

DEBRECENI EGYETEM

TERMÉSZETTUDOMÁNYI ÉS TECHNOLÓGIAI KAR
FIZIKAI KÉMIA TANSZÉK



TDK-DOLGOZAT

A $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ KOMPLEX ÁLTAL KATALIZÁLT HCOOH -
BONTÁS TANULMÁNYOZÁSA

Témavezető:
Dr. Papp Gábor Csaba
egyetemi docens

Készítette:
Czuna Alexandra
Vegyész MSc II. évfolyam

Debreceni Egyetem, TTK Fizikai kémia Tanszék
2023

Tartalom

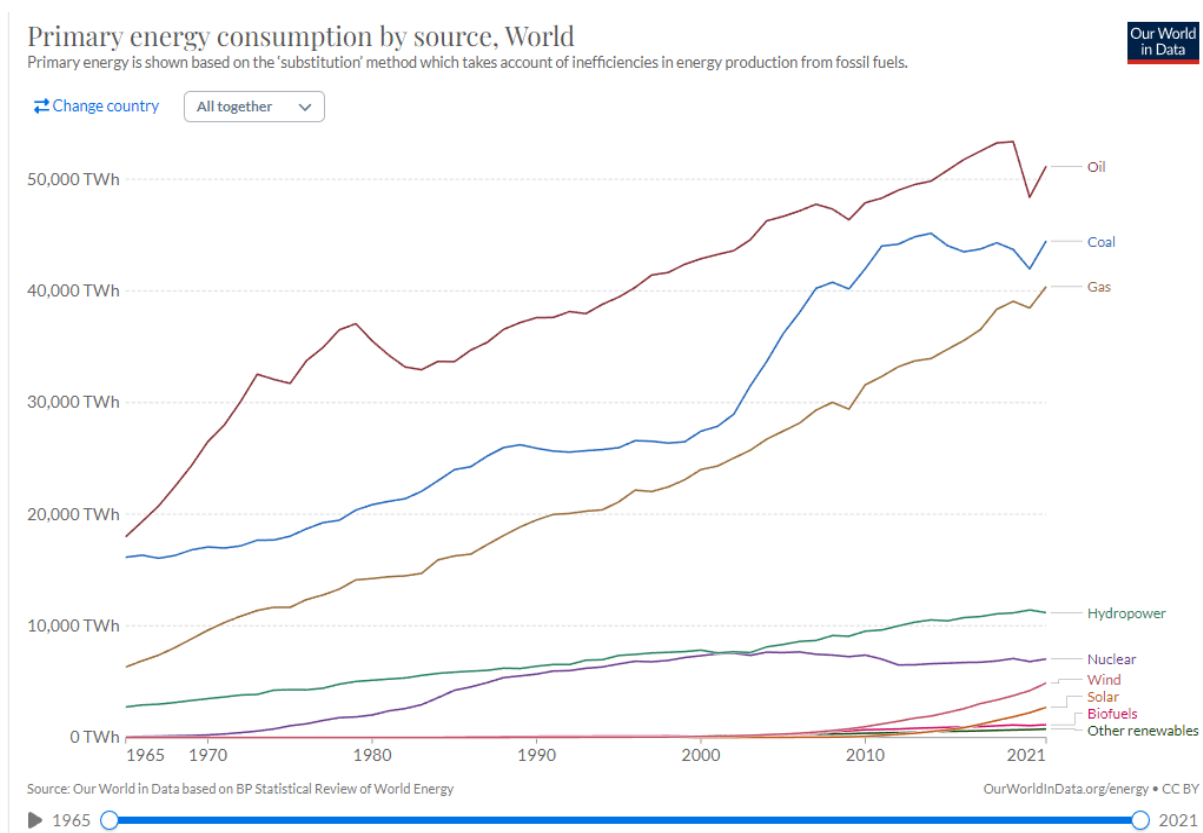
Dolgozatban használt rövidítések.....	2
1. Bevezetés.....	3
1.1. H ₂ tárolás [5,6]	4
2. Irodalmi előzmények	6
2.1 Kutatási Előzmény [21]	9
3. Célkitűzés.....	11
4. Kísérleti rész.....	12
4.1 Katalizátor előállítása	12
4.2 A kísérletek követésére alkalmazott módszer	12
4.2.1. Atmoszférikus gázbüretta	12
5. Elért eredmények és értékelésük.....	16
5.1. Hangyasav bontás atmoszférikus gázbürettában.....	16
5.1.1. A pH függés vizsgálata.....	16
5.1.2. Halogenid ionok hatása a HCOOH-bontásra	17
5.1.3. Halogenid ionok hatásának értelmezése	22
6. A halogenid ionok hatásának összehasonlítása az Ir-dihidrid alapú [21] és a Ru- alapú komplex által katalizált HCOOH-bontásban	25
7. Összefoglalás.....	26
8. Summary.....	27
9. Köszönetnyilvánítás	28
10. Irodalomjegyzék.....	29

Dolgozatban használt rövidítések

TOF	óránkénti katalitikus ciklusszám (turnover frequency) $[\text{átalakult szubsztrátum}]/[\text{katalizátor}] \cdot \text{idő} / \text{h}^{-1}$
PPh₃	trifenilfoszfin
mtppps	Monoszulfonált trifenilfoszfin nátrium sója
NMR	mágneses magrezonancia spektroszkópia
ppm	(milliomod rész) koncentráció kifejezésére használt egység
HPLC	Nagynyomású folyadékkromatográfia
TWh	Terawatt óra
IR	infravörös spektroszkópia
ESI-MS	elektrospray ionizációs tömegspektroszkópia

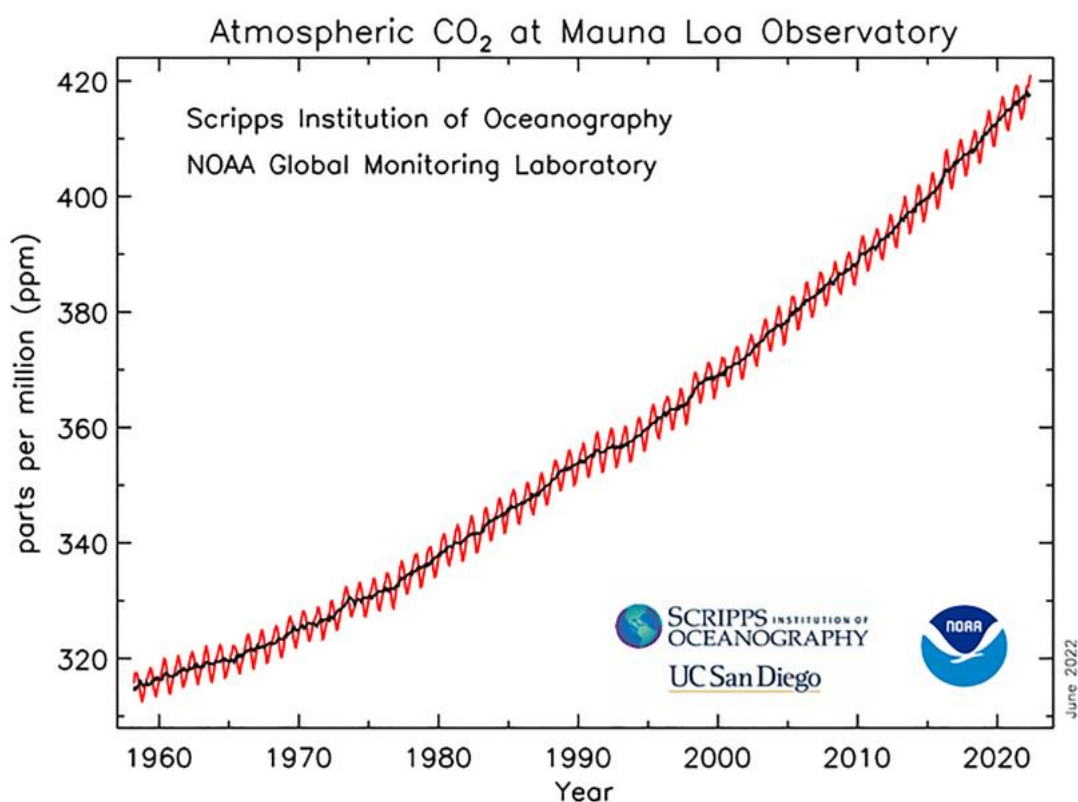
1. Bevezetés

A 21. században egyre fokozódó energiaválság problémaköre felveti azt a kérdést, hogy az elkövetkezendő évtizedekben miként fogunk energiához jutni. Az általunk felhasznált energiát főként a fosszilis energiahordozókból (kőolaj, földgáz és szén) nyerjük, melyek csak korlátozott mennyiségben állnak rendelkezésünkre. Továbbá nagymértékben hozzájárulnak a globális felmelegedéshez, mivel felhasználásuk során üvegházhatást okozó ún. antropogén gázok fejlődnek.



1. ábra: Globális energia felhasználásunk 1965-2021 között (TWh egységben kifejezve) ^[1]

Az egyik legnagyobb mennyiségben előforduló üvegházhatást okozó gáz a CO₂, melynek a légköri koncentrációja az elmúlt évtizedekben egyre csak fokozódott, olyan mértékben, hogy 2023-ra 423 ppm-re nőtt a légköri CO₂ koncentráció.



2. ábra: Légköri CO₂ koncentrációjának változása 1960-2020 között ^[2]

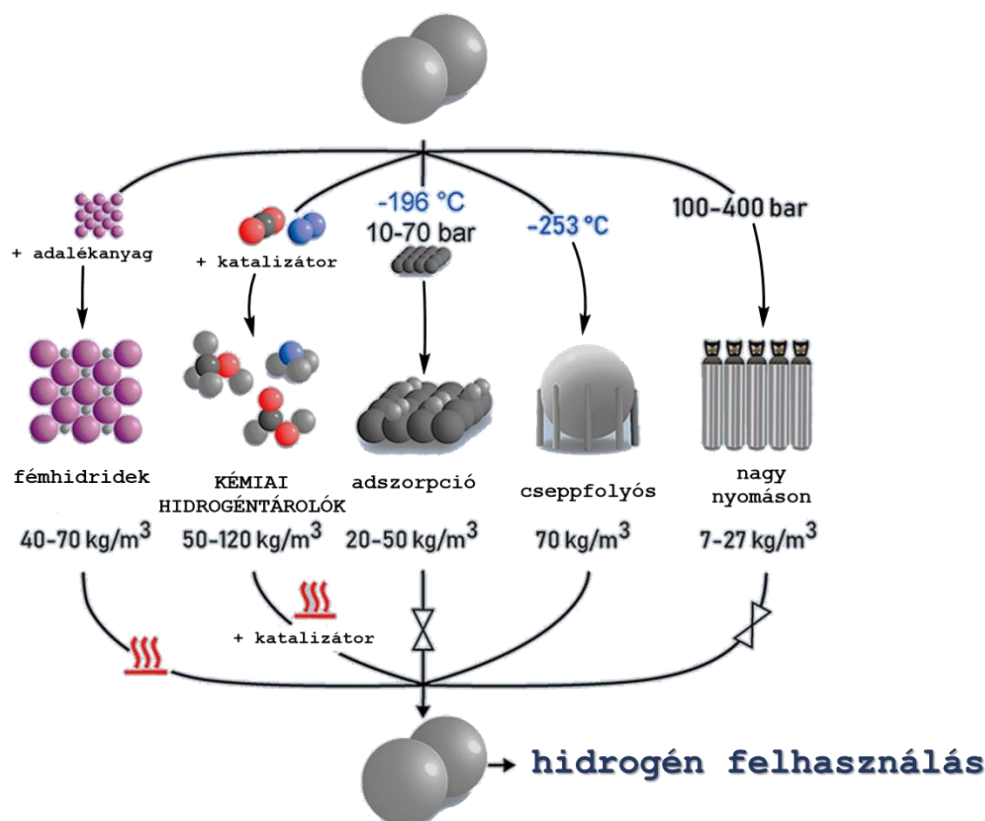
Annak érdekében, hogy csökkenteni tudjuk a szén-dioxid koncentrációját a légkörben és a jövőbeli energia felhasználásunkat biztosítani tudjuk egyre növekszik az igény az alternatív és környezetbarát energiaforrások felkutatására. Egyik ilyen potenciális energiaforrásnak bizonyult a hidrogén.

