

DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

**Fluoros felszínű nanorészecskék és katalizátorok  
szintézise, jellemzése és alkalmazhatósági területeinek  
vizsgálata**

**Szíjjártó Csongor**

Témavezető: *Dr. Rábai József, egyetemi docens, C. Sc.*



ELTE TTK Kémia Doktori Iskola  
Szintetikus kémia, anyagtudomány, biomolekuláris kémia program

Doktori iskola vezetője: *Dr. Inzelt György, egyetemi tanár, D. Sc.*  
Doktori program vezetője: *Dr. Horváth István Tamás, egyetemi tanár, D. Sc.*

Budapest, 2008

## 1. Bevezetés, célkitűzések

A fluoros kétfázisú szintézisek során alkalmazott perfluoros közeget sokáig csak a különféle fluoros oldószerek jelentették, melyekről azonban kiderült, hogy kémiai inertségük, vagyis ebből következően hosszú bomlási idejük révén a környezetünkbe kerülve problémákat okozhatnak. Megoldást jelentene, ha ezeket ki tudnánk váltani immobilizált és/vagy hatékonyan visszanyerhető fluoros médiumokkal. Ilyen lehet például a fluoros szilika vagy a perfluorozott polimerek.<sup>1</sup> Doktori munkám célja az volt, hogy új alternatívákat találjak, melyek egyes fluoros szintézisekben és katalitikus folyamatokban használhatónak bizonyulnak.

Az egyik ilyen a fluoros felszínű fém nanorészecske lehet, melyet perfluoralkil-csoportokat tartalmazó vegyületek stabilizálnak, és melyek egyúttal a részecskék fázispreferenciáját is meghatározzák. Kétféleképpen, redukciós módszerrel illetve ligandumcserével állítottam elő ilyen arany nanorészecskéket (továbbiakban AuNR). Elsősorban kéntartalmú ligandumokkal (tiolok, tioacetátok, diszulfidok) próbáltam a stabilis monoréteget kialakítani, de nitrogéntartalmúakat (aminok, amidok) is szintetizáltam. Ez utóbbiak aranyhoz gyengébben<sup>2</sup>, de például platinához<sup>3</sup> vagy palládiumhoz<sup>4</sup> már erősebben kötődnek, mint azt több közleményben is már leírták. Saját tapasztalatom szerint sem alkotnak stabilis, hónapok után is oldatban maradó AuNR-eket ezek a nitrogéntartalmú vegyületek.

A fém nanorészecskéken kívül egy másik lehetséges fluoros közeget is vizsgáltam, ez az úgynevezett FUKM, ami egy szupersztöchiometrikus fluorografit kompozit anyag általános rövidítése. Ezt az anyagot nem mi állítottuk elő, hanem Oroszországból, Valentin N. Mitkin csoportjától kaptuk, akik már több éve kutatják ezen anyagok alkalmazhatóságát elsősorban nagykapacitású lítiumalapú akkumulátorok katódanyagaként. Az „üres” FUKM-on kívül kaptunk mangán(IV)-oxiddal „telített” változatokat is (FUKM-M és FUKM-MT, melyek melyek ~40% nanodiszpergált mangán(IV)-oxidot tartalmaznak és egymástól a mangán(IV)-oxid kristályszerkezetében különböznek). Céлом volt ezekkel a mangán(IV)-oxidos FUKM reagensekkel hatékony eljárás kidolgozása alifás, aromás vagy fluoros tiolok diszulfidokká történő oxidációjára diklórmetán, dietiléter vagy dimetilformamid közegben. Egyidejű fluorofil és hidrofób tulajdonságuknak köszönhetően várhatóan egyéb fluoros szintézisekben is eredményesen

1 (a) Studer, A., Hadida, S., Ferritto, R., Kim, S.-Y., Jeger, P., Wipf, P., Curran, D. P.; *Science*, **1997**, *275*, 823. (b) Curran, D. P., Hadida, S., Kim, S. Y., Luo, Z. Y.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 6607. (c) Linclau, B., Singh, A. K., Curran, D. P.; *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 2835. (d) Luo, Z., Williams, J., Read, R. W., Curran D. P.; *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 4261. (e) Yoshida, J., Itami, K.; ‘Tag Strategy for Separation and Recovery’, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3693-3716.

