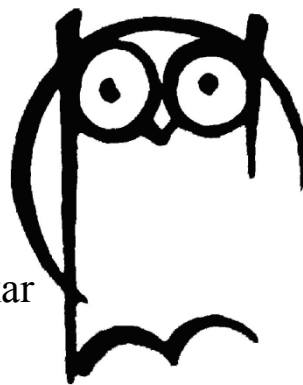


Debreceni Egyetem

Természettudományi és Technológiai kar

Fizikai Kémiai Tanszék

2014



Irídium(I)-komplexek szerepe a formiát alapú hidrogéntárolásban

Készítette:

Szabolcsi Roland Zsolt

III. éves vegyészmérnök hallgató

Témavezető:

Dr. Horváth Henrietta

tudományos főmunkatárs



Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	5
1.1. Üzemanyagcella	6
1.2. Hidrogéntárolás	7
2. Irodalmi előzmények	10
3. Célkitűzés	16
4. Kísérleti rész	17
4.1. Alkalmazott katalizátorok	17
4.2. Katalizátorok előállítása	18
4.2.1. $[\text{IrCl}(\text{bmim})(\text{cod})]$ komplex előállítása	18
4.2.2. $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{emim})]$ komplex előállítása	18
4.2.3. $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{bmim})(\text{cod})(\text{mtppts})]$ komplex „in situ” előállítása	19
4.2.4. $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ komplex „in situ” előállítása	19
4.2.5. $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtpms})]$ komplex „in situ” előállítása	19
4.2.6. $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{bmim})(\text{cod})(\text{mtppts})]$ komplex előállítása	19
4.3. Alkalmazott módszerek	20
4.3.1. Gázvolumetria	20
4.3.1.1. Atmoszférikus gázbüretta	20
4.3.1.2. Nagy térfogatú atmoszférikus gázbüretta	21
4.3.2. Zárt rendszerben végzett mérések	22
4.3.2.1. Nyomásálló üvegreaktor	22
4.3.2.2. Zafir NMR-cső	23
5. Eredmények és értékelésük	24
5.1. Formiátok bontása és hidrogénkarbonátok hidrogénezése	24
5.2. Hőmérsékletfüggés vizsgálata a formiát bontásban	25
5.3. Különböző alkálifém-formiátok bontása	26
5.4. Nátrium-formiát bontása nagy térfogatú nyílt rendszerben	27
5.5. Szubsztrátum-függés vizsgálata nyílt rendszerben	28

5.6. Nátrium-formiát bontás/hidrogénkarbonát hidrogénezés vizsgálata zárt rendszerben ..	29
5.6.1. Formiát bontás közepes nyomású reaktorban	29
5.6.2. Hidrogénkarbonát hidrogénezése zafír NMR csőben	30
6. Összefoglalás	32
7. Köszönetnyilvánítás	33
8. Irodalomjegyzék	34

Dolgozatban használt rövidítések

FTIR: Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia

TOF: óránkénti katalitikus ciklusszám (turnover frequency)
(átalakult szubsztrátum)/(katalizátor×idő) [h⁻¹]

bmim: 1-butil-4-metilimidazol-2-ilidén

emim: 1-etil-4-metilimidazol-2-ilidén

DMF: dimetil-formamid

mtppts-Na₃: *meta*-triszulfonált-trifenilfoszfin nátrium sója

mtppps-Na: *meta*-monoszulfonált-trifenilfoszfin nátrium sója

cod: 1,5-ciklooktadién

NHC: N-heterociklusos karbén

NMR: mágneses magrezonancia spektroszkópia

1. Bevezetés

Az emberiség folyamatosan növekvő energiaigénye, és a rendelkezésre álló energiaforrások korlátozottsága miatt az egyik legfontosabb feladatunk, hogy a ma és a jövő társadalmainak mindennapi életéhez szükséges energiát biztosítsuk. Ugyanakkor gondolnunk kell arra is, hogy a lehető legkisebb mértékben juttassunk káros anyagokat a talajba, illetve a légkörbe. Az egyik legfontosabb ilyen anyag a széndioxid, mely az üvegházhatáson keresztül jelentős befolyással bír bolygónk klímájára. A probléma rengeteg kutatót ösztönöz arra, hogy olyan megoldást találjanak, amellyel fenntartható módon nagy mennyiségű energia termelhető fosszilis energiahordozók felhasználása nélkül. Az egyik ilyen – általam is vizsgált – megoldás a hidrogén használata energiaforrásként.

A hidrogén a legnagyobb mennyiségben rendelkezésünkre álló elem. Felhasználása környezetbarát, gazdasági szempontból rendkívül előnyös.^[1] Energiatermelő képessége már a 18. században ismert volt a durranógáz reakció révén, de technológiai szempontból csak 1839-ben, a Sir William Grove által kifejlesztett üzemanyagcella megjelenésével vált fontossá. Égéshője és fűtőértéke kiemelkedően magas, ezen adatait más gépjármű üzemanyagokkal összehasonlítva az 1. táblázat tartalmazza. Üzemanyagcellák hajtóanyagaként használva, megfordítható reakcióban elméletileg akárhányszor visszanyerhető, így nemcsak járművek hajtóanyagaként, hanem kisebb, hordozható elektronikai eszközök energiaforrásaként is használható. Ez az alkalmazás teljes mértékben felválthatná az akkumulátorokat, melyek üzemideje véges, újratöltésük lassú, az elhasznált darabok környezetszennyezőek, valamint megsemmisítésük költséges.

	Hidrogén	Benzin	Gázolaj
Égéshő H_f [MJ/kg]	141,974	45,217	44,715
Fűtőérték H_a [MJ/kg]	119,617	42,035	41,843
Égéstermék*	141,974	45,217	44,715

(* az égéstermék tökéletes égésre vonatkozik)

1. táblázat: Gépjármű üzemanyagok összehasonlítása.^[2]

A táblázatból nemcsak az olvasható ki, hogy a hidrogén háromszor nagyobb égéshője és fűtőértéke miatt sokkal hatékonyabb a jelenleg használt üzemanyagoknál, hanem az is, hogy környezetvédelmi szempontból is előnyösebb, hiszen égése során nem képződik CO_2 .

Jelenlegi felhasználása azonban mégsem széleskörűen elterjedt, ami több okra vezethető vissza. Egyrészt arra, hogy a hidrogént legfőképp fosszilis nyersanyagokból állítják elő, másrészt tárolása, illetve szállítása meglehetősen problémás. Előbbire a jövőben megoldást

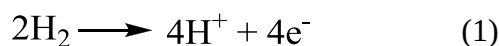
jelenthet a megújuló energiaforrások (szél, víz, nap, biomassa, Föld belső hője) igénybevétele, utóbbi problémára azonban megoldást kell találni.

A hidrogén, mint energiaforrás csak akkor jelenthet áttörést az új technológiák kialakításában, ha annak alkalmazását számos, a társadalom számára alapvető elvárásnak meg tudjuk feleltetni. Egy személyautótól elvárható, hogy tankolása ne vegyen néhány percnél több időt igénybe, illetve hogy kb. 500 km-t megtegyen egyetlen töltéssel. Ezt a távolságot fogyasztástól függően 5-10 kg hidrogéngázzal tudnánk megtenni, ami standard körülmények között 60-120 m³ gázt jelent. Ezt az óriási térfogatot le kell redukálni: olyan tárolási módszert kell kidolgozni, hogy egy személygépjármű kapacitása is elegendő legyen ekkora tömegű hidrogén elhelyezésére.

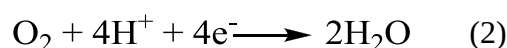
1.1. Üzemanyagcella

Bár a hidrogén belső égésű motorokban történő felhasználása a mára kifejlett technológia miatt igen egyszerű lenne, bizonyos szempontok miatt alkalmazása mégis hátrányosabb, mint üzemanyagcellákban. Az 1. táblázat égéstermékei csak elméleti adatok, a valóságban a levegő nitrogénjéből mérgező hatású nitrozus gázok (NO_x), illetve a tökéletlen égés következtében dízel járművek esetében korom keletkezik jelentős mennyiségben. Mivel mindkét esetben ugyanaz a reakció játszódik le, elméletileg ugyanakkora munka nyerhető ki a belső égésű motorban való elégetés során, mint üzemanyagcellában való felhasználás esetén. A ma is használt motorokban azonban az energia-átalakítás korlátozott, hatásfokuk általában 30% körül van. Ezzel szemben az üzemanyagcellában legtöbb esetben ez az érték több, mint 60%. Ez a különbség tovább növelhető, hiszen az üzemanyagcella kipufogógázának (vízgőz) hője visszanyerhető. Ezen kívül az üzemanyagcella előnye, hogy villamos energiát állíthatunk elő vele, így a kedvezőbb hatásfokú, kisebb helyigényű, váltó nélküli villanymotort működtethetjük.

A hidrogén üzemanyagcella elve a hidrogén oxidációjának ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) két, egymástól elkülönülő térben történő részreakcióra bontása. Első lépésben a hidrogén elektronokra és protonokra bomlik platina katalizátor jelenlétében:



A keletkező részecskék ezután külön úton oxigénhez jutnak. Az elektronok útja a cellára kapcsolt áramkörön keresztül megy, így energiát nyerünk.



Egy üzemanyagcella tehát ugyanolyan elven működik, mint egy galvánelem. A 2. táblázat a legelterjedtebb üzemanyagcellákat hasonlítja össze fontosabb tulajdonságaik alapján.

Tüzelőanyag-cella (Fuel Cell)	PEMFC (Proton exchange membrane FC)	AFC (Alkaline FC)	PAFC (Phosphoric Acid FC)	MCFC (Molten Carbonate FC)	SOFC (Solid Oxide FC)
Hőmérséklet [°C]	25-100	23-250	160-220	650-660	800-1000
Hatásfok [%]	50-60	50-60	37-55, (72-80 hőhasznosítással)	45-60, (70-85 hőhasznosítással)	45-65, (70-85 hőhasznosítással)
Teljesítmény [kW]	0,01 – 250 (cellánként)	2,2	25 – 250 (cellánként)	250 - 1000	200 (cellánként) 300 – 3000 (modulonként)
Elektrolit	polimer membrán	35-50%-os KOH oldat	tömény foszforsav	folyékony karbonát	szilárd, tömör kerámia
Teljesítmény- sűrűség [mW/cm ²]	500 - 1000	250 - 400	200 - 300	150 - 300	200 - 400
Élettartam [óra]	10 000 - 100 000	3000 - 10 000	30 000 - 40 000	10 000 – 40 000	8000 – 40 000
Költség [\$/kW]	200-2000	1000	200-3000	1250	1500
Felhasználás	közlekedés, erőmű	űrrepülés	közlekedés	kogenerációs erőmű	kogenerációs erőmű
Megjegyzés	gyors, nagy energiasűrűségű	fejlesztés alatt, egyéb célokra		korrozív elektrolit	max. 10 MW-ig

2. táblázat: Üzemanyagcellák és jellemzőik. ^[3]

1.2. Hidrogéntárolás

A hidrogént alapvetően háromféle fázisban tárolhatjuk: szilárd formában, rendkívül alacsony hőmérsékletű (kriogén) folyadéktartályokban, vagy nagy nyomású gázként. A nagy térfogat-, és tömegsűrűségű hidrogéntárolásnak jelenleg hat fajtáját ismeri a tudomány.