A hidrogén esetében számos kutatás alátámasztotta, hogy közlekedési rendszerekben alkalmazva robbanó motor hajtóanyagaként, elektromos energia fejlesztésre üzemanyagcellákban, illetve üzemanyagként való alkalmazása során háromszoros mennyiségű energiát tudunk nyerni belőle, mint a szénhidrogén alapú üzemanyagokból. Az előállítható energia mennyisége kb. 122 kJ/kg.^[3,4] Alkalmazhatóságának egyetlen kihívását jelenti a megfelelő módon való tárolása, amelyre számos lehetőségünk van.

1.1.H₂ tárolás ^[5,6]

A hidrogén esetében a legfontosabb, hogy megfelelő módon tároljuk annak érdekében, hogy felhasználását a lehetőleg költséghatékonyan és biztonságosan tudjuk kivitelezni.

Számos fizikai és kémiai módszert is kidolgoztak a hidrogén megfelelő tárolására. Ezek közül az egyik legjobb tárolási lehetőséget a kémiai kötésekkel kialakítva tudjuk elérni, mivel az így kialakuló rendszerekben akár évekig el tudjuk tárolni a hidrogént és legtöbbször könnyebb ezeket szállítani. Ilyen rendszereket lehet kialakítani HCOOH, formiát-sók vizes oldatai vagy pl. NH_3 segítségével. Előnyük, hogy ezek a rendszerek zártak és a bennük lejátszódó folyamatok reverzibilisek. Magát a hidrogént pedig megfelelő katalizátorok alkalmazásával tudjuk belőlük felszabadítani.



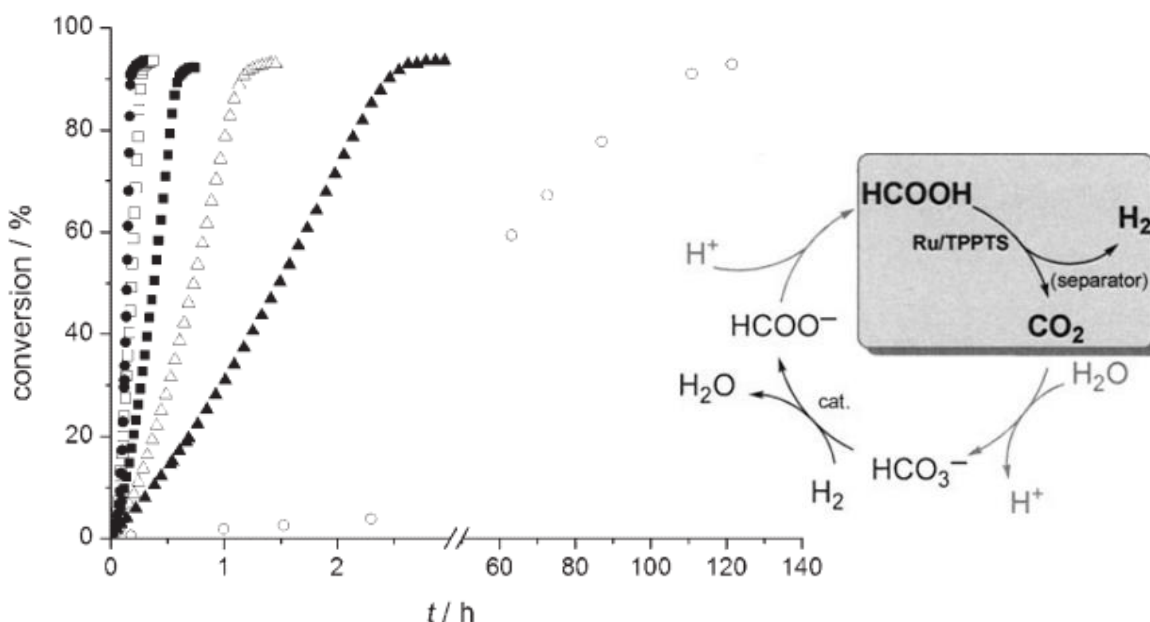
3. ábra: Hidrogén tárolás lehetőségeinek szemléltetése^[7]

Az egyik legígéretesebb hidrogéntárolásra alkalmas munkanyag a hangyasav bizonyult. Számos homogén és heterogén katalizátort fejlesztettek ki a HCOOH szelektív bontására. A folyamatban hidrogén gáz keletkezik, amelyet üzemanyagcellákban felhasználhatunk elektromos energiatermelésre. A hidrogén mellett CO_2 is keletkezik viszont megfelelő katalizátorok és körülmények között visszaredukálva HCOOH-vá alakítható, amit ezt követően ismét felhasználhatunk hidrogén fejlesztésre.

2. Irodalmi előzmények

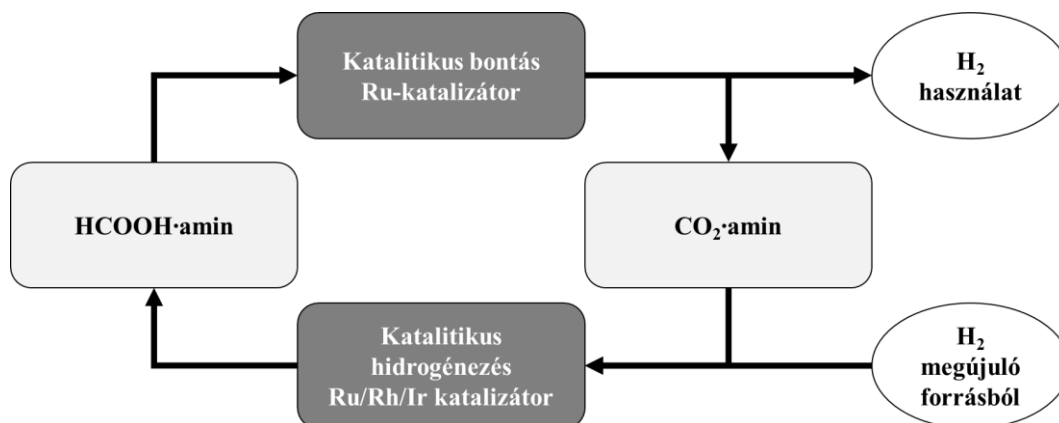
A kémiai hidrogéntárolás megvalósítására már több formában is leírásra kerültek aktív homogén katalizátorok az irodalomban, melyek főként $Ru^{[8,9]}$, $Ir^{[10,11,12]}$, Rh illetve az ezeknél olcsóbb $Fe^{[13]}$ $Ni^{[14]}$ és $Mn^{[15,16]}$ átmeneti fémek komplex vegyületei.

Az első hangyasav bontásban alkalmazható Ir , Pd , Pt átmenetifém komplexeket 1967-ben Coffey és munkatársai publikálták. Az általuk alkalmazott Ir -foszfin alapú komplexnek meghatározó szerepe volt a Ir -alapú homogén katalitikus hangyasav bontásban. ^[10] 2008-ban Laurenczy Gábor és munkatársai tanulmányozták a Ru -alapú vizes közegű hangyasav bontást, viszont az általuk alkalmazott katalizátor a formiátot nem tudta elbontani így 100% konverzió elérésében ez gátat szabott. ^[8]



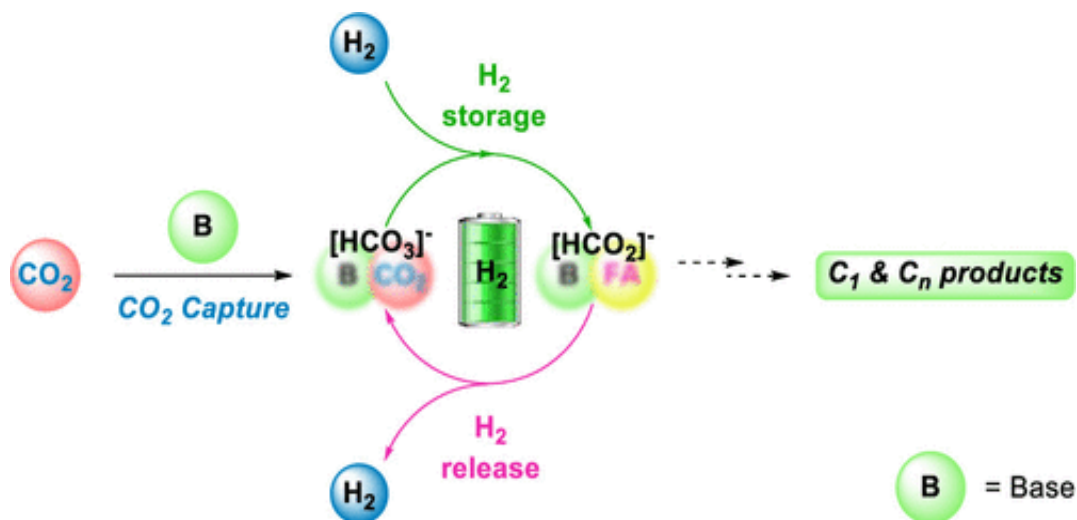
4. ábra: Laurenczy és munkatársai által vizsgált zárt rendszerű kísérlet és az általuk javasolt hidrogéntároló ciklus. 25°C (○) (125 mM Ru), 70°C (▲), 80°C (△), 90°C (■), 100°C (□), 120°C (◇) (22 mM Ru); 4M $HCOOH/HCOONa$ (9:1) ^[8]

A témával kapcsolatban Beller és munkatársai is folytattak kutatásokat, hangyasav/trietilamin 5:2 arányú elegyében vizsgálták a bontási reakciót. Az itt keletkező CO_2 -amin gázelegyet és a H_2 -t elválasztották egymástól, a H_2 -t üzemanyagcellába vezették. Ezáltal sikerült igazolniuk, hogy a hangyasav alkalmas munkaanyag a hidrogéntárolásban, azaz üzemanyagcellák hajtóanyagaként funkcionálhat, mivel állandó elektromos energiát sikerült nyerni belőle. ^[9]



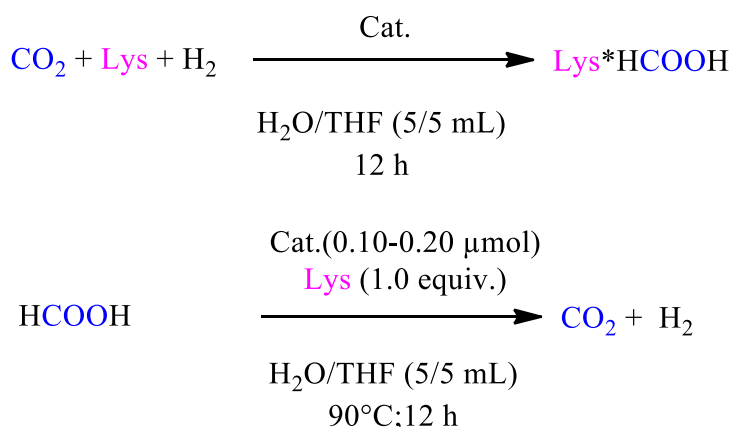
5. ábra: Beller és munkatársai által javasolt CO₂/HCOOH hidrogéntároló ciklus ^[9]

Ugyanez a kutatócsoport 2022-ben egy homogén CO₂ megkötő és tároló rendszerről számolt be. A CO₂-t megkötve majd ezt katalitikusan hidrogénezve C1 származékokat tudtak előállítani. ^[15]



6. ábra: Beller és munkatársai által javasolt homogén CO₂ megkötő és tároló rendszer ^[15]

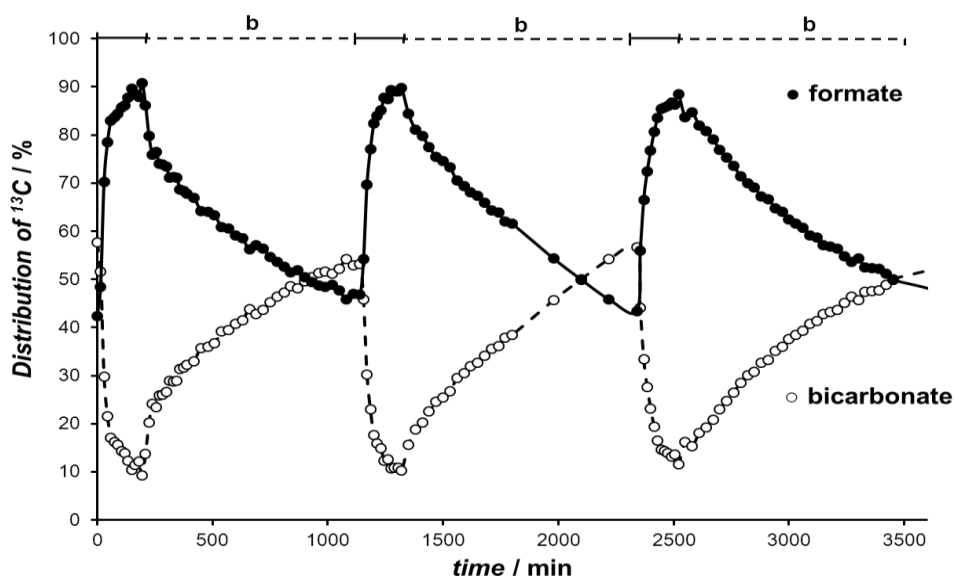
Szintén 2022-ben publikáltak lizin jelenlétében működő Mn-alapú komplex általi reverzibilis hidrogénező rendszerről. Az általuk alkalmazott komplex által katalizált hidrogénezési reakcióban elért TON= 2.000.000 volt, míg a dehidrogénezési reakcióban TON= 600.000 volt.