2 Zuckerman E.B., Klabunde K. J., Sorensen C. M.; *Chem. Mater.*, **1989**, *1*, 12-14.

3 Esumi K., Suzuki A., Yamahira A., Torigoe K.; *Langmuir*, **2000**, *16*, 2604-2608.

4 Chechik V., Crooks R. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 1243-1244.

alkalmazhatóak lesznek.

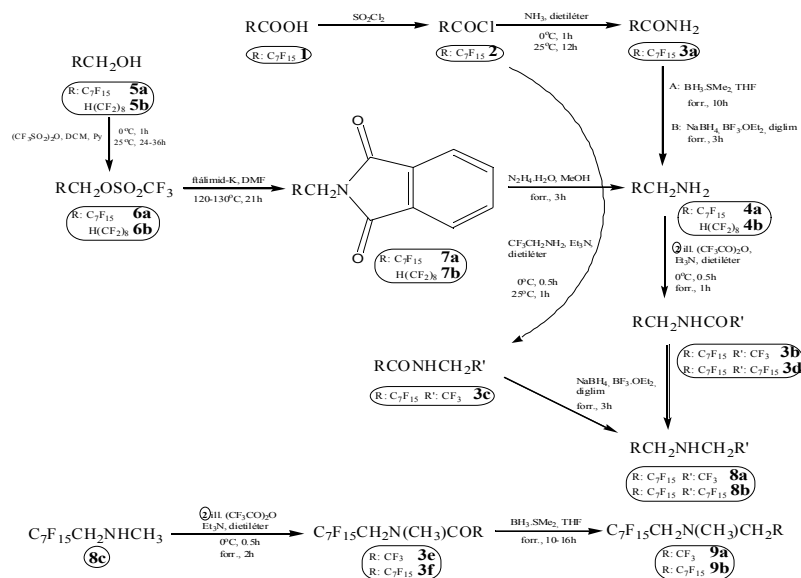
A FUKM hordozó segítségével egy újfajta, heterogén, palládiumtartalmú katalizátort is sikerült készítenem, melyet sikerrel alkalmaztam Heck-reakciókban. Az ismert klasszikus heterogén (Pd-C) és homogén (Pd(OAc)<sub>2</sub>) katalizátorokkal összehasonlítva kisebb reakcióidőt és nagyobb hozamot értem el.

## 2. Eredmények

Az eredményeim három részből állnak össze, az első az AuNR-hez szükséges kén- és nitrogéntartalmú ligandumok előállítása illetve maguknak a nanorészecskéknek a jellemzése. A második a FUKM-M és FUKM-MT, mangán(IV)-oxidot tartalmazó kompozitokkal végzett oxidációk, a harmadik pedig a FUKM-Pd heterogén katalizátor, Heck-reakciókban történt vizsgálata.

### 2.1 Arany nanorészecskék (AuNR)

A nitrogéntartalmú ligandumokat a megfelelő alkoholokból (**5a-b**), karbonsavból (**1**), illetve a korábban Dr. Kiss László által előállított perfluorheptilmetil-metilaminból (**8c**)<sup>5</sup> állítottam elő az 1. ábrán látható szubsztitúciós illetve redukciós lépések sorozatával.

