve, és magasabb konverziót produkáltak. A 30%-os konverziót már 3 óra alatt érték a kompozitok által katalizált, míg a vakolat esetén ezt az értéket 9 óra alatt sikerült elérni, mind a diacetoxi-jodobenzén, mind a perecetsav esetében, tehát a katalizátorunk 3-szoros reakciósebesség növekedést okozott.

5. Összefoglalás

Célom olyan katalizátorok előállítása volt, melyek tulajdonsága az enzimekéhez hasonló, viszont változatosabb reakciókörülmények között is működőképesek. Ennek elérése érdekében a Cu,Zn-tartalmú szuperoxid dizmutáz enzim aktív centrumának funkcionális modelljeit immobilizáltam kovalens kötással, klórpropilezett szilikagélen és Merrifield gyantán, illetve interkaláltam Ca₂Al-LDH-ba.

A felületi komplexek előállítása során ligandumként C-védett hisztidint, tirozint, ciszteint és cisztint használtam. A kísérleti munka során első lépésben a megfelelő aminosavat kötöttem meg a hordozón, N-alkilezéshez hasonló folyamattal. Az aminosav felületre való rögzítése után a Cu(II)-só 2-propanolos oldatának hozzáadásával létrehoztam a rögzített fémion–aminosav komplexet. Utolsó lépésben a reakcióelegyhez újabb C-védett aminosav hozzáadásával ligandumban gazdag környezetet biztosítva lehetőséget adtam a felületi komplex átrendeződésére.

A Cu(II)-tartalmú minták fémiontartalmát ICP–MS-sel, nitrogéntartalmát a Kjeldahl módszerrel állapítottam meg. A felületen vegyes (fémion:ligandum) 1:1–1:2 összetételű komplexek helyezkednek el ligandumban szegény körülmények között, és 1:2–1:3 komplexek ligandumban gazdag körülmények között.

Az interkalált LDH-k szintetizálásának első lépéseként az együttes lecsapás módszerével állítottam elő Ca₂Al-LDH-t, majd az LDH rétegei közé direkt anion-cserével bejuttattam az aminosav komplexeket vagy egy lépésben, vagy először a megfelelő aminosavat, majd a fémiont vittem be a rétegek közé. UV-spektrofotometriás módszer segítségével sikerült ezeknek a kompozitnak az aminosav tartalmát is meghatározni.

Röntgen abszorpciós spektroszkópia alkalmazásával megállapítottam, hogy az előállított Cu(II) komplexek oktaéderesek. Távoli közép infravörös és fotoakusztikus spektroszkópia segítségével meghatároztam a koordinálódó csoportokat, illetve interkalált komplexek esetén az interkaláció sikerességét.

A katalizátorokat felhasználtam a ciklohexén oxidációjában, melynek során a reakciót gázkromatográffal követtem. Sikerült a Cu(II)-tartalmú aminosav komplexek katalitikus aktivitását javítanom úgy, hogy a komplexeket Ca₂AL-LDH-ba interkaláltam. A felületi komplexeknél beállított reakciókörülmények az interkalált komplexek esetén is ideálisnak bizonyultak, de ebben az esetben egy másik oxidálószer a diacetoxi-jódbenzol is alkalmas volt. Nemcsak a konverzió lett magasabb, hanem a

szelektivitás is jelentősen javult (100%-os). Továbbá fontos azt is megjegyezni, hogy a két oxidálószer más termékekre volt szelektív, ami a különböző reakciómechanizmussal magyarázható.