7. ábra: Beller és munkatársai által javasolt hidrogénezési és dehidrogénezési folyamat ^[16]

A legaktívabb vizes közegű homogénkatalitikus hangyasav bontásra alkalmas Ir-alapú katalizátort Li és munkatársai publikálták 2015-ben. Az általuk alkalmazott komplex $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(\text{2,2'-bi-1,4,5,6-tetrahidropirimidin})\text{Cl}]$, melynek a katalitikus ciklusszáma $487\ 500\ \text{h}^{-1}$ volt $90\ ^\circ\text{C}$ -on mérve. ^[17]

A DE TTK Fizikai Kémiai Tanszékén működő Homogén Katalízis Kutatócsoport is folytat kutatásokat a vizes közegű hidrogéntárolással kapcsolatban. 2011-ben a kutatócsoport elsőként mutatta be a $[{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2}_2]$ komplex katalizált vizes közegben működő reverzibilis H_2 -tároló rendszert. ^[18]



8. ábra: a HCOO^- és HCO_3^- ionok viszonya a formiát/hidrogénkarbonát ciklusban ^[18]

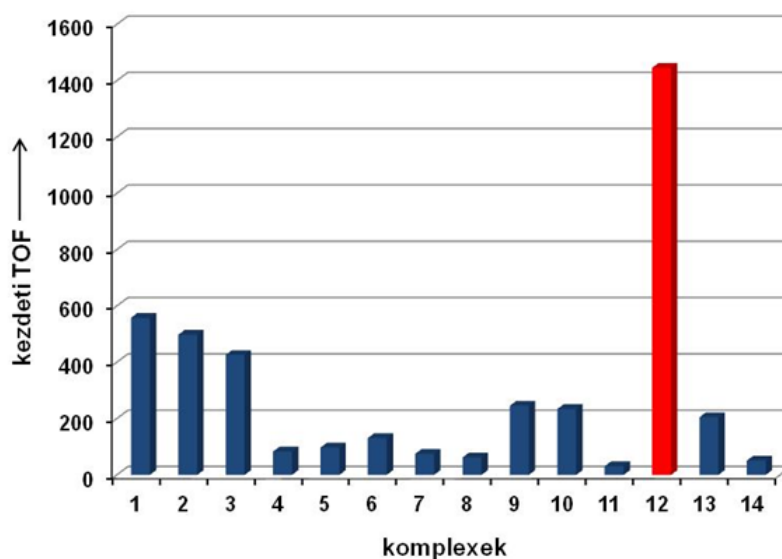
a: feltöltési szakasz: $p(\text{H}_2)=100\ \text{bar}$; **b:** kisütési szakasz: $p(\text{H}_2)=1\ \text{bar}$

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 kutatócsoport számos átmenetifém komplexet is vizsgált a formiát bontási reakcióban melyek közül az Ir-alapú komplexek rendkívül

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	$[\text{IrCl}(\text{bmim})(\text{cod})]\text{-dpppts}$



9. ábra: A vizsgált komplexek katalitikus aktivitása. ^[20]

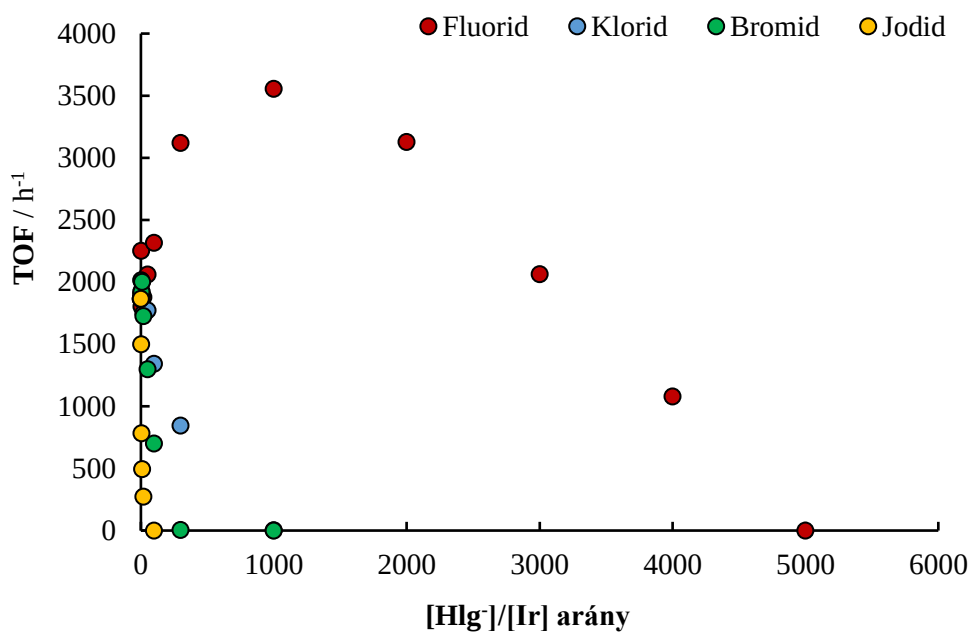
Körülmények: 2mM katalizátor, 8mM foszfin, 240 mM HCOONa , 5,5 mL deszt. víz.

Csoportjelölések: tos: tozil; dpppts: tetraszulfonált-1,3-bisz(difenilfoszfino)-propán

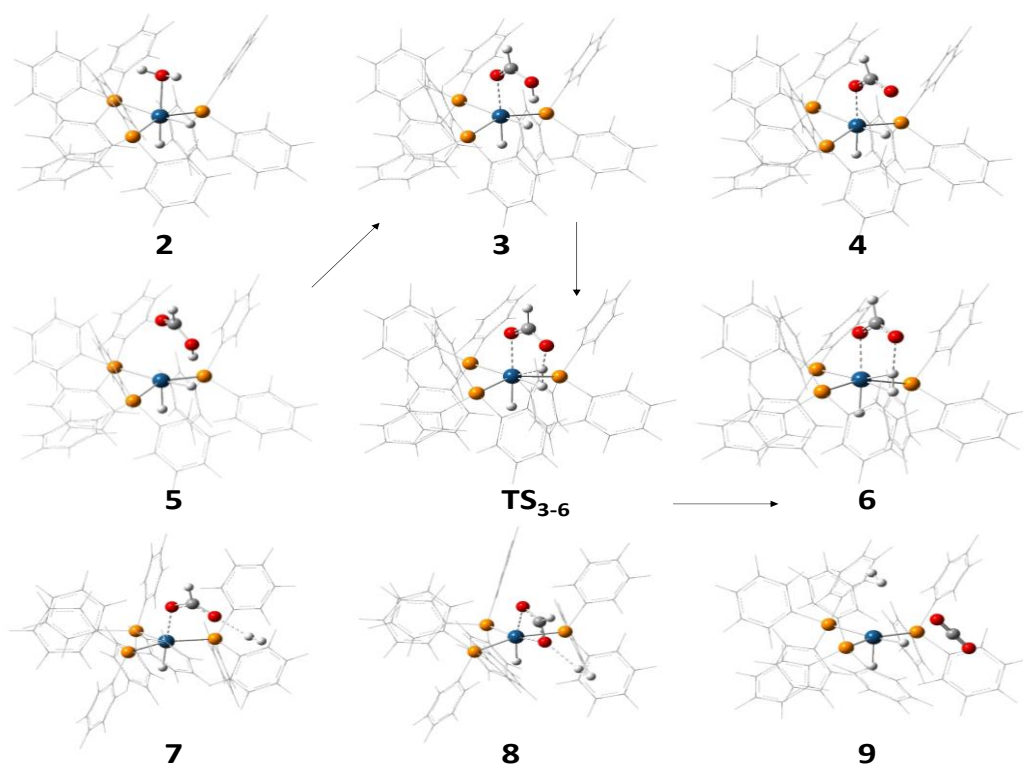
A *cisz,mer*- $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{mtppps})_3]$ átmenetifém komplex előállításáról 2016-ban számoltak be. Igazolták, hogy kiemelkedő aktivitást mutat a HCOOH -ból történő hidrogén fejlesztésben. ^[20]

2.1 Kutatási Előzmény ^[21]

Szakdolgozati kutatásaim során a halogenid ionok hatását tanulmányoztam a *cisz,mer*- $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{mtppps})_3]$ átmenetifém komplex által katalizált hangyasav bontásban különböző $[\text{Halogenid}]/[\text{Ir}]$ arányok mellett 60 °C-on. A különböző halogenid sókat a katalizátor mennyiségéhez viszonyítva $2\times$ - $5000\times$ feleslegekben alkalmaztam. Ezen kísérletek során arra a következtetésre jutottam, hogy a klorid, bromid és jodid ionok esetében halogeno-Ir-dihidridek képződnek, melyek jóval kisebb aktivitást mutatnak a hangyasav bontási reakcióban. A fluorid ionok esetében a reakcióban HF keletkezhet, ami ko-katalizátorként részt vesz a reakcióban és $1000\times$ -es feleslegben alkalmazva $2\times$ -es sebességnövelő hatást fejtett ki a reakcióra. A hidrogén-fluorid keletkezését DFT számításokkal igazoltuk.



10. ábra: Hangyasav dehidrogénezési reakció változó [halogenid ion] / [katalizátor] arány mellett 60°C-on
 $n_{Ir} = 4,9 \times 10^{-6}$ mol; $n_{HCOOH} = 3,58 \times 10^{-3}$ mol; $n_{HCOONa} = 4,9 \times 10^{-4}$ mol; $V = 5,0$ mL.