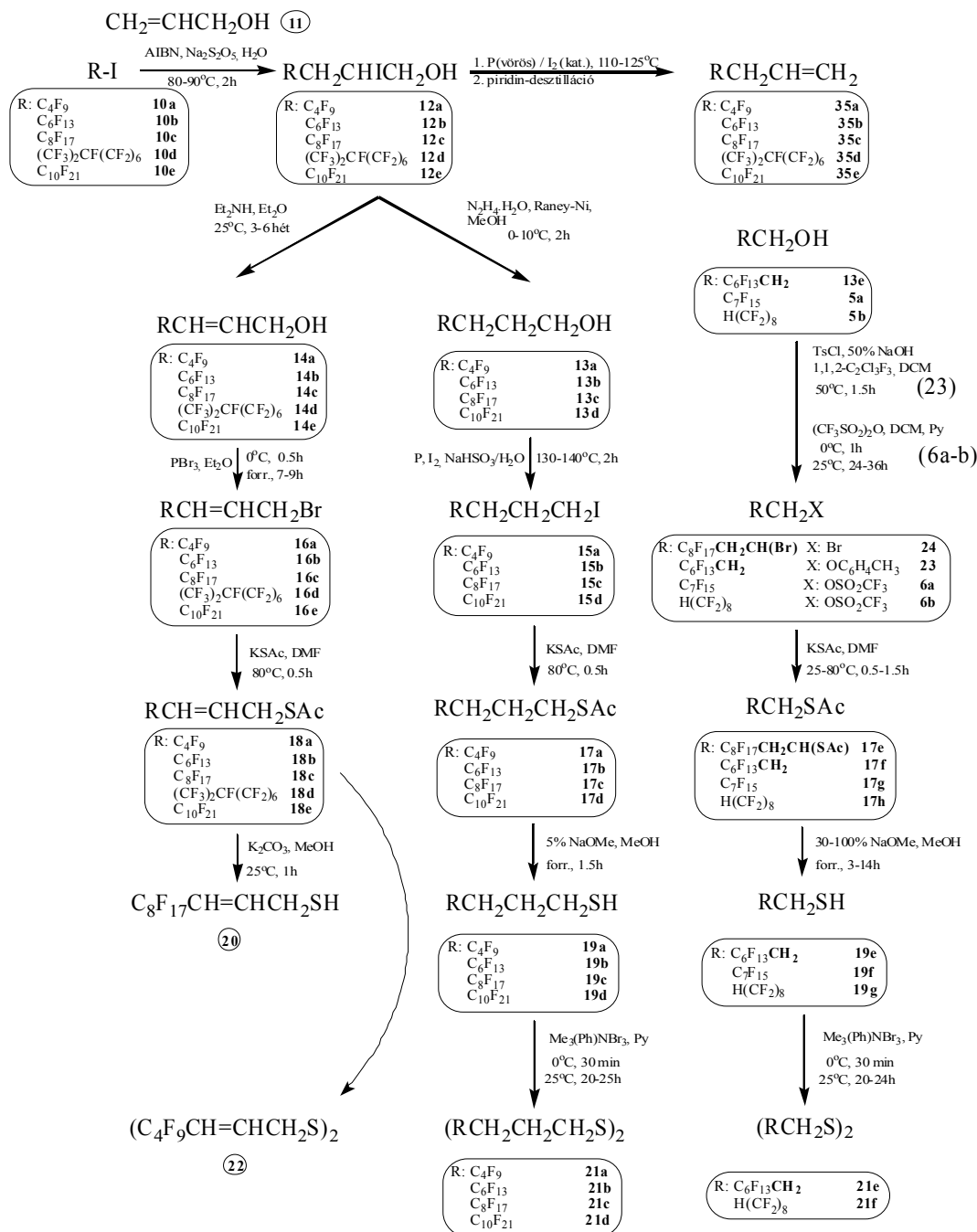


1. ábra A nitrogéntartalmú ligandumok előállítási sémája.