Tárolási módszer	ρ_m	ρ_v	T	P	Megjegyzés
Nagy nyomású gázpalack	13	<40	SzH	800	Sűrített gáz (molekuláris H ₂) könnyű kompozit anyagú gázpalackban (az anyag húzószilárdsága 2000 MPa)
Folyékony hidrogén kriogén tartályban	méretfüggő	70,8	-252	1	Folyékony hidrogén (molekuláris H ₂), SzH-en folyamatos, napi pár %-os hidrogénvesztesség
Abszorbeált hidrogén	kb. 2	20	-80	100	Fiziszorpció (molekuláris H ₂) nagyon nagy fajlagos felületű anyagokon pl. szénen, teljesen reverzibilis
Hordozó fém intersticiális helyein abszorbeált hidrogén	kb. 2	150	SzH	1	SzH-en működő hidrogéninterkaláció (atomos hidrogén) a hordozó fémekben, fémhidridekben, teljesen reverzibilis
Komplex vegyületek	<18	150	>100	1	Komplex vegyületek ([AlH ₄] vagy [BH ₄]), deszorpció megemelt hőmérsékleten, adszorpció nagy nyomáson
Fémek vagy komplexek és víz	<40	>150	SzH	1	Fémek kémiai oxidációja vízzel és hidrogén felszabadítása, nem közvetlenül reverzibilis

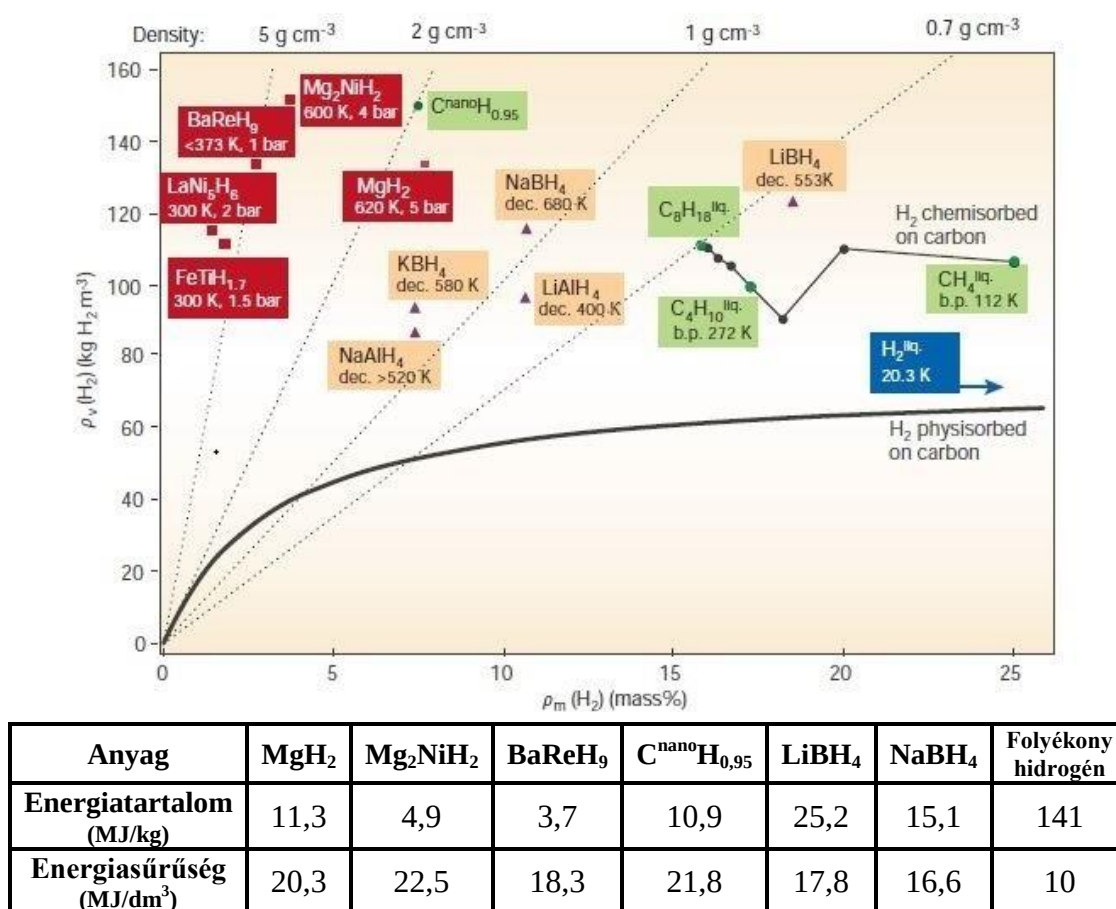
[ρ_m : tömegsűrűség / tömeg%; ρ_v : térfogatsűrűség / kgH₂m⁻³; T: működési hőmérséklet / °C; P: nyomás / bar; SzH: szobahőmérséklet (25°C)]

3. táblázat: A hatféle hidrogéntárolási módszer. ^[4]

A hidrogéntárolást a jelenlegi technológiák sűrített gáz, vagy rendkívül alacsony hőmérsékletű (-253°C) formában oldják meg. Ezekkel alapvetően két fő probléma van.

Egyrészt a hidrogén rendkívül robbanásveszélyes, levegővel keveredve már a legapróbb szikra is robbanást okoz. A közlekedésben – ahol a biztonság kiemelkedően fontos szempont – éppen ezért nem alkalmazzák, hiszen már egy kisebb koccanás is hatalmas robbanáshoz vezetne. Másrészt - bár égéshője és fűtőértéke háromszorosa a ma használt üzemanyagokénak - a hidrogén sűrűsége rendkívül alacsony, még folyékony halmazállapotban is csak a tizede a benzinének, így térfogatarányosan kedvezőtlenebb a használata.

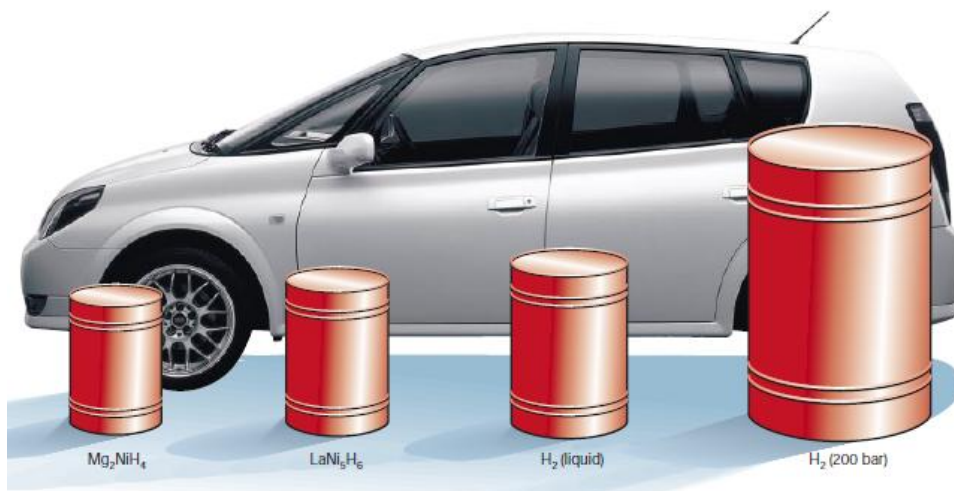
A nagy térfogat csökkentésére megoldást jelenthet a hidrogén szilárd fázisban történő tárolása. A periódusos rendszer könnyű elemei (pl. lítium, bór, nátrium, alumínium) stabil ionos vegyületeket képeznek a hidrogénnel, melyek bomlása során hidrogéngáz szabadul fel. Bár egyes hidridek esetében a hidrogén deszorpciója csak magas hőmérsékleten megy végbe, némelyiknél pedig a reakció megfordíthatósága még nem kidolgozott, jelenleg is folynak ígéretes kutatások. Az 1. ábrán egyes fémhidridek és szénhidrogének térfogat-, és tömegsűrűség diagramja látható. Az ábrát néhány fontosabb fémhidrid energiatartalmával és energiasűrűségével egészítettem ki, összehasonlítóképpen a folyékony hidrogén adatait is feltüntettem.



[ρ_m : tömegsűrűség / tömeg%; ρ_v : térfogatsűrűség / kgH₂m⁻³]

1. ábra: Hidrogéntárolásra alkalmas anyagok sűrűség-, és energiaviszonyai.^[5]

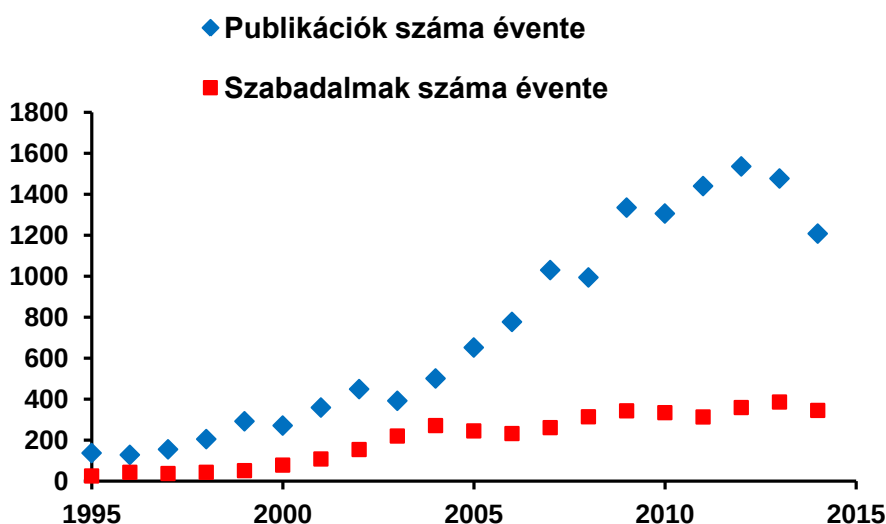
A hidrogén szilárd mátrixban történő tárolása tehát azért is lenne előnyös, mert nagyobb sűrűségük miatt ugyanakkora mennyiségű hidrogént sokkal kisebb helyen tudunk tárolni. A különbséget jól szemlélteti a 2. ábra, ami egy méretarányos ábrázolása annak, hogy 4 kg hidrogén (amivel nagyjából 400 km-t tud az üzemanyagcellás, elektromotoros autó megtenni) eltárolásához mekkora térfogatra van szükség.



2. ábra: 4 kg hidrogén tárolásához szükséges térfogat különböző halmazállapotokban.^[5]

2. Irodalmi előzmények

A témában megjelent publikációk és szabadalmak számának növekedési üteméből (3. ábra) látható legjobban, hogy a hidrogén energiaforrásként való széleskörű alkalmazási lehetőségei miatt annak tárolása jelentős kutatási területté nőtte ki magát. 2009 óta több mint 1300 szakcikk és 300 szabadalom jelenik meg évente.



(a 2014-es adatok nem a teljes évre, hanem tíz hónapra vonatkoznak)

3. ábra: Megjelent publikációk és szabadalmak száma „hydrogen storage” keresés alapján.^[6]

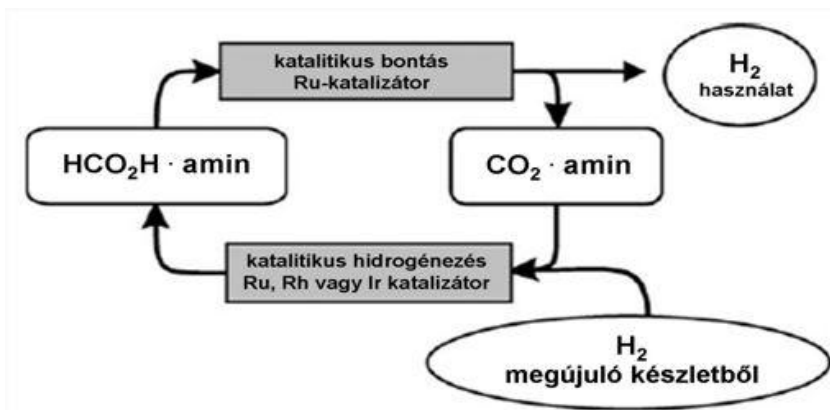
A publikációk és szabadalmak nagy száma miatt az irodalmi előzmények közül csak a mi kutatási témánkhoz legközelebb álló közleményeket emeltem ki.

2008-ban két kutatócsoport, Beller, illetve Laurenczy és munkatársai ugyanazt a módszert javasolta, mint hatékony módját a hidrogénfejlesztésnek: a hangyasav katalitikus bontását. A bontás mellékterméke a széndioxid, ami újra visszahidrogénezhető. A hangyasav előnye más hidrogéntárolásra alkalmas anyagokhoz képest, hogy bomlása során kedvező esetben kizárólag gáz halmazállapotú termékek (CO_2 és H_2) képződnek (ismert a CO -ra és H_2O -ra történő bomlás is). Nem mérgező, olcsó és könnyen beszerezhető vegyület. Bontása irányítható, egyszerű, biztonságos.