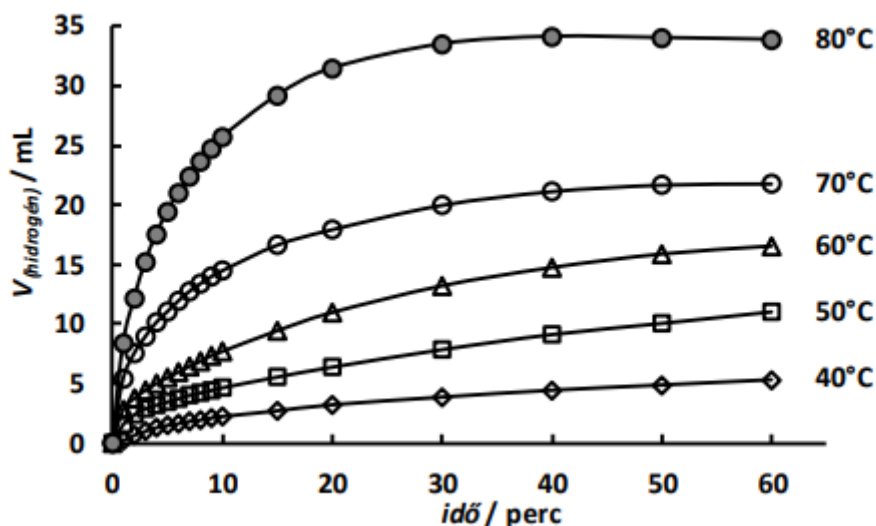


11. ábra: A cis,mer-[IrH₂Cl(mtppps)₃] komplex katalizált HCOOH-bontás DFT számításokból következő mechanizmusa

3. Célkitűzés

TDK dolgozatomat a DE TTK Fizikai Kémiai tanszéken, a Homogén Katalízis Kutatócsoport munkájába bekapcsolódva végeztem a hidrogén tárolás témakörében. Kutatásom során a $[{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2}]$ átmenetifém komplex előállítását végeztem és vizsgáltam az ezen komplex által katalizált hidrogén fejlesztés pH függését hangyasavból. Illetve tanulmányoztam a halogenid ionok hatását a $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ bontás sebességére, a Bsc szakdolgozati kutatásaim eredményeit alapul véve.

Vizsgálataim célja volt, hogy a kutatócsoport által meghatározott H_2 fejlődés sebességének és mértékének hőmérséklet függési diagramja alapján a $60\text{ }^\circ\text{C}$ -on végbemenő HCOO^- bontási reakciónak a pH függését megvizsgáljam.



12. ábra: A H_2 -fejlődés sebességének és mértékének hőmérsékletfüggése. ^[18]

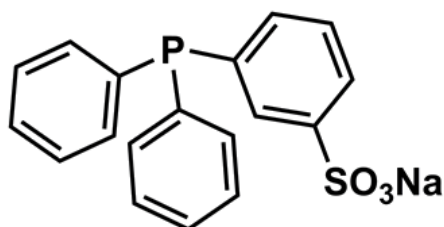
A pH függés meghatározását követően pedig vizsgáltam, hogy az egyes halogenid ionok milyen hatást gyakorolnak a bontási reakcióra.

4. Kísérleti rész

4.1 Katalizátor előállítása

A katalizátor szintéziséhez *mtppps*-es ligandumot és $RuCl_3 \times 3H_2O$ -ot használtam, melyet a Pressure Chemical Co.-tól szereztünk be. A ligandumot az 1998-ban publikált módszer alapján állítottuk elő, ahol szulfonálás során óleumot és trifenil-foszfint reagáltattunk egymással. A reakciót követően mono-szulfonált trifenil-foszfín képződött és ezt NaOH-dal való semlegesítés után szilárd formában nyertük ki. Ennek szerkezete pedig a következő ábrán látható:

mtppps:



13. ábra: Monoszulfonált trifenilfoszfin nátrium sójának szerkezete

A katalizátor előállítása során 60 mL 96%-os oxigénmentesített etanolhoz melegítés közben 6,75 mmol (2,7g) *mtppps* ligandumot adtam. A ligandum feloldódását követően 1,15 mmol (300 mg) $RuCl_3 \times 3H_2O$ -ot adtam a rendszerhez, majd reflux hőmérsékleten 2 órán keresztül kevertettem. Ez idő alatt fokozatosan képződött narancssárga csapadék formájában a termék. A refluxáltatást követően az oldatot lehűtöttem, majd a csapadékot G4-es Schlenk üvegszűrőn inert körülmények között szűrtem, hideg absz.EtOH-lal és dietil-éterrel mostam és végül vákuum alatt szárítottam. A komplex szerkezetét elemanalízissel, NMR-rel, ESI-MS és IR-rel is ellenőriztük.

4.2 A kísérletek követésére alkalmazott módszer

4.2.1. Atmoszférikus gázbüretta

A méréseimet gázvolumetriás módszer segítségével követtem, vagyis a reakció során fejlődött gáz mennyiségét mértem. Az általam használt büretta 50 cm³-es termosztálható berendezés volt.



14. ábra: Atmoszférikus gázbüretta

A számítások alapját a tökéletes gázok állapot egyenlete képezte, melynek segítségével a fejlődött gáz mennyisége meghatározható, a légköri nyomás, hőmérséklet és a jelenlévő folyadék gőznyomása ismeretében.

$$p \times V = n \times R \times T$$

Ahol:

- **V**, a térfogat (m^3)
- **n**, az anyagmennyiség (mol)
- **R**, az egyetemes gázállandó melynek értéke $8,314 \text{ J/mol}\times\text{K}$
- **T**, a termodinamikai hőmérséklet (K)
- **p**, a nyomás (Pa): Ezen nyomás a fejlődött gáz (p_g) és a víz kísérleti hőmérsékletéhez tartozó telített gőznyomásának összegeként (p_v) adható meg. (Dalton törvény értelmében)

$$p = p_v + p_g$$

A fejlődő gáz mennyiségét a nivó edény mozgásával tudjuk leolvasni, melynek során a gáztér nyomása (p) a légköri nyomással egyezik meg mivel az edény felső részén található nivóedény nyitott. A folyadék szintek kiegyenlítődése a közlekedő edények elve alapján történik, vagyis a reakciótér nyomása egyenlő lesz a külső légnyomással.

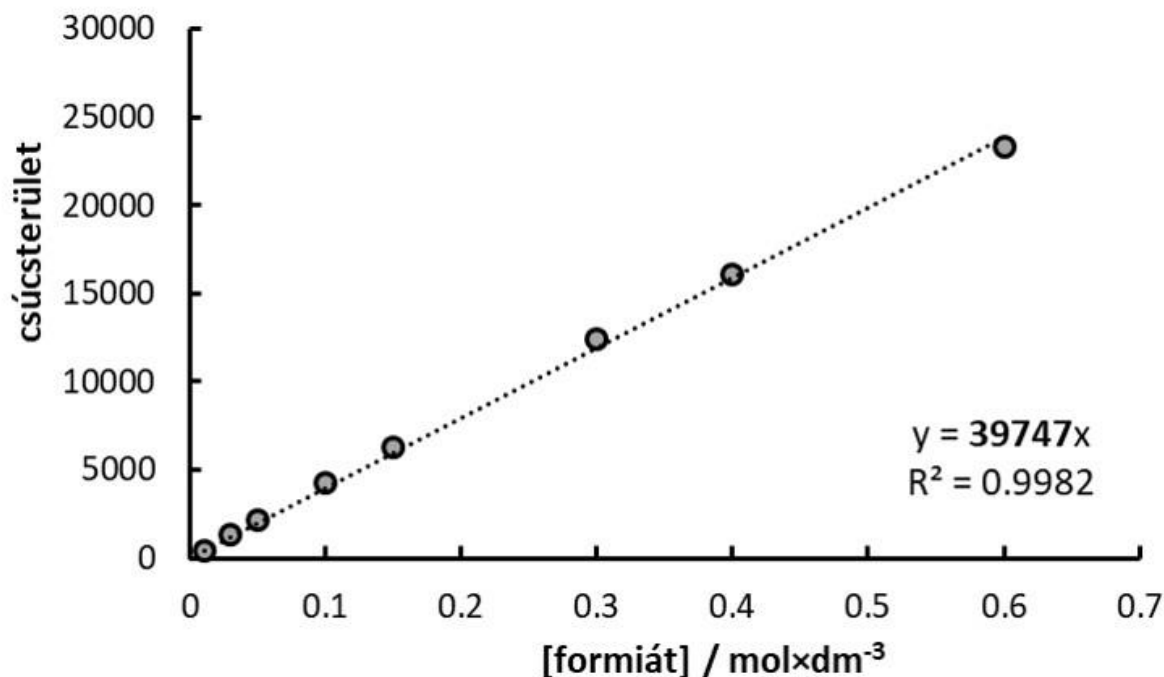
Inert atmoszféra biztosítását a rendszerhez csatolt argon palack segítségével biztosítottam. Erre azért volt szükség mert az általam használt átmenetifém-komplex rendkívül érzékeny a levegő oxigénjére vizes oldatban és ezzel érintkezve könnyen oxidálódik és csökken a katalitikus aktivitása. A reakció hőmérsékletét pedig egy külső termosztát segítségével állítottam be.

A dehidrogénezési reakció pH függésének vizsgálat során 5 mg ($5,23 \times 10^{-6} \text{ mol}$) $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ -kompleket és 2 mg ($5,00 \times 10^{-6} \text{ mol}$) mtpms ligandumot mértem ki és még szilárd állapotban belehelyeztem egy kb. $10\text{-}15 \text{ cm}^3$ -es Schlenk edénybe, melyet már az előzetesen 60°C -ra melegített vízfürdőbe helyeztem és ezután gumiszeptummal lezártam. A szilárd komponensek feloldásához oxigénmentesített vízből mértem ki $4,5 \text{ ml}$ -t és folyamatos argon áram mellett a gumiszeptumon keresztül fecskendővel beinjektáltam a rendszerbe. A reakció elegyhez a szilárd komponensek feloldódása után a gumiszeptumon keresztül az adott reakcióhoz szükséges HCOOH, HCOOH/HCOONa puffer elegyek és HCOONa $0,5 \text{ ml}$ oldatát adtam és intenzív kevertetés mellett megindult a dehidrogénezési reakció.

A halogenid ionok hatásának vizsgálata során pedig az általam használt NaF, NaCl, NaBr és NaI sókból az adott mennyiségeket szintén még szilárd állapotban adtam a rendszerhez a ligandummal és a katalizátorral együtt. A fejlődő gáz mennyiségeket az idő függvényében rögzítettem, majd a kapott eredményeket ábrázolva a kinetikai görbéket értékeltem.

A reakciók lejátszódását követően a katalitikus folyamatban elbomlott HCOOH mennyiségeket HPLC segítségével határoztam meg. A kapott kromatogramokat (maradék formiát/hangyasav koncentrációja) a kutatócsoport által meghatározott kalibrációs egyenes alapján értékeltem ki. Az egyes reakciókhoz tartozó kromatográfias csúcsokat a kiértékelő program segítségével integráltam, majd a kapott terület értékeket a

kalibrációs egyenes egyenletébe behelyettesítve (ahol a terület értékek a tengelymetszetnek vagyis az y-nak felelnek meg) meghatároztam az egyes oldatokban visszamaradó HCOOH/HCOO⁻ mennyiségét.



15. ábra HPLC-s mérésekhez felhasznált kalibrációs egyenes

A reakciók hatásfokának kiszámításához pedig a visszamaradó hangyasav mennyiségét levontam a kezdeti koncentráció értékéből, így pedig az elbomlott mennyiséget kaptam meg. Ezen érték ismeretében a hatásfokot a következő képlet alapján számítottam ki:

$$\eta = \frac{C_{HCOOH(eltömlesztett)}}{C_{HCOOH(kezdeti)}} * 100$$

A méréseim összehasonlítására, egy közös egységet az óránként vett katalitikus ciklusszám értéket (TOF) vettem alapul, melyet általában a katalitikus reakciók esetében szokás alkalmazni. Meghatározása során a reakció kezdeti konverzió-idő függvényét határozzuk meg, majd vesszük ezen függvény iránytangensét. A számításoknál az adott kezdeti sebesség mellett elérhető 100%-os konverzióhoz tartozó időtartamot (h) határozzuk meg, majd pedig a szubsztrát/katalizátor arányát osztjuk ezen időtartammal.