A kéntartalmúak előállítása a 2. ábrán látható. A 3 db  $CH_2$  csoportot tartalmazó vegyületeket

5 Kiss L. E., Kövesdi I., Rábai J.; *J. Fluorine Chem.*, **2001**, *108*, 95-110.

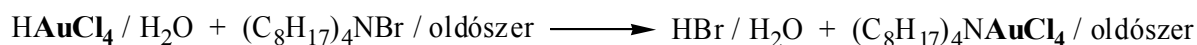
a megfelelő jodidok (**10a-e**) allil-alkoholra (**11**) történt addíciójával állítottam elő, melyekből redukcióval a propanolokat (**14a-e**), eliminációval a propenolokat (**13a-d**) illetve a propéneket (**35a-e**) kaptam meg. Ezekből, illetve az 1 és 2 db CH<sub>2</sub> csoportot tartalmazó alkoholokból (**5a-b**, **13e**) szubsztitúciós reakciókkal állítottam elő a megfelelő bromidokat (**16a-e**), jodidokat (**15a-d**), triflátokat (**6a-b**), tozilátot (**23**), majd azokból a tioacetátokat (**17a-h**, **18a-e**).



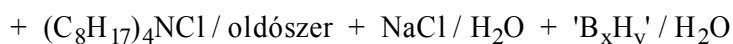
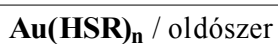
2. ábra A kéntartalmú ligandumok előállításának sémája.

Az AuNR-k előállításához a Schiffrin és Brust által 1994-ben kifejlesztett módszert alkalmaztam (3. ábra). A redukciós lépést a tetrakloro-aurát(III) ionok szerves fázisba vitele előzte

meg, amit kationcserével valósítottam meg tetraoktilammónium-bromid fázistranszfer katalizátor alkalmazásával. A redukciós lépéshez olyan oldószert választottam, amelyik mind a kvaterner-ammóium-sót, mind a stabilizáló reagenst (RSH) jól oldja. Azért a benzotrifluoridra esett a választás, mert fluoros fázisban oldódó kvaterner ammóium-só előállításakor még ismeretlen volt a szakirodalomban és csoportunkban. Figyelembe véve, hogy a redukció, vagyis a nanorészecskék képződése ugyanabban a fázisban történik, amelyben a monoréteget képző vegyület (RSH) is megtalálható (azaz jól oldódik), nem történik aggregáció és így a sárga színű fémárany kiválása elmarad. Ehelyett monoréteggel védett nanorészecskék (AuNR-k) képződnek, melyek mérete többek között a ligandum (RSH) és az aurát-ionok ((C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>4</sub>NAuCl<sub>4</sub>) kezdeti koncentrációjától függ. Az alkalmazott körülmények között toluolban 2-5 nm-es részecskék keletkeznek az eredeti cikk szerzői szerint.



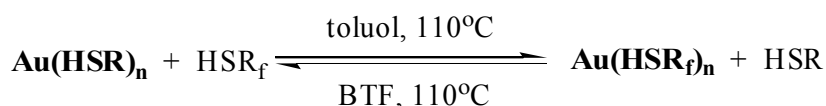
1. n RSH  
2. NaBH<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>O



(oldószert: benzotrifluorid vagy toluol)

### 3. ábra A Schiffrin-Brust módszer alkalmazása fluoros és organikus AuNR előállításra.

Az 4. ábrán a ligandumcserés reakció általános sémája látható, ahol R alkilcsoportot jelöl, R<sub>f</sub> pedig polifluoralkil-csoportot. Ez a folyamat reverzibilis, főleg mennyiségben alkalmazott szabad ligandummal történik az AuNR-ken lévő ligandumok leszorítása. A helycsere mértéke az alkalmazott oldószertől, hőmérséklettől, és ligandumfeleslegtől függ, amit többek között elemanalízissel lehet mérni. Sajnos az alkántiolát 100%-os cseréjét nehéz elérni az aranyhoz gyengébben kötődő perfluoralkántiolokkal (R<sub>f</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SH), ezért praktikusabb közvetlenül, redukcióval előállítani a kívánt ligandumot hordozó AuNR-t.