A széndioxid folyékony hangyasavvá történő hidrogénezése erélyes reakciókörülményeket igényel, de különböző bázisok hozzáadásával könnyebben megvalósítható. Ezt kihasználva Beller és munkatársai $5\text{HCOOH}/2\text{N}(\text{Et})_3$ arányú elegy bomlását és visszahidrogénezését vizsgálták szobahőmérsékleten, különböző vízzeloldható katalizátorok jelenlétében.^[7] Az általuk kidolgozott hidrogéntároló ciklust a 4. ábra mutatja. Látható, hogy a széndioxidtól szeparálással elválasztott hidrogént felhasználják

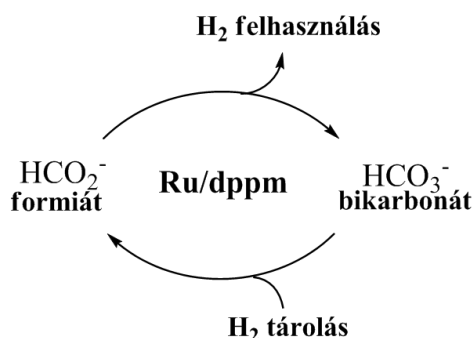
üzemanyagcellák hajtóanyagaként, a visszamaradó CO_2 /amin elegyet külön térben visszahidrogénezik.

Kipróbálták a bontásból származó hidrogén energiatermelését: az amintól megtisztított gázkeveréket egy üzemanyagcellába vezették. Kísérletükben bebizonyították, hogy a hangyasav közvetlenül használható üzemanyagcellák hajtóanyagaként, hiszen állandó elektromos (26 mW-tal egyenértékű) energiát sikerült előállítaniuk vele.



4. ábra: Beller és munkatársainak környezetbarát hidrogéntároló ciklusa.^[7]

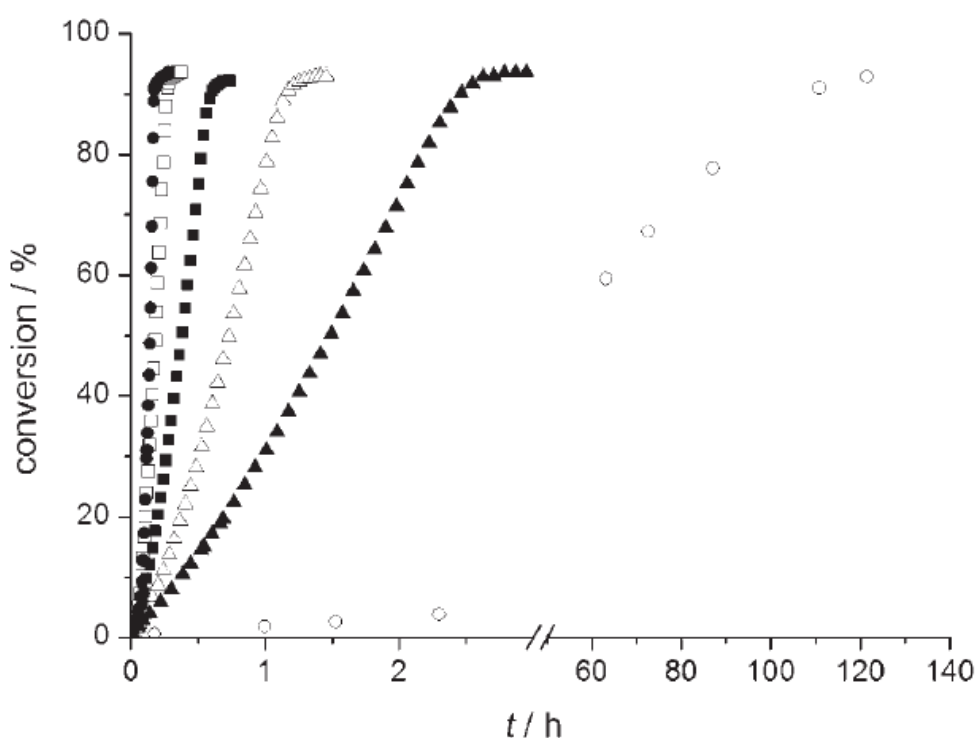
Egy másik közleményükben Beller és munkatársai egy megvalósítható hidrogéntároló rendszert, a formiát/hidrogénkarbonát-ciklust mutatták be.^[8] A vizsgálatokat egy Ru(II) -difoszfín katalizátorral végezték. Mivel a komplex nem oldódik vízben, ezért közegként víz-DMF elegyet alkalmaztak. A ciklus (5. ábra) nagy előnye, hogy a bontás során nem képződik szénmonoxid. A keletkező bikarbonátot azonban el kell vezetni egy külön reakcióedénybe, mert az alkalmazott Ru(II) -katalizátor nem képes a hidrogénezési folyamatot is katalizálni, ezért az egy rendszeren belüli hidrogéntárolást nem sikerült megoldaniuk.



5. ábra: Beller és munkatársainak nyílt rendszerben megvalósítható hidrogéntároló rendszere.^[8]

Laurenczy és munkatársai a tiszta hangyasav bontását (szintén vizes oldatban és ruténium katalizátor jelenlétében) vizsgálták.^[9] A katalizátort $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, vagy a

kereskedelemben is elterjedt RuCl_3 prekursorból, valamint a vízben jól oldódó *meta*-triszulfonált-trifenilfoszfin (mtppts-Na_3) ligandumból készítették. A bontást Na-formiát hozzáadásával végezték, mely a katalizátor aktiválását szolgálta. Eredményeiket a 6. ábra és a 4. táblázat mutatja. A diagram a hangyasav bomlási sebességének hőmérsékletfüggését, a táblázat pedig a két legmagasabb hőmérsékleten számolt TOF (óránkénti katalitikus ciklusszám: egy mól katalizátoron óránként képződött hidrogén) értékeket mutatja folyamatos hangyasav betáplálás mellett. Látható, hogy 100%-os konverziót nem sikerült elérniük, ennek oka, hogy az aktiváláshoz használt formiát sőt a katalizátor nem bontja. Stabilitásvizsgálat során kimutatták, hogy egy éven keresztül magas hőmérsékleten (170°C) tartva a rendszert a katalizátor aktivitása nem változott.



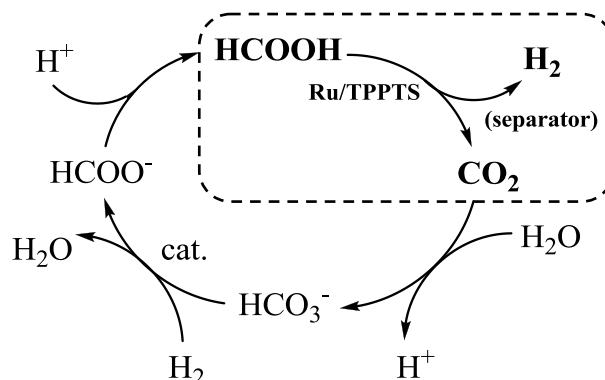
25°C (○) (125 mM Ru), 70°C (▲), 80°C (△), 90°C (■), 100°C (□), 120°C (●) (22 mM Ru);
4M $\text{HCOOH}/\text{HCOONa}$ (9:1)

6. ábra: Laurenczy és munkatársainak zárt (batch) rendszerben végzett kísérlete.^[9]

T [°C]	HCOOH bemenet [$\text{mL}^{-1} \text{min}^{-1}$]	H_2 kiáramlás [$\text{mL}^{-1} \text{min}^{-1}$]	TOF [h^{-1}]
100	$0,21 \pm 0,01$	140 ± 10	230 ± 5
120	$0,42 \pm 0,01$	290 ± 10	460 ± 24

4. táblázat: Reakciósebességi jellemzők folyamatos szubsztrátum adagolásos rendszerben.

Akárcsak Beller, Laurenczy is javasolt egy hidrogéntároló ciklust (7. ábra). A mechanizmus hasonló, a különbség, hogy a kiindulási elegy nem tartalmaz amint.

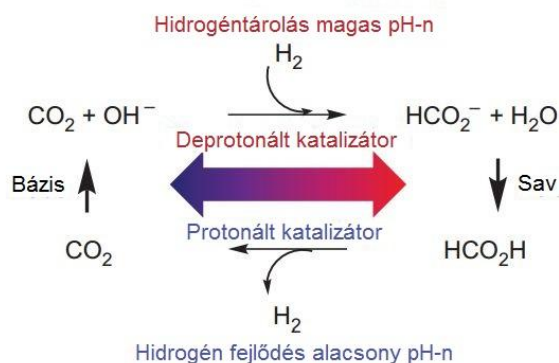


7. ábra: Laurenczy és munkatársainak környezetbarát hidrogéntároló ciklusa.^[9]

Az FTIR spektroszkópia mindkét kutatócsoportnál kimutatta, hogy a gáztérben szénmonoxid nincs, vagy csak minimális (<3 ppm) mennyiségben van jelen, ami azért fontos, mert a felhasználás során a szénmonoxid mérgezné az üzemanyagcella katalizátorát.

A két kutatócsoportnak tehát sikerült olyan módszert kidolgoznia, mellyel a hangyasav energiaforrásként használható. A hidrogén fejlesztésére alkalmazott katalizátor azonban nem képes katalizálni a keletkező széndioxid/bikarbonát visszahidrogénezését ugyanazon reakciókörülmények mellett, így a hidrogéntároló ciklusaik zárt rendszerben nem használhatóak. Tovább vizsgálva a bontási folyamatot, 2011-ben a két kutatócsoport közös munkával kidolgozott egy újabb hatékony katalitikus rendszert.^[10] Környezetbarát propilén-karbonátban oldott hangyasavat bontottak 0,005 mólszázaléknyi $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ prekursorból és *tris*[(2-difenilfoszfino)etil]foszfín ligandumból „in situ” előállított katalizátorral. További adalékanyagok hozzáadása nélkül 80°C-on 9425 h⁻¹ TOF értéket értek el.

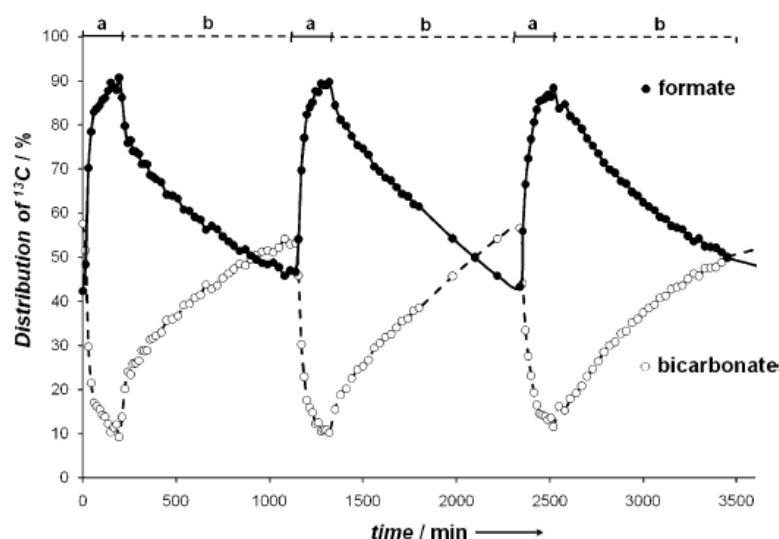
Y. Himeda irídium-komplex katalizátor jelenlétében vizsgálta a hangyasav bomlását.^[11] Ligandumként 4,4'-dihidroxi-2,2'-bipiridint használt. Az Ir-bipiridil-komplexek rendkívül aktív katalizátornak bizonyultak: 90°C-on 14000 h⁻¹ TOF katalitikus aktivitást is mutattak. Kutatócsoportjának későbbi munkája során szintén Ir-katalizátort alkalmazva bemutattak egy mechanizmust a hangyasav bomlásából képződő széndioxid visszahidrogénezésére zárt rendszerben.^[12] A reakció irányát a pH változtatásával befolyásolták.



8. ábra: Himeda és munkatársainak hidrogéntároló rendszere.^[12]

A három kutatócsoport eddig bemutatott hatalmas áttörései (a kiemelkedő TOF értékek, valamint a nyílt és zárt rendszerekben megvalósítható hidrogéntárolási ciklusok) számtalan kiaknázható lehetőséget tártak fel a „zöld energia” megteremtésének területén. Módszereik hátulütője azonban, hogy nem oldották meg a széndioxid közvetlen, zárt rendszerben történő visszahidrogénezését.