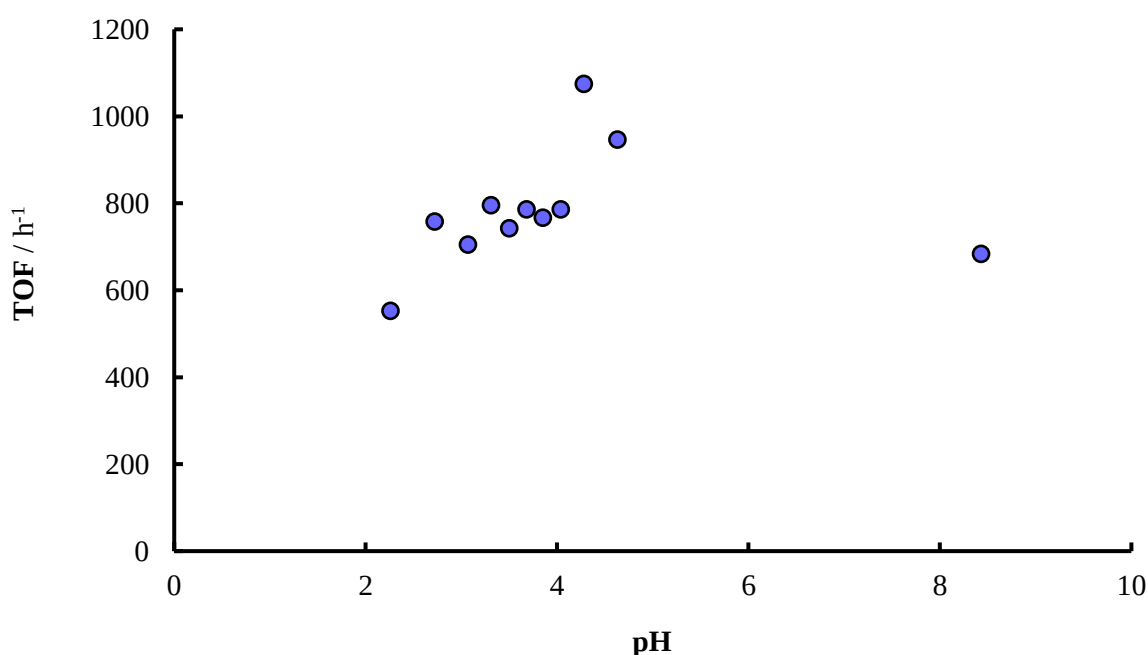
$$TOF = \frac{[átalakult\ szubsztrátum]/[katalizátor]}{Idő\ (h)}$$

5. Elért eredmények és értékelésük

5.1. Hangyasav bontás atmoszférikus gázbürettában

5.1.1. A pH függés vizsgálata

Kutatásom elsődleges célja volt, hogy 60 °C-on megvizsgáljam a $[RuCl_2(mtppps)_2]$ által katalizált HCOOH bontás pH függését. Ennek eredményeként azt tapasztaltam, hogy a maximális reakciósebesség 2:8 HCOOH/HCOO⁻ arány alkalmazása mellett érhető el, ennek értéke **1075 h⁻¹ TOF**. (16.ábra)



16. ábra: H₂fejlődés sebességének pH függése

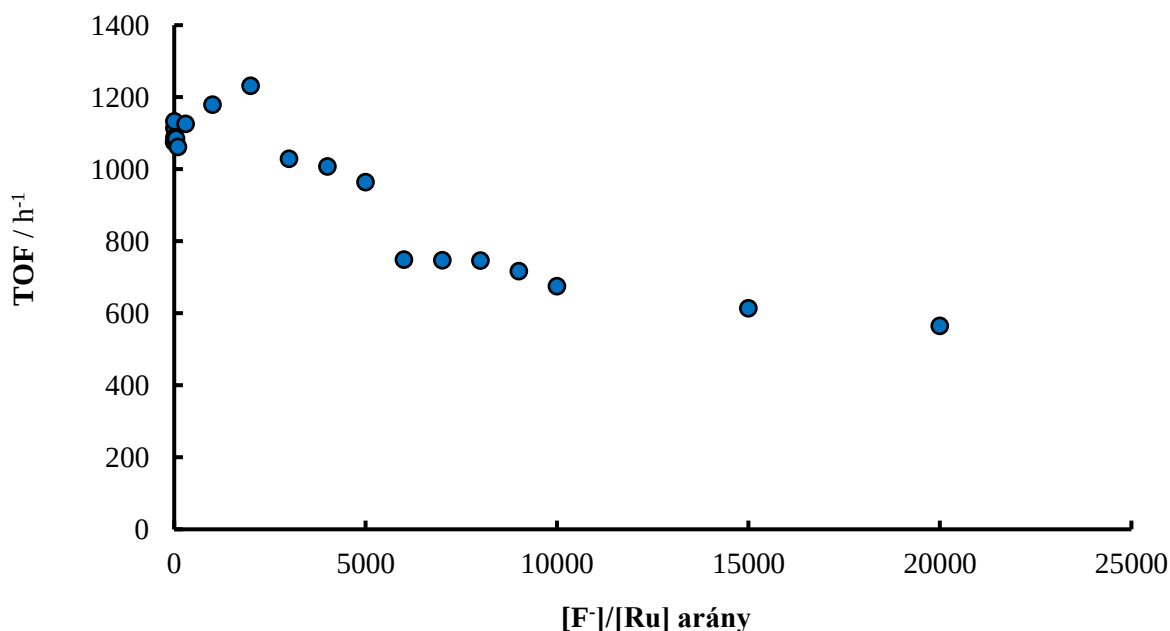
$$n_{(Ru-komplex)} = 5,23 \times 10^{-6} \text{ mol}; n_{(HCOOH+HCOONa)} = 7,51 \times 10^{-4} \text{ mol}; V = 5 \text{ mL}; T = 60^\circ \text{C}$$

A pH függés ismeretében két eltérő kezdeti pH-jú rendszerben is megvizsgáltam a halogenid ionok hatását a bontási reakcióra. Első esetben a 2:8 HCOOH/HCOO⁻ arányú rendszerben (kezdeti pH = 4,30), majd ezt követően pedig azt az esetet is megvizsgáltam amikor a rendszerben csak HCOOH van jelen (kezdeti pH = 2,30). A bontási reakció sebessége ebben az esetben **553 h⁻¹ TOF**.

5.1.2. Halogenid ionok hatása a HCOOH-bontásra

A halogenid ionok hatásának vizsgálata során NaF, NaCl, NaBr és NaI sókat alkalmaztam különböző mennyiségekben, melyet a katalizátor mennyiségéhez viszonyítottam. A Halogenid/Katalizátor arány széles tartományban mozgott, $2 \times 20000 \times$ felesleget alkalmaztam. A halogenid mennyiséget (a fluorid ionok kivételével) addig növeltem amíg a bontási reakció már nem indult meg. A fluorid ionok esetében ezt a mennyiséget nem tudtam elérni mivel még $20000 \times$ feleslegben alkalmazva is tapasztaltam H_2 fejlődést.

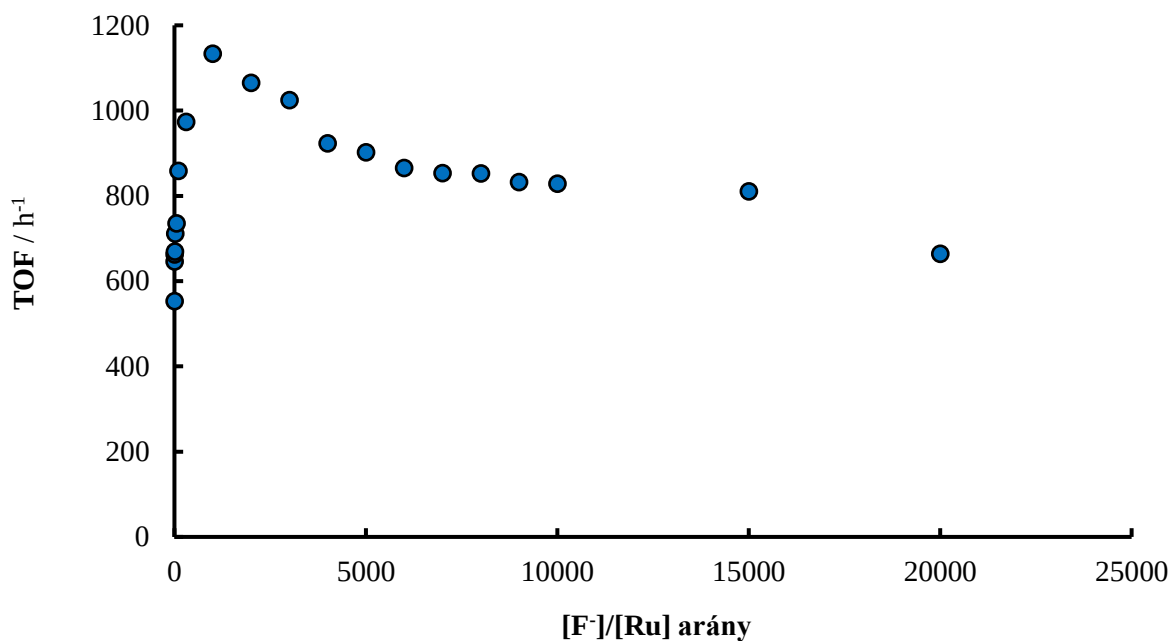
A mért adatok kiértékelését követően, arra az eredményre jutottam, hogy a fluorid ionok esetében 2:8 HCOOH/HCOO⁻ arányú rendszerben **1,14×-es** sebesség növelő hatást fejtenek ki (TOF= 1231 h⁻¹) **2000×-es** feleslegben alkalmazva. (17. ábra)



17. ábra: Fluorid ionok hatása 2:8 HCOOH/HCOO⁻ arányú rendszerben

$$n_{(Ru-komplex)} = 5,2295 \times 10^{-6} \text{ mol}; n_{(HCOOH)} = 1,5017 \times 10^{-4} \text{ mol}; n_{(HCOONa)} = 6,0067 \times 10^{-4} \text{ mol}; V = 5 \text{ mL}; T = 60^\circ \text{C}$$

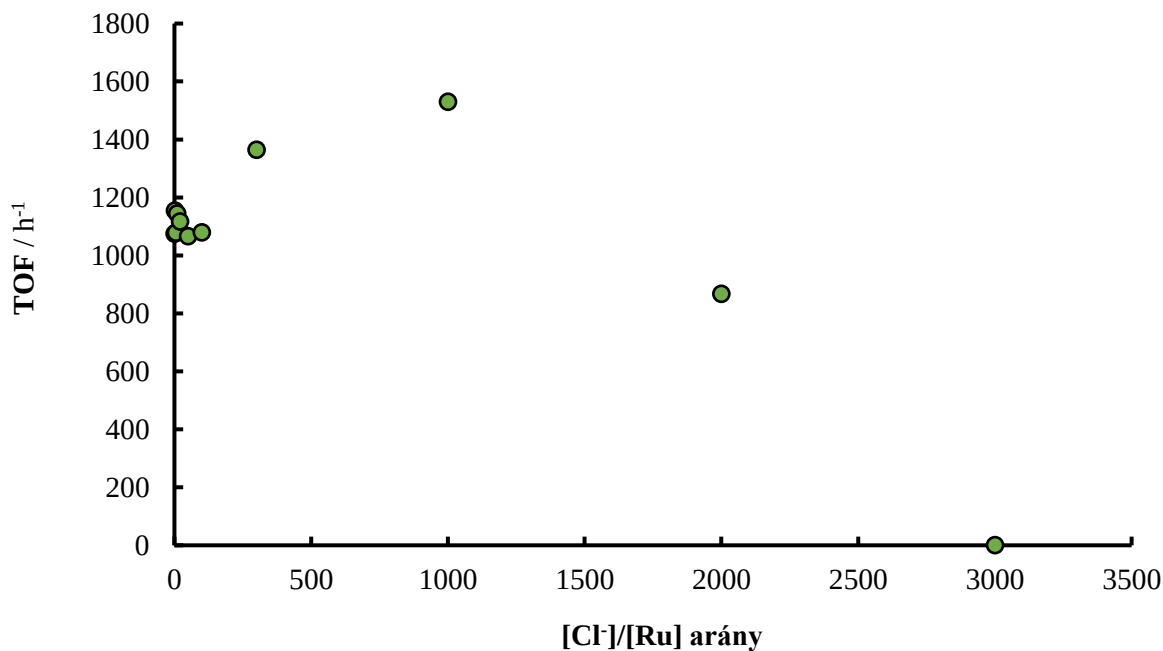
A fluorid ionok hatását megvizsgálva csak HCOOH-t tartalmazó reakció elegyben, azt tapasztaltam, hogy **1000×-es** feleslegben alkalmazva **2×-es** sebesség növelő hatást fejtenek ki (TOF= 1131 h⁻¹) a reakcióra. (18. ábra) Továbbá **1000×-20000×** felesleg tartományban alkalmazva a hangyasav teljes mennyisége elbontható volt.