6. Irodalomjegyzék

- [1] V. Ádám, *Orvosi biokémia*, Medicina Könyvkiadó Zrt., 2006.
- [2] T. Kiss, T. Gajda, B. Gyurcsik, *Bevezetés a bioszervetlen kémiába*, Nemzeti Tankönyvkiadó, 2007.
- [3] B.G. Malmström, L.E. Andreasson, B. Reinhammar, *Enzymes*, Acad. Press, 1975.
- [4] Cs. Kállay, Doktori (PhD) értekezés, Debrecen, 2005.
- [5] I. Pálkó, *Inorg. Biochem.: Research Progress*. Nova Science Publishers Inc., 2008.
- [6] L. Betancor, H.R. Luckarift, *Trends Biotechnol.* **26** (2008) 566.
- [7] F. Bellezza, A. Cipiciani, U. Costantino, *J. Mol. Catal. B* **26** (2003) 47.
- [8] P.K. Coughlin, S.J. Lippard, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 1446.
- [9] P.K. Coughlin, A.E. Martin, J.C. Dewan, E.-I. Watanabe, J.E. Bulkowski, J.-M. Lehn, S.J. Lippard, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 1004.
- [10] I.L.C. Buurmans, B.M. Weckhuysen, *Nature Chem.* **4** (2012) 873.
- [11] I.U. Castro, F. Stüber, A. Fabregat, J. Font, A. Fortuny, C. Bengoa, *J. Hazard. Mater.* **163** (2009) 809.
- [12] I. Szilágyi, I. Labádi, K. Hernádi, I. Pálkó, T. Kiss, *J. Mol. Struct.* **495** (2005) 744.
- [13] J.G. Mesu, T. Visser, A.M. Beale, F. Soulimani, B.M. Weckhuysen, *Chem.–Eur. J.* **12** (2006) 7167.
- [14] I. Szilágyi, I. Labádi, K. Hernádi, I. Pálkó, I. Fekete, L. Korecz, A. Rockenbauer, T. Kiss., *New J. Chem.* **29** (2005) 740.
- [15] T.C.O. Mac Leod, M.N. Kopylovich, M.F.C. Guedes da Silva, K.T. Mahmudov, A.J.L. Pombeiro, *Appl. Catal., A* (2012) 15.
- [16] Y.-C. Fang, H.-C. Lin, I.-J. Hsu, T.-S. Lin, C.-Y. Mou, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 20639.
- [17] V.B. Valodkar, G.L. Tembe, M. Ravindranathan, R.N. Ram, H.S. Rama, *J. Mol. Catal. A* **208** (2004) 21.

- [18] I. Szilágyi, O. Berkesi, M. Sipiczki, L. Korecz, A. Rockenbauer, I. Pálinkó, *Catal. Lett.* **127** (2009) 239.
- [19] D. Zois, C. Vartzouma, Y. Deligiannakis, N. Hadjiliadis, L. Casella, E. Monzani, M. Louloudi, *J. Mol. Catal. A* **261** (2007) 306.
- [20] V. Rives, Layered Double Hydroxides: Present and Future. Nova Science Publishers, Inc., 2006 pp. 1–39
- [21] É. Bajnóczi, Fe(III)-mal dópolt TiO₂ fotokatalizátorok szerkezetének összehasonlítása, BSc, SZTE, 2009
- [22] J. Yano, V. K. Yachandra, *Photosynth Res*, **102** (2009) 241.
- [23] A. Csanády, E. Kálmán, G. Konczos, Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába, ELTE
- [24] S. Gao, *J. Mol. Catal. A*, **210** (2004) 197.
- [25] S. Samantaray, K. Parida, *Catal. Commun.*, **6** (2005) 578.
- [26] S. Bhattacharjee, J. A. Anderson, *J. Mol. Catal. A* **249** (2006) 103.
- [27] J. Jiang, *Appl. Clay Sci.* **45** (2009) 117.
- [28] R. Noyori, M. Aoki, K. Sato, *Chem. Commun.* (2003) 1977.
- [29] T. Punniyamurthy, L. Rout, *Coord. Chem. Rev.* **252** (2008) 134.
- [30] H. Shi, Z. Zhang, Y. Wang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **238** (2005) 13.
- [31] K.-P. Ho, *Chem. Eur. J.*, **14** (2008) 7988.
- [32] A. Decker, E. I. Solomon, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **9** (2005) 152.
- [33] W. Andrade Alves, I. A. Bagatin, A. M. Da Costa Ferreira, *Inorg. Chim. Acta* **321** (2001) 11.
- [34] G. Varga, Z. Csendes, G. Peintler, O. Berkesi, P. Sipos, I. Pálinkó, *Spectrochim. Acta, A* **122** (2014) 257.