2011-ben az MTA-DE Homogén Katalízis és Reakciómechanizmusok Kutatócsoportban Joó Ferenc és munkatársai egy zárt rendszerben is működő hidrogéntároló ciklust ismertettek,^[13] ami munkám közvetlen irodalmi előzményének tekinthető. A kutatócsoport alkalmasnak találta a vízzoldható $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ katalizátort a korábban már említett formiát/hidrogénkarbonát katalitikus ciklus megvalósítására: A katalizátor jelenlétében a formiát (CO képződés nélkül) elbomlik, az oldatban HCO_3^- szaporodik föl, amelyből aztán nagy nyomású H_2 gázzal (ugyanazon katalizátor hatására) visszanyerhető a kiindulási formiát-oldat. A ciklust egymás után többször is elvégezték. A 9. ábrán látható a mechanizmus. A formiát mennyiségét folyamatosan növelni tudjuk nagynyomású (100 bar) hidrogéngáz betöltésével (feltöltési szakasz), majd a nyomást lecsökkentve (1 bar) elindul a formiát bontása (kisütési szakasz).



kat: $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$; $[\text{Ru}] = 10\text{mM}$; $[\text{mtppps}] = 42,5\text{ mM}$; $[\text{NaH}^{13}\text{CO}_3] = 257\text{mM}$; $T = 83^\circ\text{C}$;
 $V(\text{D}_2\text{O}) = 2\text{ mL}$

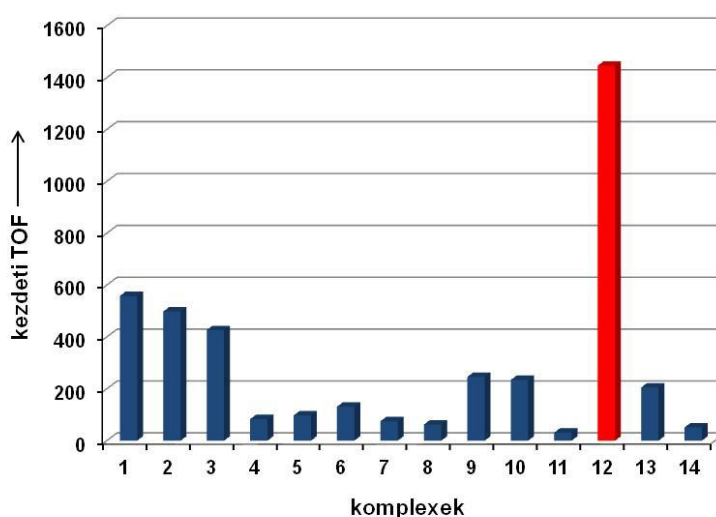
a: feltöltési szakasz: $p(\text{H}_2) = 100\text{ bar}$; **b:** kisütési szakasz: $p(\text{H}_2) = 1\text{ bar}$

9. ábra: A HCOO^- és HCO_3^- ionok viszonya.^[13]

Amellett, hogy nincs szénmonoxid képződés és a termék bikarbonát is visszahidrogénezhető, további előnye a rendszerüknek, hogy közel pH semleges (enyhén lúgos) szubsztrátumok, alkálifém-formiátok bontásával nyertek ki molekuláris hidrogént. A ciklus szépséghibája, hogy az alkálifém-formiátok energiasűrűsége jelentősen alacsonyabb, mint a hangyasavé.

Az ígéretes eredmények arra ösztönözték a kutatócsoportot, hogy a bontást más átmenetifém-komplexekkel is elvégezzék. Valamennyi katalizátor között az irídium(I)-komplexek kiemelkedően nagy aktivitást mutattak.^[14a]

1	$[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]\text{-mtppps}^{[13]}$
2	$[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{tos-mtppps}$
3	$[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{tos-mtppts}$
4	$[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{tos-dpppts}$
5	$[\{\text{RuCl}_2(p\text{-cimol})\}_2]\text{-mtppts}$
6	$[\{\text{RuCl}_2(p\text{-cimol})\}_2]\text{-mtppps}$
7	$[\{\text{RuCl}_2(p\text{-cimol})\}_2]\text{-dpppts}$
8	$[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(p\text{-cimol})]$
9	$[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(p\text{-cimol})]\text{-mtppts}$
10	$[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(p\text{-cimol})]\text{-mpttms}$
11	$[\text{RuCl}_2(\text{bmim})(p\text{-cimol})]\text{-dpppts}$
12	$[\text{IrCl}(\text{bmim})(\text{cod})]\text{-mtppts}$
13	$[\text{IrCl}(\text{bmim})(\text{cod})]\text{-mtppps}$
14	$[\text{IrCl}(\text{bmim})(\text{cod})]\text{-dpppts}$



Körülmények: 2mM katalizátor, 8mM foszfin, 240 mM HCOONa , $5,5\text{ mL}$ deszt. víz.
 Csoportjelölések: *tos*: tozil; *dpppts*: tetraszulfonált-1,3-bisz(difenilfoszfino)-propán

10. ábra: A vizsgált komplexek katalitikus aktivitása.^[14b]

3. Célkitűzés

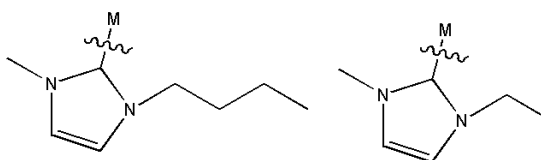
Az MTA-DE Homogén Katalízis és Reakciómechanizmusok Kutatócsoport munkájába bekapcsolódva TDK dolgozatom elkészítése során célul tűztük ki, hogy megvizsgáljuk a különböző Ir(I)-NHC-foszfin (ahol NHC=emim, bmim; foszfin: *mtp*ms-Na, *mtp*ts-Na₃) vegyes ligandumú komplex katalizátorok aktivitását a formiát bontásban, illetve a katalizátorok egyikével részletesebben tanulmányozzuk a formiát bontás/hidrogénkarbonát redukció katalitikus ciklust, mint alkalmas hidrogéntároló rendszert.

4. Kísérleti rész

4.1. Alkalmazott katalizátorok

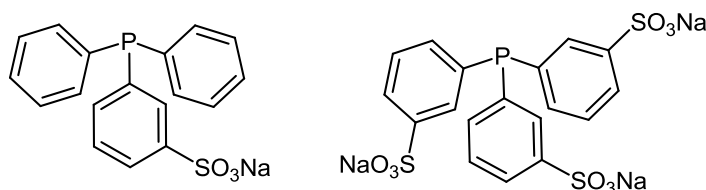
A kutatócsoport a formiát bontására és visszahidrogénezésére $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{NHC})] + n\text{P}$ ($n=2,3,4$) általános képlettel felírható komplexet alkalmazott, ahol a cod 1,5-ciklooktadiént, az NHC valamilyen N-heterociklusos karbént, P pedig egy foszfintartalmú ligandumot jelent.

A karbének olyan semleges, szerves képződmények, melyekben található egy elektronhiányos, külső vegyértékheján hat elektront tartalmazó szénatom. Az N-heterociklusos karbének univerzális ligandumok a fémorganikus és szervetlen koordinációs kémiában. Erős σ -donorok, ezért átmenetifémekkel erős kötést létesítenek. Az így kialakuló komplexek már számos alkalmazásban bizonyították hatékonyságukat.^[15] A kutatócsoport alapvetően két NHC karbénnel, az 1-butil-4-metilimidazol-2-ilidénnel (bmim), valamint az 1-etil-4-metilimidazol-2-ilidénnel (emim) dolgozott.



11. ábra: Az alkalmazott NHC karbének, mint fémkomplexek ligandumai: bmim (bal), emim (jobb).

Vízoldható komplex katalizátorok alkalmazásával vizes közegű reakciókat tudunk vizsgálni. A víz környezetbarát, olcsó, nagy mennyiségben jelenlévő anyag, így reakcióközegként történő alkalmazása minden szempontból előnyös. Ahhoz, hogy a komplex vízoldható legyen, szükség van egy erősen hidrofil ligandumra. Erre a célra a legalkalmasabb a szulfonált aromás foszfinok csoportja. Ezek a vegyületek könnyen előállíthatók, általában stabilak és széles pH tartományban jól oldódnak vízben. A két legismertebb képviselőjük a *meta*-monoszulfonált-trifenilfoszfin (*mtpmps*-Na),^[16] valamint a *meta*-trisulfonált-trifenilfoszfin (*mtppts*-Na₃).^[17] Ezek szerkezetét a 12. ábra mutatja. A ligandumban lévő szulfonált csoportok számával arányosan nő a komplex vízoldhatósága. Kutatásom során magam is megtapasztaltam, hogy az előbb említett két foszfin közül a triszulfonált forma sokkal könnyebben feloldódott.



12. ábra: Az alkalmazott foszfinok: *mtpmps*-Na (bal), *mtppts*-Na₃ (jobb).

4.2. Katalizátorok előállítása

Az $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2]$ dimer előállításához szükséges irídium (III)-klorid vegyületet a Pressure Chemical Co. vegyszergyártó cégtől, a komplexek előállításához használt acetont, valamint a pentánt a VWR International Kft.-től, az inert reakciókörülmények biztosításához használt argont a Messer cégtől vásároltuk. A NaCl eltávolításához a Hyflo Super Cel szűrési segédanyagot, valamint a kísérletekhez felhasznált lítium-, nátrium-, kálium-, cézium-formiátot a Sigma-Aldrich Co.-től, a komplexek mosásához szükséges dietil-étert pedig a Molar Chemicals Kft.-től szereztük be. A hűtéshez használt folyékony nitrogént az MTA Atommagkutató Intézettől kaptuk. Az NMR mérésekhez felhasznált $\text{H}^{13}\text{COONa}$ a Sigma-Aldrich Co.-től, a D_2O -t az Alfa Aesar-tól, míg a $\text{NaH}^{13}\text{COONa}$ -t a Cambridge Isotope Laboratory-tól vettük.

Az $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2]$ dimert,^[18] az $[\{\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})\}_2]$ dimert,^[19] valamint a két foszfint, az mtppps-Na ,^[20] illetve az mtppts-Na_3 ^[21] vegyületeket irodalmi leírások alapján állították elő a Fizikai Kémiai Tanszék dolgozói.

Kísérleteim során leggyakrabban „in situ” előállított komplexet használtam, de egyes mérősorozatok esetében előre kipreparált katalizátorokkal is dolgoztam. A következőkben az alkalmazott vegyületek előállítását ismertetem.

4.2.1. $[\text{IrCl}(\text{bmim})(\text{cod})]$ komplex előállítása^[22]

$[\{\text{Ir}(\text{cod})(\text{OMe})\}_2]$ dimert (50 mg, 0,075 mmol) desztillált acetonban (5 ml) oldottam fel. Oldódás után butil-metil-imidazólium-kloridot (27 ml, 0,15 mmol) adtam az oldathoz, majd újabb adag desztillált acetont (3 ml). Az elegyet ezután négy órán keresztül kevertettem 40°C-on. Színváltozás nem volt.

A reakció lejátszódása után az oldatból az oldószert vákuummal eltávolítottam. A komplexet háromszor kis mennyiségű dietil-éterrel, majd kétszer pentánnal mostam. Vákuumos szárítás után sárga, szilárd terméket kaptam. A komplex tisztaságát NMR spektroszkópiával (^1H NMR, ^{13}C NMR) ellenőriztem.

4.2.2. $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{emim})]$ komplex előállítása^[22]

$[\{\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})\}_2]$ dimert (150 mg, 0,23 mmol) desztillált acetonban (10 ml) oldottam, majd az oldathoz etil-metil-imidazólium kloridot (66 mg, 0,46 mmol) adtam. A reakcióelegyet négy órán keresztül kevertettem 40°C-on. Színváltozás nem volt.

Az oldószert vákuummal elpárologtattam, majd háromszor kis mennyiségű dietil-éterrel mostam. Vákuumos szárítás után narancssárga, szilárd terméket kaptam, melynek tisztaságát NMR spektroszkópiával (^1H NMR, ^{13}C NMR) ellenőriztem.