18. ábra: Fluorid ionok hatása 10:0 HCOOH/HCOO⁻ arányú rendszerben

$$n_{(Ru-komplex)} = 5,2295 \times 10^{-6} \text{ mol}; n_{(HCOOH)} = 7,5084 \times 10^{-4} \text{ mol}; V = 5 \text{ mL}; T = 60^\circ \text{C}$$

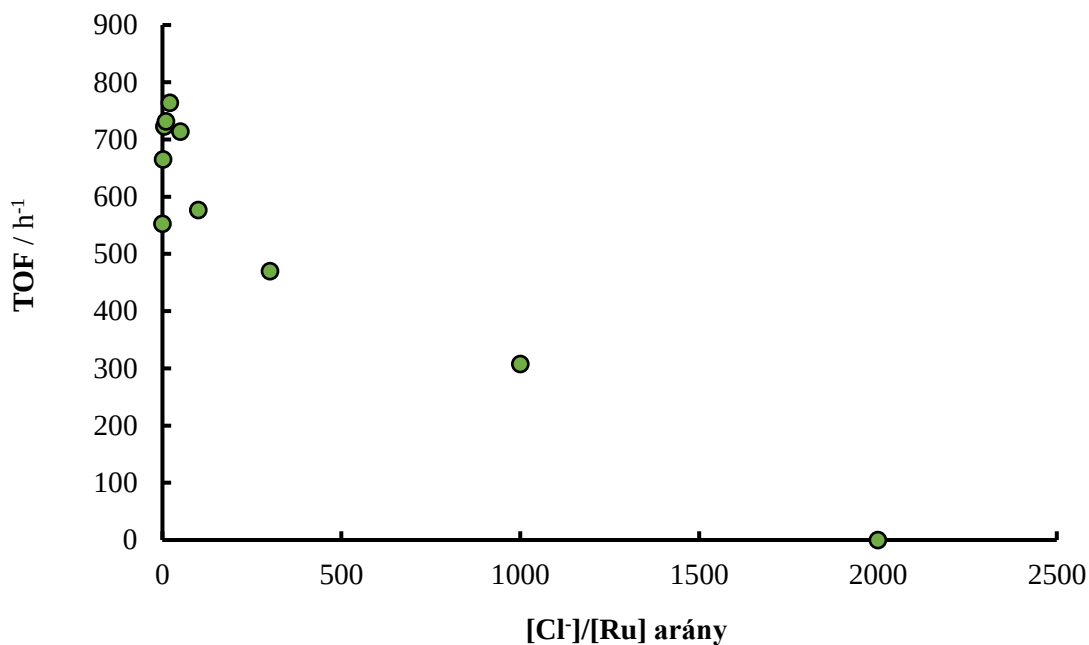
A kloridionok hatásának vizsgálata során a 2:8 HCOOH/HCOO⁻ arányú rendszerben **1000**×-es feleslegben alkalmazva **~1,5**×-es sebesség növelő hatást gyakorolnak a reakcióra (TOF= 1530 h⁻¹). (19. ábra)



19. ábra: Klorid ionok hatása 2:8 HCOOH/HCOO⁻ arányú rendszerben

$$n_{(Ru-komplex)} = 5,2295 \times 10^{-6} \text{ mol}; n_{(HCOOH)} = 1,5017 \times 10^{-4} \text{ mol}; n_{(HCOONa)} = 6,0067 \times 10^{-4} \text{ mol}; V = 5 \text{ mL}; T = 60^\circ \text{C}$$

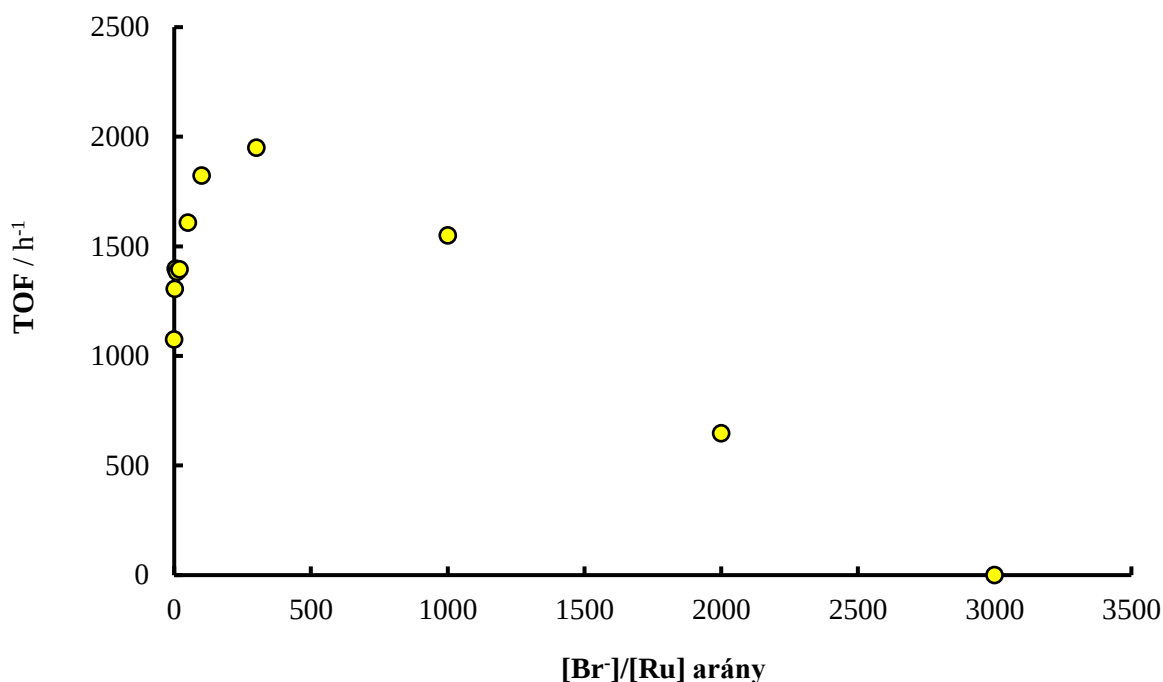
A kloridionok hatását megvizsgálva a tisztán HCOOH-t tartalmazó elegy esetében **20×-os** feleslegben alkalmazva minimális sebesség növelő hatást (**~1,4×-es**) gyakorol a bontási reakcióra (TOF= 764 h⁻¹). (20. ábra)



20. ábra: Klorid ionok hatása 10:0 HCOOH/HCOO⁻ arányú rendszerben

$$n_{(Ru-komplex)} = 5,2295 \times 10^{-6} mol; n_{(HCOOH)} = 7,5084 \times 10^{-4} mol; V = 5 mL; T = 60^\circ C$$

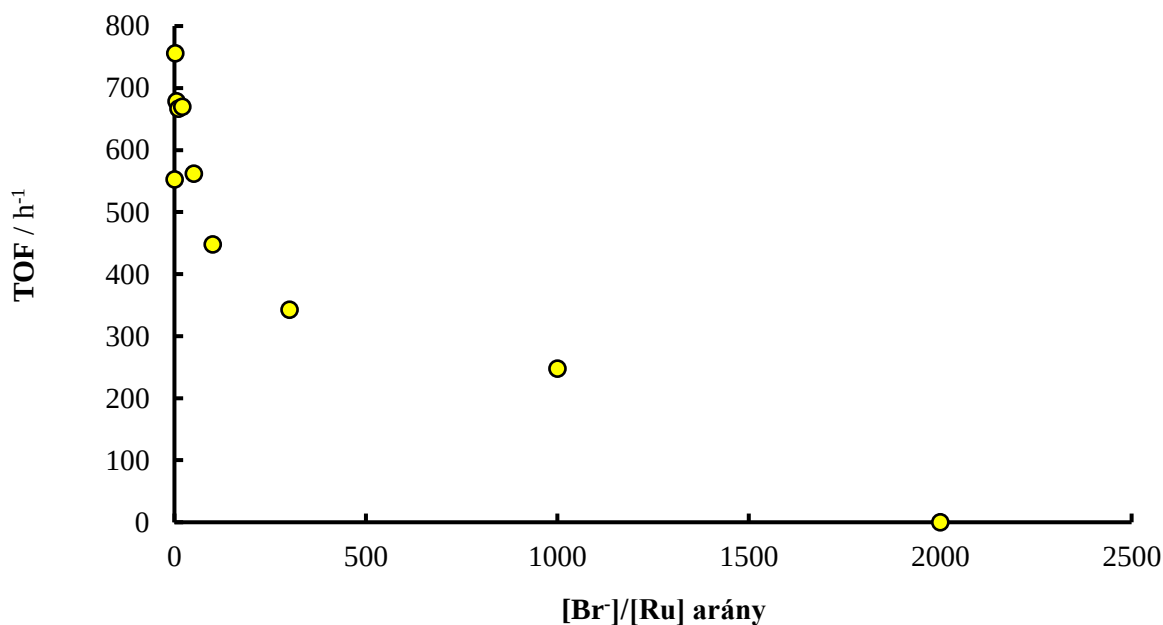
A bromid ionok hatásának vizsgálata során a 2:8 HCOOH/HCOO⁻ arányú rendszerben **300×-os** feleslegben alkalmazva **~1,8×-os** sebesség növelő hatást gyakorolnak a reakcióra (TOF= 1949 h⁻¹). (21. ábra)



21. ábra: Bromid ionok hatása 2:8 HCOOH/HCOO⁻ arányú rendszerben

$$n_{(Ru-komplex)} = 5,2295 \times 10^{-6} \text{ mol}; n_{(HCOOH)} = 1,5017 \times 10^{-4} \text{ mol}; n_{(HCOONa)} = 6,0067 \times 10^{-4} \text{ mol}; V = 5 \text{ mL}; T = 60^\circ C$$

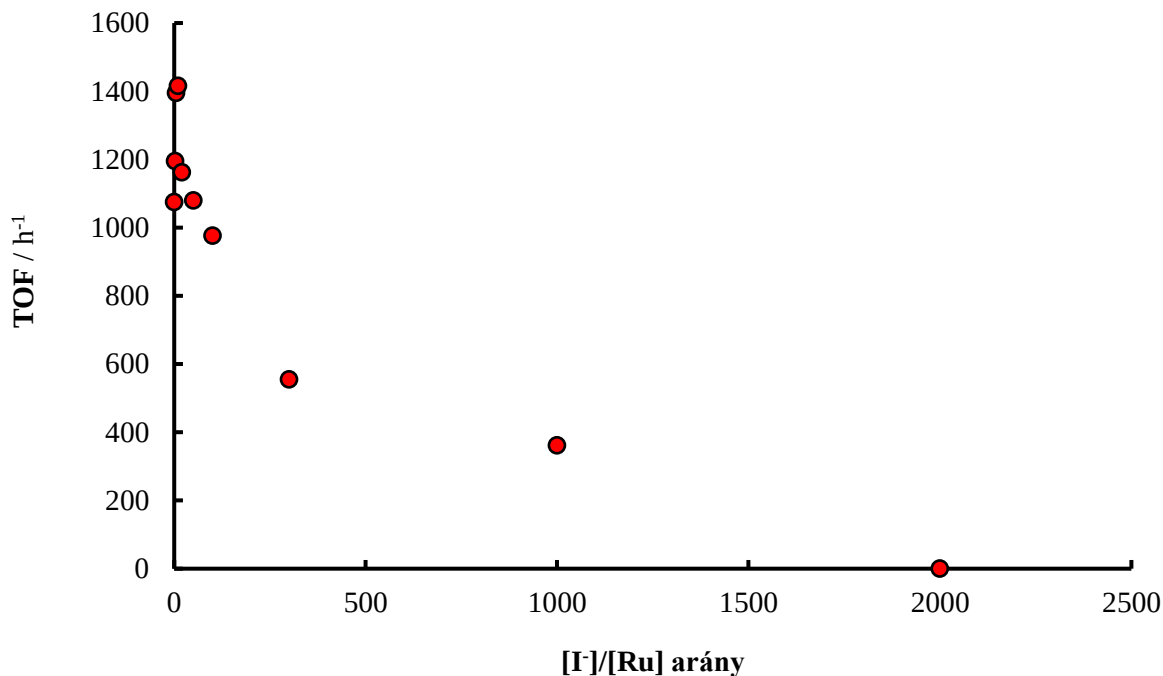
Míg a bromid ionok hatását megvizsgálva a tisztán HCOOH-t tartalmazó elegy esetében **2×-es** feleslegben alkalmazva **1,4×-es** sebesség növelő hatást gyakorolt a reakcióra (TOF= 756 h⁻¹). (22. ábra)