4.2.3. $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{bmim})(\text{cod})(\text{mtppts})]$ komplex „in situ” előállítása

A reakcióedénybe sárga színű, szilárd $[\text{IrCl}(\text{bmim})(\text{cod})]$ (5 mg, 0,01 mmol) komplexet, valamint irídiumra nézve 2 ekvivalens mennyiségű mtppts-Na_3 (12,5 mg, 0,02 mmol) foszfint tettem. A reakcióedényt gumikónusszal lezártam. Ezt követően a szilárd anyagokat tartalmazó reakcióedényt levegőmentesítettem, majd kiargonozott desztillált vizet (5 ml) juttattam a rendszerbe. Kevertetés hatására az $[\text{IrCl}(\text{bmim})(\text{cod})]$ sárga színe vörösre változott.

4.2.4. $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ komplex „in situ” előállítása

$[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{emim})]$ (4,5 mg, 0,01 mmol) komplexet és irídiumra nézve 2 ekvivalens mennyiségű mtppts-Na_3 (12,5 mg, 0,02 mmol) foszfint tettem egy Schlenk-edénybe. A reakcióedény levegőmentesítése után a szilárd anyagokhoz kiargonozott desztillált vizet adtam. A további lépések a 4.2.3. pontban leírtakkal azonos módon történtek.

4.2.5. $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppps})]$ komplex „in situ” előállítása

Munkám során ezzel a komplexszel dolgoztam legtöbbet. A reakcióedénybe szilárd $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{emim})]$ (4,5 mg, 0,01 mmol) komplexet, valamint mtppps-Na (8,0 mg, 0,02 mmol) foszfint tettem. A további lépések a 4.2.3. pontban leírtakkal azonos módon történtek.

Méréseim során néhány kísérletben a reakció könnyebb követhetősége miatt az „in situ” komplexet kétszeres (9,0 mg [0,02 mmol] komplexet és 16 mg [0,04 mmol] foszfint oldottam 10 ml desztillált vízben), illetve félszeres (2,25 mg [0,005 mmol] komplexet és 4,0 mg [0,01 mmol] foszfint oldottam 10 ml desztillált vízben) mennyiségekkel is elkészítettem, de az irídium/foszfín arány minden esetben 1:2 volt.

4.2.6. $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{bmim})(\text{cod})(\text{mtppts})]$ komplex előállítása^[22]

100 mg (0,21 mmol) $[\text{IrCl}(\text{bmim})(\text{cod})]$ -ot metanolban (20 ml) oldottam. Az oldathoz 122 mg (0,21 mmol) szilárd mtppts-Na_3 -t adtam. Az oldat sárga színe gyorsan vörösre változott. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten kevertettem 30 percig, majd a képződött NaCl sót szűrési segédanyagon (Hyflo Super Cel) át történő szűréssel távolítottam el. Az oldószert vákuummal párologtattam el. Az edényt folyékony nitrogénnel hűtöttem, majd a vörös színű szilárd anyagot dietil-éterrel nyertem. A vörös port még háromszor kis mennyiségű dietil-éterrel mostam, majd vákuummal szárítottam. A terméket mélyhűtőben, argon atmoszféra alatt tároltam. A képződött komplex tisztaságát NMR spektroszkópiával (^1H -, ^{13}C -, ^{31}P NMR) ellenőriztem.

A kísérleteim során a reakcióedénybe mért preparált komplexhez (11 mg, 0,01 mmol) ekvivalensnyi mtppts-Na_3 -t (6,2 mg, 0,01 mmol) adtam. Az irídium/foszfin arány tehát ebben az esetben is 1:2. A további lépések a 4.2.3. pontban leírtakkal azonos módon történtek.

4.3. Alkalmazott módszerek

4.3.1. Gázvolumetria

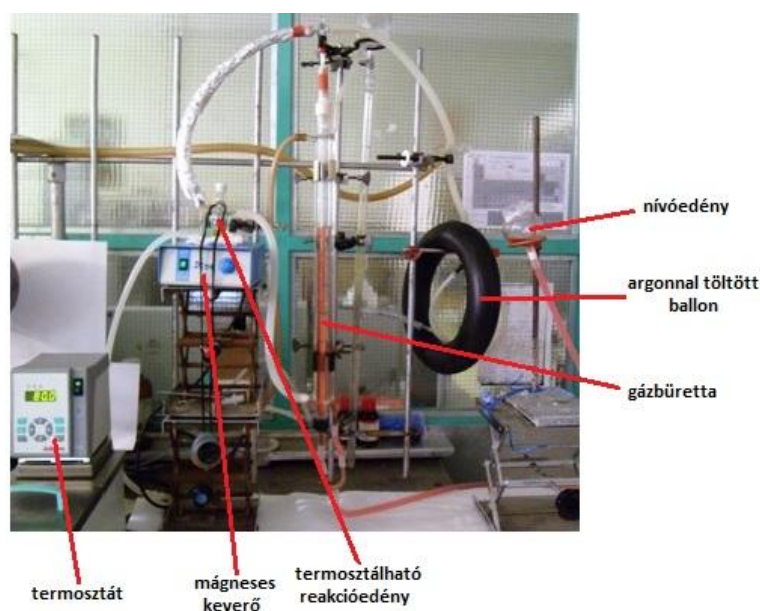
Kísérleteim során valamennyi mérést gázvolumetriás módszerrel végeztem. A gázvolumetria egy olyan analitikai módszer, mely a gázok térfogatának mérésén alapszik. Minden olyan esetben használható, amikor gáz fejlődik, vagy nyelődik el. A mérés kiértékelésénél az egyetemes gáztörvényt alkalmazzuk.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (3)$$

A fejlődött gáz térfogatát (V) tudjuk leolvasni a műszerről. Mivel a kísérleteket vizes oldatban végeztem, ezért a belső nyomás (légköri nyomás) a fejlődött gáz nyomásának és a víz kísérleti hőmérsékletéhez tartozó telített gőznyomásának az összegeként adható meg, amiből a gáz nyomása (p) a légköri nyomás és a víz gőznyomásának a különbsége. Az egyenletben szereplő további mennyiségek: R az egyetemes gázállandó (értéke $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T pedig az abszolút hőmérséklet (K). Ezekből az adatokból meghatározható a fejlődött hidrogén anyagmennyisége (n).

4.3.1.1. Atmoszférikus gázbüretta

Méréseim egy részét atmoszférikus gázbürettában (13. ábra) végeztem.

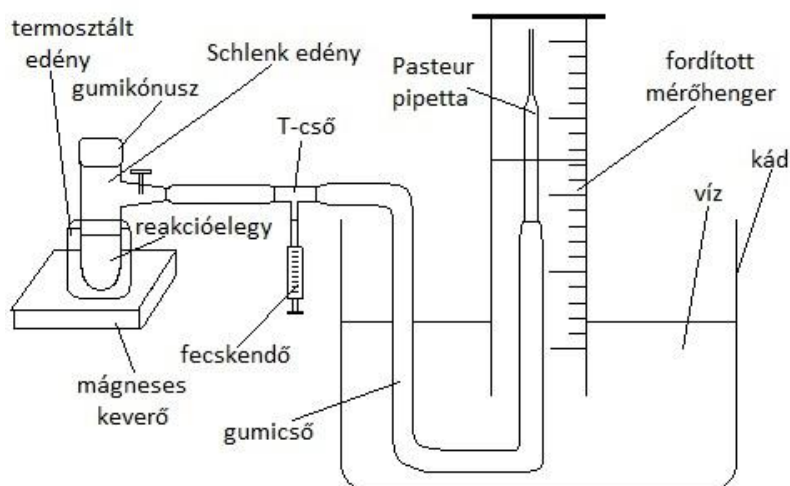


13. ábra: Gázbüretta elrendezése.

A mérések előtt egy ballont argonnal töltöttem fel, hogy a későbbiekben könnyen inert reakciókörülményeket teremthessek. A termosztátot beállítottam a megfelelő hőmérsékletre. Miután a komplexet szilárd formában a reakcióedénybe raktam és lezártam azt, a gázbürettát alaposan kivákuumoztam. Ezután a zárófolyadékot jelre állítottam, s a rendszert argonnal töltöttem fel, mert a katalizátor oxigén-érzékeny. A komplex oldását Schlenk technikával levegőmentesített vízzel végeztem, a szubsztrátumot – hasonlóan a vízhez – fecskendővel juttattam a reakcióedénybe. A gázfejlődést stopperrel követtem.

4.3.1.2. Nagy térfogatú atmoszférikus gázbüretta

A rendelkezésemre álló gázbüretta hátránya, hogy maximum 40 cm^3 gázfejlődést tudunk követni vele. Mivel ezt a térfogatismennyiséget bizonyos reakciók esetében néhány perc alatt elértük, ezért összeállítottunk egy alternatív gázvolumetriás mérőberendezést, melynek sematikus ábrája a 14. ábrán látható. A berendezés emellett lehetővé tette számunkra, hogy a gázbürettás mérésekhez képest sokkal nagyobb mennyiségű szubsztrátumot bontsunk, ezáltal meg tudtuk határozni, hogy mekkora formiát felesleget képes a komplex hatékonyan bontani.



14. ábra: A kísérleti berendezés rajza.

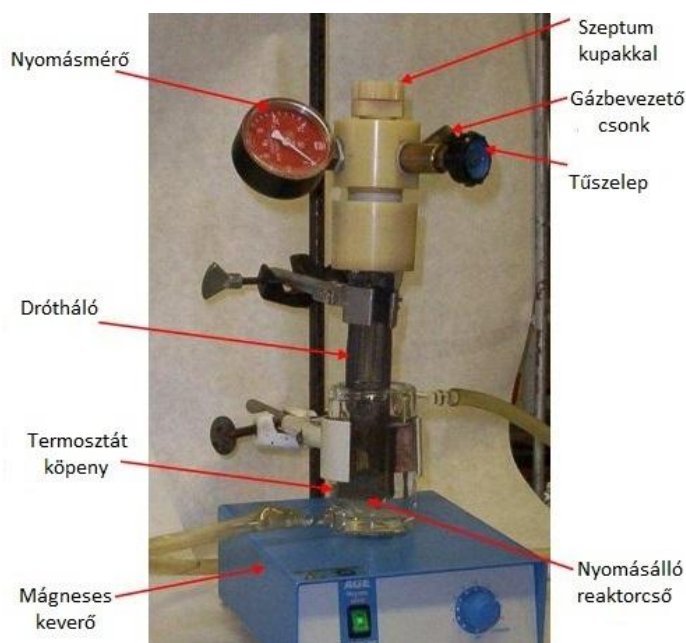
A katalizátort „in situ” állítottam elő Schlenk-edényben. Az $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{emim})]$ (2,25 mg, 0,005 mmol) komplexet és mtppms-Na (4 mg, 0,01 mmol) foszfint kiargonozott vízben oldottam (8 ml), majd kevertettem a vörös szín megjelenéséig. A lezárt, argon atmoszféra alatt lévő reakcióedényt termosztált edénybe helyeztem, majd gumicsővön keresztül csatlakoztattam a kísérleti berendezéshez. Ezután fecskendő (100 ml) segítségével a fordított mérőhenger (250 ml) felső beosztásáig szívтам a kádból a vizet. A formiát oldatot (0,21 g; 0,42 g; 0,85 g; 1,06 g; 1,48 g; rendre 3, 6, 12, 15, 21 mmol Na-formiát 8 ml vízben)

fecskendővel juttattam a Schlenk-edénybe a gumikónuszon keresztül. A gázfejlődést (maximálisan 250 cm³) a fordított mérőhenger folyadékszintjének csökkenése jelezte, amit stopperrel követtem. Fontos megjegyezni, hogy a berendezésben a mérőhenger nincs termosztálva, valamint oxigént is tartalmaz, mert a fecskendővel a teljes levegőmennyiséget nem lehet eltávolítani.

4.3.2. Zárt rendszerben végzett mérések

4.3.2.1. Nyomásálló üvegreaktor

Zárt rendszerben végzett méréseim egy részét nyomásálló üvegreaktorban (15. ábra) végeztem. Ez egy olyan eszköz, melyben egy vastag falú üvegoszlop speciális feltéttel van ellátva, ami tartalmaz egy nyomásmérőt, tűszelepes gázbevezetőt, valamint egy gumi szeptumot, ami lehetővé teszi a mintavételt, illetve beadagolást. Biztonsági okokból az üvegre sűrű szövésű dróthálót tettünk.



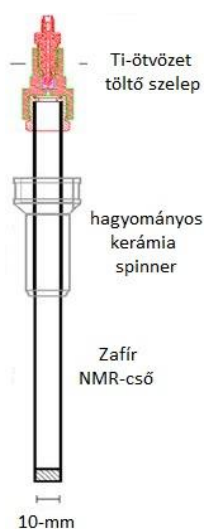
15. ábra: A nyomásálló üvegreaktor.

Az üvegreaktorba a [IrCl(cod)(emim)] komplexet (9 mg, 0,02 mmol), valamint az *mtpms*-Na-t (17 mg, 0,04 mmol) szilárdan mértem be. A feltét felhelyezését követően a gázbevezető csonekján keresztül levegőmentesítettem az edényt. A reaktorba kiargonozott vizet (5 ml) juttattam fecskendővel a szeptumon keresztül, majd a komplex feloldódását jelző narancs-vörös oldatszín megjelenése után az eszközre biztonsági dróthálót húztam és egy termosztált edénybe helyeztem. A szubsztrátumként használt Na-formiátot (1,7 g, 24 mmol) szintén kiargonozott vízben (5 ml) oldottam és fecskendővel juttattam a reaktorba. Az így elkészített reakcióelegy irídiumra 2 mM-os, foszfinra 4 mM-os, a szubsztrátumra nézve pedig

2400 mM-os, ami a gázbürettás mérésekhez képest tízszeres szubsztrát koncentrációt jelent. A gázfejlődést a manométer segítségével követtem, maximálisan 10 bar nyomásig (az üvegreaktor ennyit tesz lehetővé).

4.3.2.2. Zafír NMR-cső

A bikarbonát redukciós műveleteit Bruker Avance 400 típusú NMR készülékben vizsgáltuk, melyhez a reakcióedény egy 120 bar-ig nyomásálló zafírcső volt (16. ábra).



16. ábra: Nagynyomású mérésekre alkalmas (<120 bar) zafír NMR-cső felépítése.

Ezekhez a kísérletekhez a komplexből törzsoldatot készítettem a kis anyagmennyiségek miatt. Egy Schlenk-edénybe $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{emim})]$ komplexet (3,1 mg 0,007 mmol) és mtpms-Na -t (4,8 mg, 0,014 mmol) mértem be, majd kiargonozott vizet (2,5 ml) és kiargonozott D_2O (1 ml)-t adtam hozzá. A zafír NMR csőbe a 10,2 mg NaHCO_3 -t (^{13}C -izotóppal dúsított) szilárdan mértem be, majd a törzsoldat homogenizálása és a narancs-pirosas szín megjelenése után ebből 0,5 ml-t adtam a bikarbonáthoz. Így az NMR vizsgálatához előkészített oldat irídiumra 2 mM-os, foszfinra 4 mM-os, a szubsztrátumra nézve pedig 240 mM-os volt, akárcsak a gázbürettás mérések során. Lezárást követően a csövet 100 bar nyomású hidrogénnel töltöttem meg, majd adott hőmérséklete(ke)n felvettem az oldatok ^{13}C -NMR spektrumait.

5. Eredmények és értékelésük

Kísérleteimet a MTA-DE Homogén Katalízis és Reakciómechanizmusok Kutatócsoportban végeztem. A kutatócsoport egyik fő profilja új vízzeloldható átmenetifém (Rh, Ru, Ir)-komplexek előállítása, vizsgálata, illetve azok felhasználása katalitikus reakciókban. A széndioxid formiáttá történő hidrogénezésében, valamint a formiátok bontásában a csoport ígéretes eredményeket ért el.^[12] Az elsősorban Ru-komplex katalizátorral végzett kísérletek azt mutatták, hogy enyhén lúgos (pH≈8) közegben a széndioxid hidrogénezése jelentősen gyorsabb, mint savas pH tartományban. Mivel lúgos közegben az oldott széndioxid főként hidrogénkarbonát-ion formájában van jelen, ezért megállapítható, hogy vizes oldatban a hidrogénkarbonát-ion sokkal aktívabb szubsztrátum, mint a széndioxid. Hidrogénes redukciója során formiát-ion keletkezik.

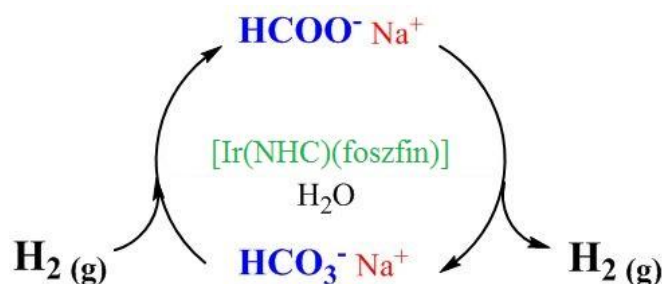
Kutatásom erre a megállapításra épült. A fent leírt ruténium-katalizált rendszerhez képest lényegi különbség, hogy méréseim során egy másik átmenetifém, az irídium komplexeit használtam katalizátorként.

5.1. Formiátok bontása és hidrogénkarbonátok hidrogénezése

A formiátok egy régóta ismert tulajdonsága,^[23] hogy vizes oldatban katalizátorok alkalmazásával hidrogéngázzá és hidrogénkarbonátra bonthatóak.



A folyamat megfordítható, a reakciókörülmények megfelelő változtatásával az egyensúly könnyedén eltolható bármelyik irányba. A kutatócsoport alkalmasnak talált bizonyos (N-heterociklusos {NHC} karbént, valamint foszfin-ligandumot tartalmazó) irídium-komplexeket arra a célra, hogy a reakciót mindkét irányban katalizálják. Ezeknek a katalizátoroknak az alkalmazása tehát megvalósítható, biztonságos megoldást jelent a hidrogén környezetbarát tárolására.



17. ábra: Formiát-hidrogénkarbonát katalitikus hidrogéntárolási ciklus.

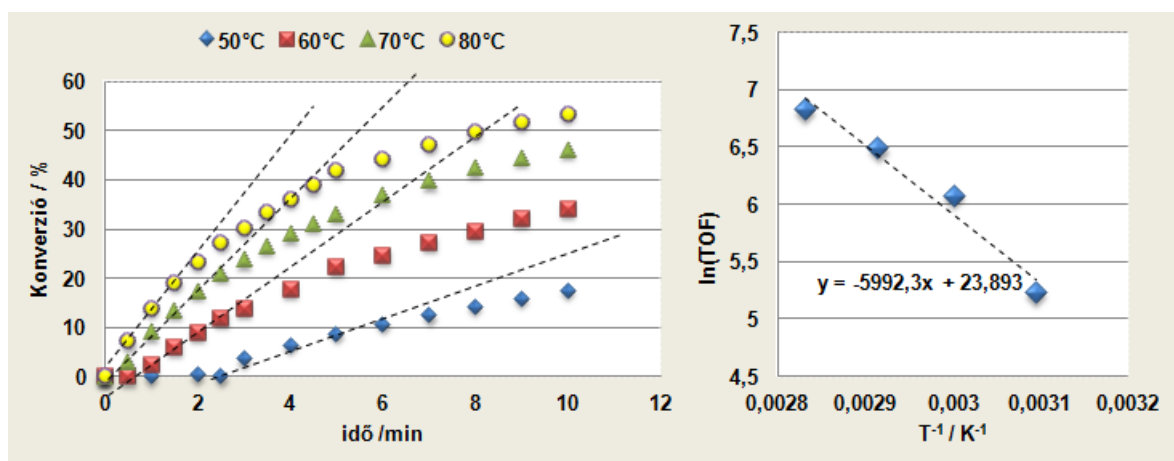
Méréseim értékelésének alapjául az óránkénti katalitikus ciklusszámot (TOF) vettem. A TOF a katalitikus reakciók jellemzésére általánosan használt mennyiség. Számítása a kezdeti konverzióértékekre illesztett egyenes meredekségének meghatározásával kezdődik. Ebből a kezdeti sebesség egyenesből kiszámítható, hogy mennyi idő alatt érne el a reakció a 100%-os konverziót, majd a kapott idővel (órában megadva) elosztva a szubsztrátum/katalizátor arányt, megkapjuk a (kezdeti) TOF értéket.

A vizsgált reakciók sebességének hőmérsékletfüggését legjobban a látszólagos aktiválási energiával (E_a) írhatjuk le. Meghatározása szintén grafikusán történhet az Arrhenius-összefüggés linearizációjával: a különböző hőmérsékleteken számolt TOF értékek természetes alapú logaritmusa ábrázolva a hőmérsékletek reciprokaiban függvényében sok esetben egy egyenest kapunk, melynek meredeksége $-E_a \cdot R^{-1}$, amiből a látszólagos aktiválási energia könnyen számítható.

5.2. Hőmérsékletfüggés vizsgálata a formiát bontásban

Munkám kezdetén néhány esetben preparált komplexszel végeztünk kísérleteket, mivel azonban minden esetben irídiumra nézve foszfin felesleget kellett alkalmaznom (azt tapasztaltuk, hogy irídiumra nézve 2 ekvivalens foszfin felesleggel érhető el a legnagyobb konverzió), ezért a későbbiekben a preparált komplexek helyett „in situ” előállított katalizátorral vizsgáltam a folyamatokat.

A 18. ábrán láthatók a különböző hőmérsékleteken felvett görbék, melyekből a kezdeti TOF értékek határozhatók meg, mellette pedig az ehhez a görbesorozathoz tartozó Arrhenius összefüggés linearizálása figyelhető meg. Az 18. ábráról leolvasható, hogy a hőmérséklet növelésével - ahogy az várható is - nő a reakciósebesség és magasabb hőmérsékleteken egyre hamarabb elérjük a telítési szakaszt. Alacsony hőmérsékleten (50 °C-on) a formiát bontása minden vizsgált komplexszel lassú folyamat. Ez látható az 5. táblázatban.



18. ábra: Reakciósebesség és hőmérsékletfüggés vizsgálata.

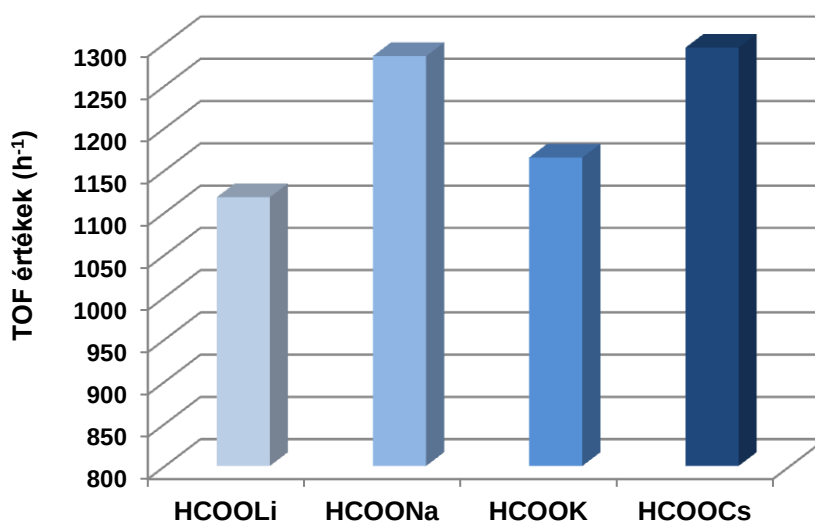
Katalizátor	TOF értékek / (h ⁻¹)				E _a (kJ/mol)
	50°C	60°C	70°C	80°C	
Na ₂ [Ir(bmim)(cod)(mtppts)] + mtppts-Na ₃	271	499	806	1290	50
[IrCl(bmim)(cod)]+2 mtppts-Na ₃	189	525	849	996	52
[IrCl(cod)(emim)]+2 mtppts-Na ₃	185	435	656	922	50
[IrCl(cod)(emim)]+2 mtpmps-Na	n.a.	n.a.	755	1285	54

5. táblázat: Meghatározott TOF, és E_a értékek.