22. ábra: Bromid ionok hatása 10:0 HCOOH/HCOO⁻ arányú rendszerben

$$n_{(Ru-komplex)} = 5,2295 \times 10^{-6} \text{ mol}; n_{(HCOOH)} = 7,5084 \times 10^{-4} \text{ mol}; V = 5 \text{ mL}; T = 60^\circ C$$

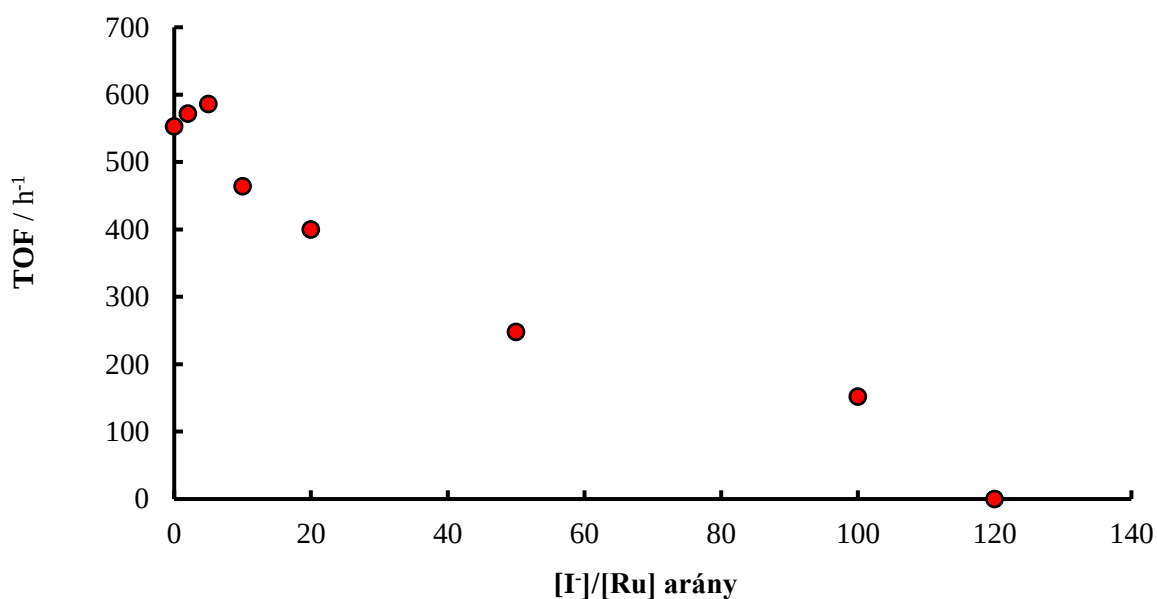
A jodid ionok hatásának vizsgálata során a 2:8 HCOOH/HCOO⁻ arányú rendszerben **10×-es** feleslegben alkalmazva **~1,3×-os** sebesség növelő hatást gyakorolnak a reakcióra (**TOF= 1416 h⁻¹**). (23. ábra)



23. ábra: Jodid ionok hatása 2:8 HCOOH/HCOO⁻ arányú rendszerben

$$n_{(Ru-komplex)} = 5,2295 \times 10^{-6} mol; n_{(HCOOH)} = 1,5017 \times 10^{-4} mol; n_{(HCOONa)} = 6,0067 \times 10^{-4} mol; V = 5 mL; T = 60^{\circ}C$$

Míg a jodid ionok hatását megvizsgálva a tisztán HCOOH-t tartalmazó elegy esetében **5×-ös** feleslegben alkalmazva **1,05×-es** sebesség növelő hatást gyakorolt a reakcióra (**TOF= 586 h⁻¹**). (24. ábra)



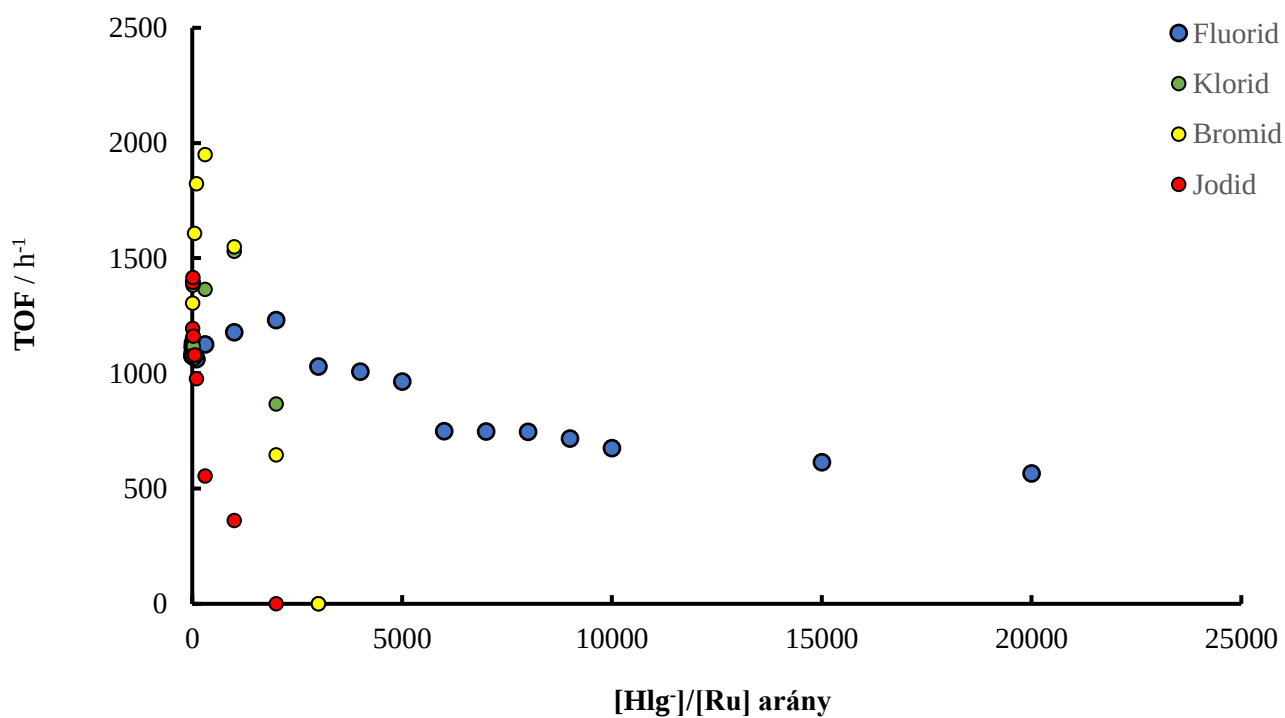
24. ábra: Jodid ionok hatása 10:0 HCOOH/HCOO⁻ arányú rendszerben

$$n_{(Ru-komplex)} = 5,2295 \times 10^{-6} mol; n_{(HCOOH)} = 7,5084 \times 10^{-4} mol; V = 5 mL; T = 60^\circ C$$

5.1.3. Halogenid ionok hatásának értelmezése

A 25. ábra és 26. ábra együtt mutatja a halogenid ionok hatását a két eltérő kezdeti pH-val rendelkező rendszerben lejátszódó bontási reakció esetében. Megállapítottam, hogy mindkét rendszerben a dehidrogénezési reakciók sebessége a halogenid ionok koncentrációjának növelésével növekszik. Az egyes halogenidek esetében mindkét rendszerben felállítható egy sorrend a sebességnövelő hatás mértékére. Ez a 4,30-as kezdeti pH-val rendelkező rendszer esetében a következő:

$$300 \times [Br^-]/[Ru] > 1000 \times [Cl^-]/[Ru] > 10 \times [I^-]/[Ru] > 2000 \times [F^-]/[Ru].$$

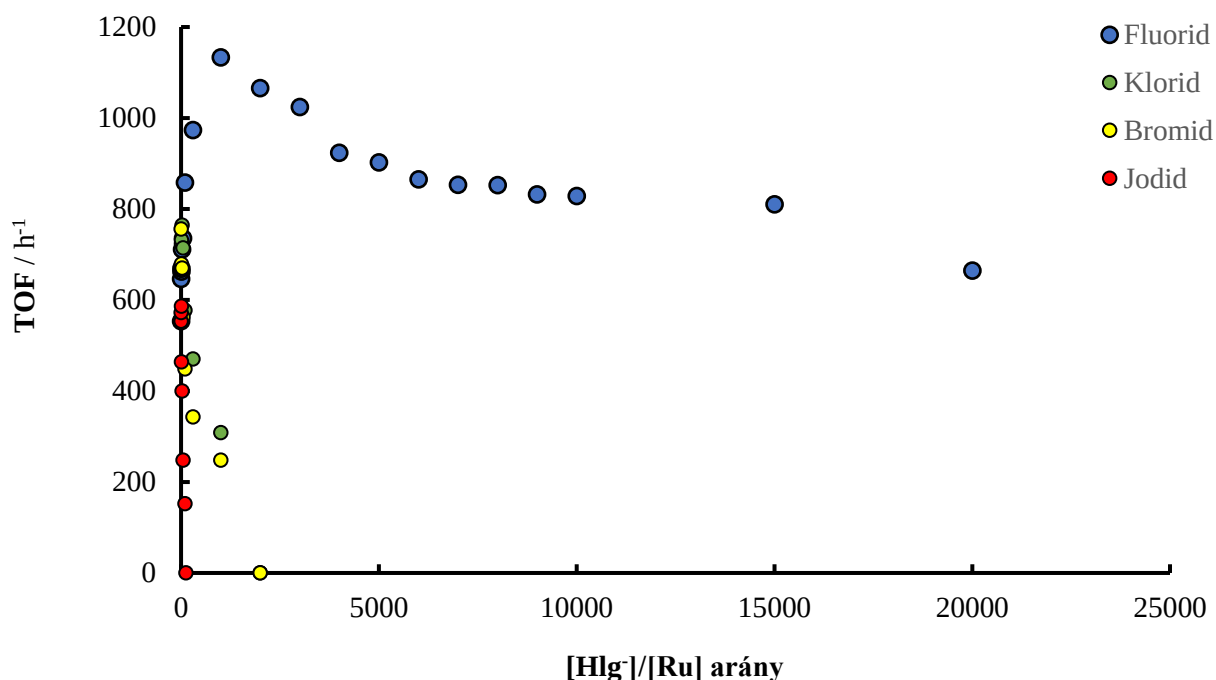


25. ábra: Halogenid ionok hatása 2:8 HCOOH/HCOO⁻ arányú rendszerben

$$n_{(Ru-komplex)} = 5,2295 \times 10^{-6} mol; n_{(HCOOH)} = 1,5017 \times 10^{-4} mol; n_{(HCOONa)} = 6,0067 \times 10^{-4} mol; V = 5 mL; T = 60^{\circ}C$$

A 2,30-as kezdeti pH-val rendelkező rendszer esetében pedig a következő sorrendet lehet felállítani:

$$1000 \times [F^-]/[Ru] > 20 \times [Cl^-]/[Ru] > 2 \times [Br^-]/[Ru] > 5 \times [I^-]/[Ru].$$



26. ábra: Halogenid ionok hatása a HCOOH -t tartalmazó rendszerben

$$n_{(\text{Ru-komplex})} = 5,2295 \times 10^{-6} \text{ mol}; n_{(\text{HCOOH})} = 7,5084 \times 10^{-4} \text{ mol}; V = 5 \text{ mL}; T = 60^\circ \text{C}$$

Ezen hatásokat azzal tudjuk magyarázni, hogy a klorid-, bromid- és jodid-ionok a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ -vel reagálnak és a keletkező halogeno-hidrid-komplexek eltérő katalitikus aktivitással rendelkeznek, viszont a fluorid ionok esetében ilyen komplex képződését nem mutattuk ki. A fluorid ionok esetében 2×-es sebesség növelő hatást, azzal lehet magyarázni, hogy a rendszerben feltehetően (hasonlóan az Ir-mtppps-komplex esetében tapasztaltakkal) HF képződik, ami ko-katalizátorként vesz részt a reakcióban ezáltal növelve a hidrogén fejlődés sebességét.