A táblázat utolsó sorából hiányzó adatok arra vezethetők vissza, hogy az irídium és a mtpmps-Na ligandum reakciójában keletkező [Ir(NHC)(cod)(mtpmps)] (NHC= bmim, emim) komplexben belső sóképződés figyelhető meg (a mtpmps-Na ligandum elveszíti a vízdíszítőságot biztosító egyetlen szulfonát csoportját),^[22] ezáltal a komplex vízdíszítősága is csökken. A komplex oldódása alacsonyabb hőmérsékleteken erős kevertetés hatására is csak nehezen megy végbe. Továbbá a táblázat adataiból láthatjuk, hogy nincs nagy eltérés sem a TOF értékekben, sem az azokból meghatározható látszólagos aktivitási energia értékekben (melyeket a reakciót jellemző hőmérsékleti koefficiensként tudunk kezelni). Két esetben kapunk kiemelkedő, 1300 h⁻¹ körüli TOF értéket T=80°C-on, a Na₂[Ir(bmim)(cod)(mtppts)] + mtppts-Na₃ illetve az [IrCl(cod)(emim)] + 2 mtpmps-Na katalitikus rendszer alkalmazásakor. Ezen megfigyelések kapcsán döntöttünk úgy, hogy [IrCl(cod)(emim)] + 2 mtpmps-Na rendszerrel fogjuk részletesen vizsgálni formiát bontás/hidrogénkarbonát redukció katalitikus ciklust, mint alkalmas hidrogéntároló rendszert.

5.3. Különböző alkálifém-formiátok bontása

Egy korábbi munka kapcsán Ru-katalizátorral végzett kísérletek^[24] arra mutattak rá, hogy az alkálifém-formiátok kationjának minősége hatással van a reakcióra. Kimutatták, hogy a Cs-formiát bomlása sokkal gyorsabban következik be [{RuCl₂(mtpmps)}₂] jelenlétében, mint a többi formiáté. Ezen előzmények indokoltá tették a különböző alkálifém-formiátok bontásának/bomlásának vizsgálatát az általunk használt „in-situ” Ir-NHC-foszfín rendszerben is. A méréshez a nátrium-formiát mellett lítium-formiátot, kálium-formiátot és cézium-formiátot használtunk. A 19. ábrából és az 6. táblázatból látható, hogy bár a Cs-formiát bontása megy végbe a leggyorsabban, a TOF értéke nem tér el jelentősen a Na-formiát bontásából meghatározható TOF értéktől, vagyis kísérleteink kivitelezésénél nem indokolt a jóval drágább cézium-formiát használata.



2 mM [IrCl(cod)(emim)], 4 mM mtpmps-Na, 240 mM szubsztrátum, 5,5 ml desztillált víz, $T=80^{\circ}\text{C}$.

19. ábra: Alkáli-fém-formiátok bontásának TOF értékei.

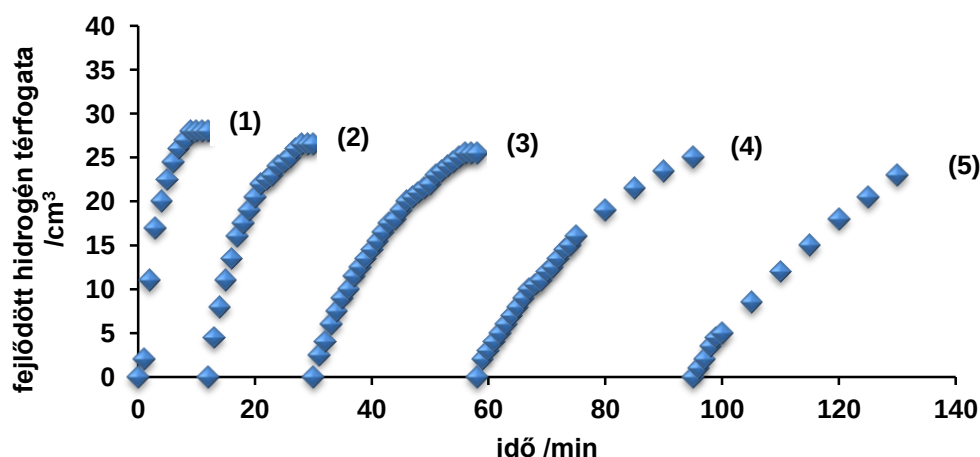
Formiát	HCOOLi	HCOONa	HCOOK	HCOOCs
TOF / h ⁻¹	1118	1285	1166	1295

6. táblázat: Alkáli-fém-formiátok bontásának TOF értékei.

5.4. Nátrium-formiát bontása nagy térfogatú nyílt rendszerben

A nagyobb térfogatú (250 ml) fordított mérőhengerrel ellátott gázbüretta lehetőséget adott arra, hogy megismételjük a kis térfogatú gázbürettás méréseinket több cikluson keresztül úgy, hogy lehetőleg minden ciklusban elérjük a telítési szakaszt. Erre a korábbi max. 40 cm³ térfogatú gázbürettában nem volt lehetőség. A kezdeti katalizátor és szubsztrát koncentrációk megegyeztek a korábban alkalmazott paraméterekkel és minden ciklus újraindításakor további, irídiumra nézve 120-szoros mennyiségű formiátot adtunk a reakcióelegyhez. Ötször indítottuk újra a bontást, vagyis összesen 600-szoros feleslegben került hozzá a szubsztrátum.

A mérést a 20. ábra foglalja össze, amelyből messzemenő következtetések nem vonhatók le, de az egyértelműen elmondható, hogy minden újabb formiát hozzáadása ismételt hidrogénképződést generált, azonban a reakció oldatbeli egyensúly kialakulása miatt minden alkalommal egyre lassabb kezdeti sebességgel ment végbe, az újabb egyensúly beállása pedig később következett be.



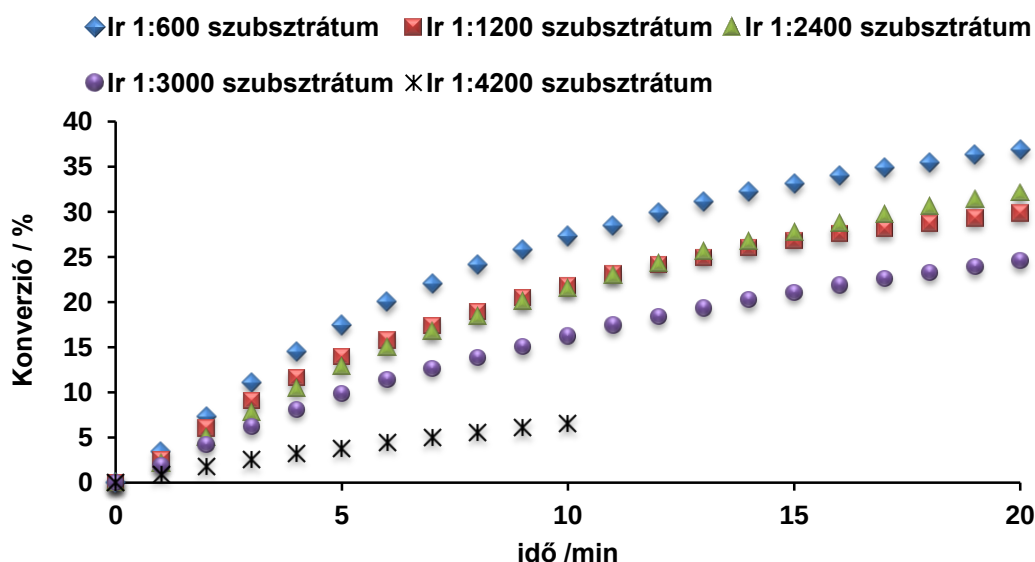
2 mM $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{emim})]$, 4 mM mtpms-Na , 5 ml desztillált víz, $T=80^\circ\text{C}$
(1), (2), (3), (4), (5) ciklusban + 240 mM HCOONa

20. ábra: Formiát bontás több ciklusban egymás után.

5.5. Szubsztrátum-függés vizsgálata nyílt rendszerben

Az 5.4. fejezetben bemutatott kísérleti berendezés alkalmas volt arra, hogy megvizsgáljuk, hogyan játszódik le a nátrium-formiát bontása, ha nagyobb feleslegben használjuk a szubsztrátumot, továbbá választ kaptunk arra is, hogy van-e olyan felső határa a szubsztrátum feleslegnek, ami már nem gyorsítja a vizsgált folyamatot, hanem gátolja a reakció lejátszódását. A 21. ábra adatainak elemzéséből egyértelműen kiderül, hogy mindaddig, míg irídiumra nézve 2400-szoros feleslegben alkalmazzuk a szubsztrátumot a TOF értékek növekednek, majd tovább növelve a formiát mennyiségét a konverzióban csökkenést tapasztalunk. Ez a csökkenés 3000-szeres feleslegnél még nem számottevő, viszont 4200-szoros feleslegnél már drasztikus változás következik be, és a komplex formiát hatására bekövetkező kisózódása is megfigyelhető.

Megjegyzendő, hogy az 5.4.-es fejezetben, valamint ebben a kísérletben is olyan berendezést alkalmaztunk, amely nem tekinthető tökéletesen termosztált rendszernek. A gáztér (mely esetünkben a fordított mérőhenger volt) termosztálása nem megoldott, így a meghatározott TOF értékek is csak látszólagos kezdeti TOF értékeknek tekinthetők. A kapott adatokból tényszerűen az állapítható meg, hogy az adott körülmények alkalmazása mellett a katalizátorra nézve 3000-szeres feleslegnél több formiát alkalmazása nincs jó hatással a reakcióra.



0,5 mM $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{emim})]$, 1 mM mtppms-Na , 10 ml desztillált víz, szubsztrátum: HCOONa , $T=80^\circ\text{C}$

21. ábra: A formiát bontás szubsztrátum-függése.

Ir:szubsztrátum	1:600	1:1200	1:2400	1:3000	1:4200
TOF / h^{-1}	1317	2139	3802	3697	2025

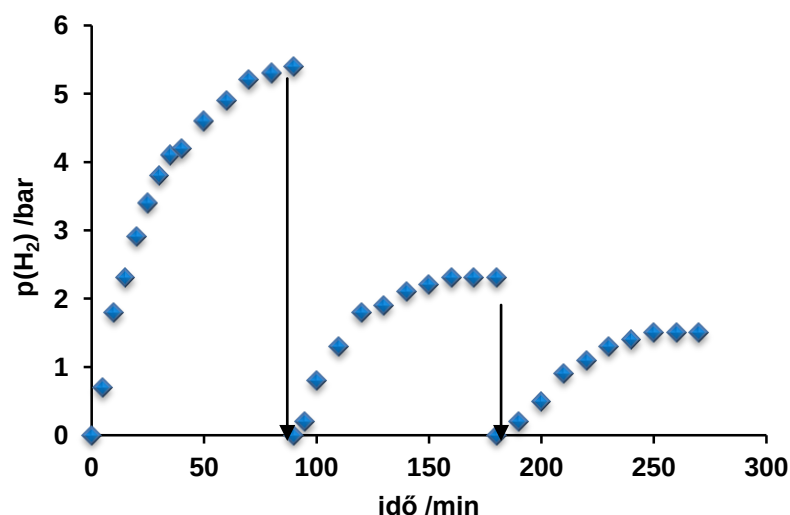
7. táblázat: Meghatározott TOF értékek.

5.6. Nátrium-formiát bontás/hidrogénkarbonát hidrogénezés vizsgálata zárt rendszerben

Vizsgálatainkat kiterjesztettük zárt rendszerekben kivitelezett reakciókra is, ahol részben tanulmányozni tudtuk a formiát bontás oldaláról, hogy adott reakciókörülmények alkalmazása mellett mekkora nyomást érhetünk el, a hidrogénkarbonát oldaláról pedig meg tudtuk határozni, hogy egy adott nyomáson (esetünkben 100 bar) milyen mértékben és milyen gyorsasággal ment végbe a bikarbonát redukció.

5.6.1. Formiát bontás közepes nyomású reaktorban

Zárt rendszerben a formiát bontás egyensúlyban van a hidrogénkarbonát redukcióval. Az általunk alkalmazott körülmények között (22. ábra) az egyensúlyi nyomás 5,4 bar volt, ami megfelel mintegy 400 ml H_2 gáznak 10 ml vizes oldatból. A nyomást leengedve újra hidrogén képződött és egy újabb egyensúlyt értünk el a formiát koncentráció oldatbeli csökkenésének köszönhetően alacsonyabb nyomáson. Háromszor megismételve összesen 9,2 bar hidrogén gázt engedtünk le, ami hozzávetőlegesen 650 ml H_2 gázt jelent.