Továbbá a reakciók hatásfokát tekintve elmondható, hogy a 2:8 $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ arányú rendszerben ~50-65% konverziót értem el. Ezzel szemben a csak HCOOH -t tartalmazó reakcióelegyek esetében a fluorid ionokat 1000×-20000× feleslegben alkalmazva 100%-os konverziót értem el. A klorid-, bromid- és jodid ionok esetében pedig ~ 65-75% konverzió a maximum.

6. A halogenid ionok hatásának összehasonlítása az Ir-dihidrid alapú ^[21] és a Ru- alapú komplex által katalizált HCOOH-bontásban

A két átmenetifém komplex katalizátor esetében megvizsgálva a halogenid ionok hatását arra az eredményre jutottam, hogy jelentős eltérés van a két komplex által katalizált hangyasav dehidrogénezési reakcióban. A *cisz,mer*- $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{mtpms})_3]$ -komplex esetében a klorid, bromid és jodid ionok koncentrációjának növelésével a reakció sebességek monoton csökkennek, míg a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ -komplex esetében mindhárom feleslegben alkalmazott ion esetében elmondható, hogy a koncentráció növelésével nő a bontási reakció kezdeti sebessége. Ezen hatások azzal magyarázhatók, hogy a keletkező különböző Irídium- és Ruténium-halogenid-hidrid komplexek eltérő katalitikus aktivitással rendelkeznek ebben a reakcióban.

A fluorid ionok hatása mindkét esetben specifikus, mivel egyik esetben sem lehetett fluoro-komplex képződését kimutatni. Viszont adott koncentráció tartományban alkalmazva, illetve megfelelő kezdeti pH-értékek mellett 2×-es kezdeti sebesség növekedést értékeket értem el a két komplex esetében a halogenid ionok nélküli reakcióhoz képest. Ez értelemszerűen azt az elképzelésünket is alátámasztja, hogy a képződő hidrogénfluorid ko-katalizátorként működik mindkét esetben (hiszen a HF-képződéséhez nincs szükség a katalizátorokra) melyet DFT számításokkal is igazoltuk.

7. Összefoglalás

A hidrogén gáz megfelelő tárolási módjának majd üzemanyagként való felhasználhatóságának érdekében meg kell találnunk a legköltséghatékonyabb és legkedvezőbb tárolási módszert. Ilyen lehetőséget biztosít számunkra az, amikor kémiai kötések kialakítva tároljuk a hidrogént, mivel az ilyen típusú rendszerek éveken keresztül tárolhatók H_2 -veszteség nélkül.

A kutatásaim során két homogénkatalitikus rendszert tanulmányoztam. A *cisz,mer*- $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{mtppps})_3]$ és $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ átmeneti fém komplexek szintézisének elvégzése után, megvizsgáltam az általuk katalizált hangyasav bontást és a különböző feleslegben alkalmazott halogenid ionok hatását a gázfejlődés sebességére. A méréseim kivitelezésére atmoszférikus gázbűréttát használtam, a megfelelő hőmérséklet biztosítására pedig egy külső termosztátot.

A $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ komplex esetében megvizsgáltam a pH hatását a bontási reakcióra és ennek eredményeként azt kaptam, hogy 2:8 arányú $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ rendszerben érhető el a maximális reakciósebesség ($\text{TOF} = 1075 \text{ h}^{-1}$). Ezt követően pedig két eltérő kezdeti pH-val rendelkező rendszerben megvizsgáltam a halogenid ionok hatását 2×10^4 feleslegben alkalmazva.

Jelentős eltérést tapasztaltam a két rendszer között, a 2:8 $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ -t tartalmazó rendszerben, ahol a kezdeti oldat pH-ja 4,30 volt a legjelentősebb hatást a bromid ionok fejtették ki a bontási reakcióra $\sim 1,8 \times$ -os sebesség növelő hatást értem el $300 \times$ feleslegben alkalmazva. ($\text{TOF} = 1949 \text{ h}^{-1}$).

Ezzel szemben, amikor csak HCOOH -t tartalmazott a rendszer és az oldat kezdeti pH-ja 2,30, a fluorid ionok fejtették ki a legjelentősebb hatást a bontási reakcióra. A halogenid ion nélküli reakcióhoz képest ($\text{TOF} = 553 \text{ h}^{-1}$) $2 \times$ -es sebesség növelő hatást ($\text{TOF} = 1133 \text{ h}^{-1}$) értem el, amikor $1000 \times$ feleslegben alkalmaztam a fluorid ionokat. Továbbá $1000 \times$ - $20000 \times$ feleslegben alkalmazva a hangyasav 100%-a elbomlott. Ezt azzal lehet magyarázni, hogy feltehetően a Ru-alapú komplex esetében is HF keletkezik, amely ko-katalizátorként részt vesz a reakcióban és ezáltal növeli a reakció sebességét.

Végző konklúzióban a Ru-alapú komplex esetében gyakorlatilag az összes halogenid iont alkalmazhatnánk a hidrogén tárolás területén, mivel megfelelő körülmények között, adott koncentráció tartományban alkalmazva nő a hidrogén fejlesztés sebessége. A legkiválóbb halogenid ionnak pedig a fluorid ion mondható mindkét átmenetifém katalizátor esetében, mert adott körülmények között nem csak a sebesség növelő hatását tudjuk kihasználni, hanem azt is, hogy megfelelő körülmények mellett 100%-os konverzió érhető el vele a dehidrogénezési reakcióban.

8. Summary

To ensure that hydrogen gas can be stored properly and then used as a fuel, we need to find the most cost-effective and efficient storage method. Storing hydrogen by forming chemical bonds offers us such an option, as this type of system can be stored for years without losing activity.

In my research, I studied two homogeneous catalytic systems. After synthesizing the transition metal complexes $\text{cis,mer-}[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{mtppps})_3]$ and $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$, I analysed the formic acid dehydrogenation catalysed by them and the effect of different excess halide ions on the gas evolution rate.. To carry out my measurements, I used an atmospheric gas burette, and an external circulating thermostat to maintain the appropriate temperature at a constant value.

For the $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ complex, I tested the effect of pH on the dehydrogenation reaction and as a result, I obtained that the maximum reaction rate ($\text{TOF} = 1075 \text{ h}^{-1}$) is achieved in a 2:8 $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ system. Then, I studied the effect of halide ions in 2-20000 $\times$ excesses in two systems with different initial pH. I experienced a significant difference between the two systems, with bromide ions having the most significant effect on the dehydrogenation reaction in the 2:8 $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ containing system, where the initial pH was 4,30, with a rate enhancing effect of $\sim 1,8\times$ at 300 $\times$ excess ($\text{TOF}=1949 \text{ h}^{-1}$).

In contrast, when only HCOOH was present in the system and the initial pH was 2,30, fluoride ions had the most significant effect on the dehydrogenation reaction. Compared to the reaction without halide ions ($\text{TOF}=553 \text{ h}^{-1}$), a 2 $\times$ rate enhancing effect ($\text{TOF}=1133 \text{ h}^{-1}$) was obtained when fluoride ions were applied in 1000 $\times$ excess. Furthermore, when applied at 1000–20000 $\times$ excess, 100% of formic acid was dehydrogenated. This can be explained by the possible formation of HF in the Ru-based complex catalysed reactions, which participates as a co-catalyst in the reaction and increases the reaction rate.

As a final conclusion, for the Ru-based complex, basically all halide ions could be used for hydrogen storage, since the rate of hydrogen evolution increases under proper conditions and when applied in a specified concentration range. The fluoride ion can be the most efficient halide ion for both transition metal catalysts because under specific conditions we can take beneficial effects not only of its rate enhancing effect but also of its efficiency to achieve 100% conversion in the dehydrogenation reaction

9. Köszönetnyilvánítás

Hálás köszönettel tartozom témavezetőmnek Dr. Papp Gábor Csabának, a szakmai irányításért, az odaadó segítségért és hogy a TDK dolgozatom elkészítése során mindvégig támogatott.

Külön köszönettel tartozom Dr. Bunda Szilviának, és Molnár Dávidnak, hogy a TDK dolgozatom elkészítése során mindig a segítségemre voltak.

Köszönettel tartozom a kutatócsoport tagjainak, hogy a TDK dolgozatom elkészítése során a segítségemre voltak.

Szeretnék köszönetet mondani Dr. Tircsó Gyula tanszékvezetőnek, hogy a DE TTK Fizikai Kémiai Tanszékén végezhettem a kutatásaimat.

10. Irodalomjegyzék

1. <https://ourworldindata.org/grapher/primary-sub-energy-source>
2. <https://www.noaa.gov/news-release/carbon-dioxide-now-more-than-50-higher-than-pre-industrial-levels>
3. Kapdan IK, Kargi F. Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme Microb Technol* **2006**, 38, 569–82
4. Martin Kathi Epping, Kopasz John P, Kevin McMurphy W. Status of Fuel Cells and the Challenges Facing Fuel Cell Technology Today. *Fuel Cell Chemistry and Operation*. **2010**, 1-13
5. <http://www.matud.iif.hu/05mar/02.html>
6. Henrietta Horváth, Gábor Papp, Roland Szabolcsi, Ágnes Kathó, and Ferenc Joó Water-Soluble Iridium-NHC-Phosphine Copmplexes as Catalyst for Chemical Hyfrogren Batteries Based on Formate August 19, 2015
7. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>
8. C. Fellay, P.J. Dyson, and G. Laurenczy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 3966
9. A. Boddien, B. Loges, F. Gärtner, C. Torborg, K. Fumino, H. Junge, R. Ludwig and M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 8924;
10. R.S. Coffey, *Chem. Commun.*, **1967**, 923-924
11. Z. Wang, S-M. Lu, J. Li, J. Wang, C. Li, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 12592
12. W. H. Wang, M. Z. Ertem, S. Xu, N. Onishi, Y. Manaka, Y. Suna, H. Kambayashi, J. T. Muckerman, E. Fujita and Y. Himeda, *ACS Catal.*, **2015**, 5, 5496.
13. Ming He, Yu Zhang, Linghui Gong, Yuan Zhou, Xiufang Song, Weiping Zhu, Meimei Zhang, Zhao Zhang, Bibliometrical analysis of hydrogen storage, *Int J Hydrogen Energy* **2019**, 44, 28206-28226
14. S. Enthaler, A. Brück, A. Kammer, H. Junge, E. Irran and S. Gülak, *ChemCatChem*, **2015**, 7, 65.
15. Duo Wei, Rui Sang, Ayeshe Moazezbarabadi, Henrik Junge, and Matthias Beller *JACS Au* **2022** 2 (5), 1020-1031 DOI: 10.1021/jacsau.1c00489
16. Wei, D., Sang, R., Sponholz, P. et al. Reversible hydrogenation of carbon dioxide to formic acid using a Mn-pincer complex in the presence of lysine. *Nat Energy* **2022**, 7, 438–447.
17. Z. Wang, S-M. Lu, J. Li, J. Wang, C. Li, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 12592
18. G. Papp, J. Csorba, G. Laurenczy, and F. Joó *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10433-10435
19. Györváriné Horváth H., Papp G., Joó F., Kathó Á. **WO/2015/040440**
20. G. Papp, G. Ölveti, H. Horváth, Á. Kathó and F. Joó *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 14516-14519

21. Czuna Alexandra: Halogenid ionok hatásának tanulmányozása a *cisz,mer*- $[IrH_2Cl(mtppps)_3]$ komplex katalizált HCOOH-bontásban 2021