2 mM [IrCl(cod)(emim)], 4 mM mtppps-Na, 2400 mM HCOONa, 10 ml desztillált víz, $T=80^{\circ}\text{C}$

22. ábra: Hidrogénfejlesztés zárt rendszerben.

Átszámítva ezeket a nyomásértékeket azt kapjuk, hogy a kezdeti reakcióval 44%-os, a gáz kiengedése után (1. nyitás) újbóli 19%-os, a 2. nyitás után pedig még 12%-os konverziót sikerült elérni, ami a teljes reakcióra nézve 75%-os elbomlást jelent. A jelenség magyarázata, hogy a képződő, egyre nagyobb mennyiségben jelenlévő bikarbonát már közepes hidrogénnyomás alatt is elkezd redukálódni, így idővel beáll egy egyensúly, vagyis ugyanannyi formiát bomlik el, mint amennyi visszaalakul a termékekből. A gáz kiengedése után azonban még nincs elegendő nyomás a visszaalakuláshoz, így újabb formiát adag tud elbomlani. A formiát koncentrációjának csökkenésével arányosan lassul a reakció (8. táblázat).

Szakasz	Kezdeti	1. nyitás után	2. nyitás után
TOF / h ⁻¹	872	624	342

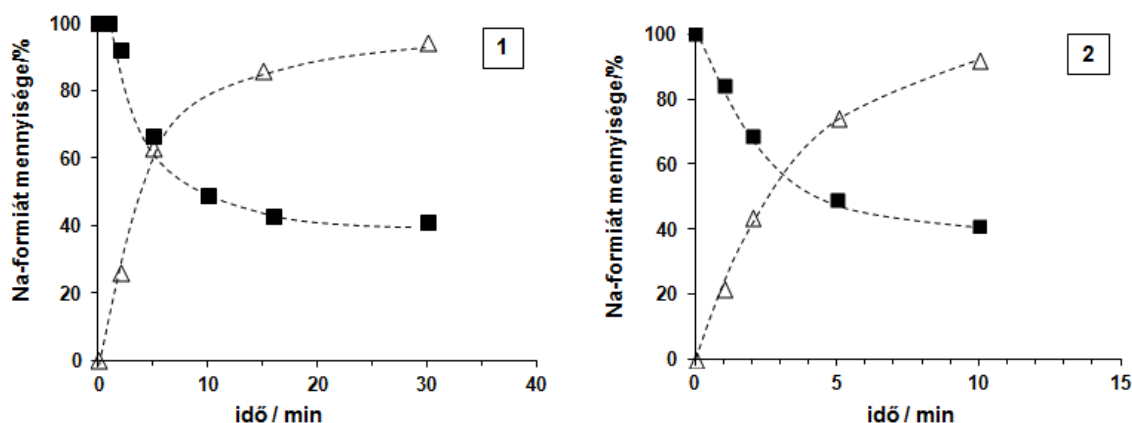
8. táblázat: Az egyes szakaszok TOF értékei.

5.6.2. Hidrogénkarbonát hidrogénezése zafír NMR csőben

Atmoszférikus gázbürettában (4.3.1.1.) végzett méréseim során megvizsgáltam az [Ir(cod)(emim)(mtppps)] „in situ” előállított komplex aktivitását a nátrium-formiát katalitikus bontásában. Az eredmények az 23. ábrán láthatóak (80°C-on a reakció 5 perc alatt elérte a gázbürettával mérhető hidrogénfejlődést).

Az ígéretes eredmények miatt úgy döntöttünk, hogy ezzel a komplexszel vizsgáljuk meg a hidrogéntárolás másik oldalát, vagyis a hidrogénkarbonát katalitikus hidrogénezését. A mérést zafír NMR csőben (4.3.2.2.) végeztük. A komplexet inerten, argon atmoszféra alatt

törzsoldatból mértük be a szilárd hidrogénkarbonátot ($\text{H}^{13}\text{COONa}$) tartalmazó csőbe, majd az 1 bar argonnyomás alatt lévő edényt 100 bar hidrogénnel töltöttük meg. A redukációs folyamatot ^{13}C NMR spektroszkópiával követtük, a spektrumok kiértékeléséből meghatározott konverzió görbéket a 23. ábra, a TOF értékeket a bontási folyamatok TOF értékeivel együtt a 9. táblázat tartalmazza.



2 mM $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{emim})]$, 4 mM mtppps-Na , 240 mM HCOONa

■: formiát bontás: 240 mM HCOONa , 5,5 ml desztillált víz

Δ: formiát képzés: 240 mM HCO_3Na , 0,35 ml desztillált víz, 0,15 ml D_2O

1. $T=70^\circ\text{C}$, 2. $T=80^\circ\text{C}$

23. ábra: Na-formiát katalitikus bontása és képzése $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{emim})] + 2 \text{ mtppps-Na}$ komplexszel.

	Formiát bontás		Formiát képzés	
	1.■	2.■	1.Δ	2.Δ
TOF / h^{-1}	755	1285	906	1584

9. táblázat: A hidrogéntárolás részreakcióinak sebessége.

6. Összefoglalás

Energetikai és környezetvédelmi előnyei miatt jövőnk legígéretesebb energiahordozója a hidrogén. Nagy mennyiségű, biztonságos és környezetbarát módon történő tárolására és szállítására azonban jelenleg még nincs megfelelő módszer, így rendkívül sokrétű alkalmazási lehetőségei kihasználatlanok. Dolgozatomban ennek a problémának a megoldására teszek javaslatot.

Kísérleteim során különböző vízzeloldható foszfin tartalmú (*mtppps*-Na, *mtppts*-Na₃) Ir(I)-NHC ([IrCl(cod)(emim)], [IrCl(bmim)(cod)]) komplexeket sikeresen alkalmaztam a formiátok katalitikus bontásában. Vizsgálataim arra irányultak, hogy meghatározzam a különböző katalizátorok aktivitására jellemző TOF értékeket, valamint azok hőmérsékletfüggését, a katalizátor rendszerek egyikével, az [IrCl(cod)(emim)] + 2 *mtppps*-Na rendszerrel részletesebben tanulmányozzam a formiát bontás/hidrogénkarbonát redukció katalitikus ciklust, mint alkalmas hidrogéntároló rendszert.

Méréseket végeztünk a kisebb térfogatú (kb. 40 cm³) atmoszférikus gázbürettától a nagyobb térfogatú (kb. 250 cm³ gázképződést követését lehetővé tévő) nyílt rendszeren át, a nagyobb H₂ nyomás vizsgálatára alkalmas nyomásmérővel ellátott zárt rendszerig. Kísérleteim bizonyították, hogy az [IrCl(cod)(emim)] + 2 *mtppps*-Na rendszer, T=80°C-on katalizálja nemcsak kisebb, de nagyobb mennyiségű formiát bontását és ugyanolyan körülmények között a bikarbonát redukcióját is. Nyílt rendszerben, több ciklusban Ir-ra nézve 120-szoros feleslegben adagolt formiát bontásában közel azonos konverziót sikerült elérni továbbá megállapítottuk, hogy a komplex katalitikus aktivitása 3000-szeres szubsztrátum felesleg fölött kezdett csökkenni (aminek fizikai oka - a katalizátor kisózása - is lehetett). Igazoltuk, hogy zárt rendszerben az [IrCl(cod)(emim)] + 2 *mtppps*-Na katalizátor nemcsak a formiát bontást katalizálja, hanem a hidrogénkarbonát redukcióját is. Nagynyomású, 10 mm-es zafír csőben 100 bar-on kivitelezett reakcióban 1584 h⁻¹ TOF értéket értünk el.

Összességében tehát megállapítható, hogy a [IrCl(cod)(emim)] + 2 *mtppps*-Na komplex rendkívül kedvező katalitikus tulajdonságokat mutat a formiát / hidrogénkarbonát ciklus zárt rendszerben történő megvalósításához, vagyis alkalmazásával megoldható az olcsó és biztonságos hidrogéntárolás, ami lényeges hozzájárulást jelent a „zöld energia” térnyeréséhez.

7. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik dolgozatom elkészítésében segítségemre voltak.

Köszönettel tartozom Dr. Gáspár Vilmos tanszékvezetőnek, hogy tudományos munkámat a Fizikai Kémiai Tanszéken végezhettem, valamint Dr. Joó Ferencnek, hogy kutatócsoportjának tagja lehettem.

Legfőképp köszönöm témavezetőmnek, Dr. Horváth Henriettának, hogy a munkámat nagy odafigyeléssel és szakértelemmel irányította, dolgozatom elkészítésében pedig hasznos tanácsokkal látott el.

Külön köszönet illeti Dr. Papp Gábort, aki munkám során rengeteg elméleti és gyakorlati problémán átsegített.

Köszönöm a D601/602 laboratórium valamennyi munkatársának, hallgatójának, akik ottlétem során bármilyen módon a segítségemre voltak.

Végül, de nem utolsó sorban hálával tartozom a családomnak, barátnőmnek, barátaimnak a végtelen türelmükért, segítségükért és támogatásukért.

A kutatás az OTKA (K 101372), a DE Belső Kutatási Pályázat és a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0043 számú ENVIKUT projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.



8. Irodalomjegyzék

- [1] B. C. H. Steele, A. Heinzel *Nature* **2001**, 414, 345-352.
- [2] K. Raznjevič *Hőtechnikai táblázatok*, Műszaki Könyvkiadó: Budapest, **1965**.
- [3] Dőry Zsófia, TDK dolgozat, BME Gépészmérnöki kar, Budapest, 2008.
- [4] Andreas Züttel *Materialstoday* **2003**, 6, 9, 24-33.
- [5] Louis Schlapbach & Andreas Züttel *Nature* **2001**, 414, 353-358.
- [6] <http://scifinder.cas.org>
- [7] B. Loges, A. Boddien, H. Junge, and M. Beller *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3962-3965.
- [8] A. Boddien, F. Gärtner, C. Federsel, P. Sponzolz, D. Mellmann, R. Jackstell, H. Junge, and M. Beller *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6411-6414.
- [9] C. Fellay, P.J. Dyson, and G. Laurenczy *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3966-3968.
- [10] A. Boddien, D. Mellmann, F. Gärtner, R. Jackstell, H. Junge, P.J. Dyson, G. Laurenczy, R. Ludwig, M. Beller *Science* **2011**, 333, 1733-1736.
- [11] Y. Himeda *Green Chem.* **2009**, 11, 2018-2022.
- [12] J. F. Hull, Y. Himeda, W. Wang, B. Hashguchi, R. Periana, D. J. Szalda, J. T. Muckerman and E. Fujita *Nature Chem.* **2012**, 4, 383-388.
- [13] G. Papp, J. Csorba, G. Laurenczy, and F. Joó *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10433-10435
- [14a] H. Horváth, G. Papp, F. Joó, Á. Kathó Magyar szabadalmi bejelentés, P1300539 (18.09.2013.)
- [14b] Gábor Papp, Henrietta Horváth, Mihály Purgel, Attila Baranyi, Gábor Laurenczy, Ferenc Joó; 18th Int. Symp. Homogeneous Catalysis (ISHC-18), Toulouse, Franciaország, 2012. 07. 9-13. *Book of abstracts* P085
- [15] W.A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1290-1309.
- [16] S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, A. A. Williams, *J. Chem. Soc.* **1958**, 276-288.
- [17] E. G. Kuntz, Ger. Offen. DE 2627354, 1976, Rhône-Poulenc.
- [18] Lin, Y.; Nomiya, K.; Finke; R. G. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 6040-6045.
- [19] Usón R.; Oro, L. A.; Cabeza, J. A. *Inorg Synth.* **1985**, 23, 126-130.
- [20] Joó, F.; Kovács, J.; Kathó, Á.; Bényei, A. C.; Decuir, T.; Darensbourg, D. J. *Inorg. Synth.* **1998**, 32, 1-8.
- [21] Herrmann, W. A.; Kohlpaintner, C. W. *Inorg. Synth.* **1998**, 32, 8-25.
- [22] H. Horváth, Á. Kathó, A. Udvardy, G. Papp, D. Szikszai and F. Joó *Organometallics*, **2014**, DOI: 10.1021/om5006148

[23] H.Wiener, Y. Sasson, J. Blum, *J. Mol. Catal.***1986**, 35, 277-284.

[24] Baranyi Attila, TDK dolgozat, DE Természettudományi és Technológiai Kar, Debrecen, **2012**.