### 4. ábra Szerves-fluoros ligandumcsere arany nanorészecskén.

Az 1. táblázatban láthatók az AuNR-ek termogravimetriás (TG) és differenciál pásztázó kalorimetriás (DSC) vizsgálati eredményei.

<i>Szám</i>	<i>Képlet</i>	<i>TG (<math>T_{boml.} / ^\circ C</math>)</i>	<i>DSC (<math>h\acute{o}max / ^\circ C</math>)</i>
25a	$Au(HSC_{12}H_{25})_x$	270	222 (+38,0 J/g)
25a	$Au(HSC_{12}H_{25})_x$ – lig. csere	261	191
25b	$Au(HSCH_2CH_2CH_2R_{f8})_x$	239	229 (+20,5 J/g)
25c	$Au(AcSCH_2CH_2CH_2R_{f8})_x$	187, 231	107
25d	$Au[{}_2(SCH_2CH_2CH_2R_{f8})]_x$	230	210
25e	$Au(HSCH_2CH_2R_{f6})_x$	215	215
25f	$Au(HSCH_2R_{f7})_x$	191	191
25g	$Au(HSCH_2(CF_2)_8H)_x$	220, 258	176
25h	$Au(HSCH=CHCH_2R_{f8})_x$	212	124, 174
25i	$Au[{}_2(SCH=CHCH_2R_{f4})]_x$	174, 226, 258	-

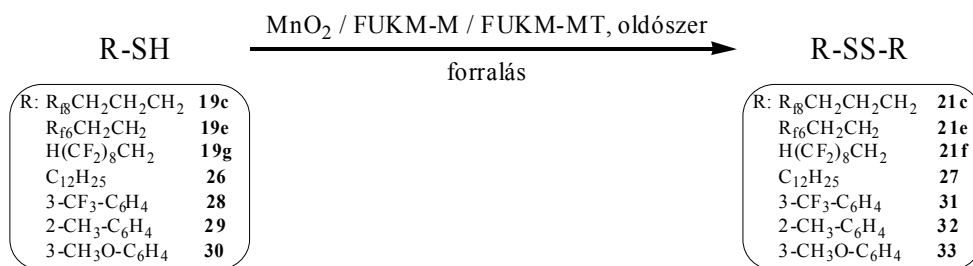
**1. táblázat** Organikus- és fluoros felszínű arany nanorészecskék termikus adatai.

Amint az látható, a legstabilisabb a dodekántiollal készült részecske. A fluoros részecskék stabilitása pedig annál kisebb, minél kevesebb távtartó metilén-csoport (-CH<sub>2</sub>-) található az -SH és az R<sub>fin</sub>- csoportok között, ui. ez a kénatomon jelentkező elektronsűrűség csökkenésével jár. A DSC mérések szerint érdekes módon nem sokkal a bomlási hőmérséklet elérése előtt hőfejlődés történik, tehát valamilyen exoterm folyamat megy végbe. Ez a folyamat nem lehet a monoréteg “megolvadása”, hiszen az már ~80-100°C körül bekövetkezik és az egy endoterm folyamat. Három mintánál (**25c,g,i**) több bomlás is megfigyelhető volt. A **25c** tioacetát ligandumot tartalmaz, valószínű, hogy az első bomlási hőmérséklet eléréseig az acetyl-csoport még megtalálható a kénatomon, majd azt elérve az bomlik, hogy a maradék olyan formában marad az aranyon, mintha tiol formában került volna rá. Ez összhangban van a **25b** és **25d** mintáknál megfigyelt bomlási hőmérséklettel is. A **25d** számú diszulfidnál hasonló bomlási hőmérsékletet tapasztaltam, mint a **25b** esetén, vagyis valószínűleg a diszulfidok S-S kötése már az aranyra kapcsolódás során felbomlik.

## 2.2 FUKM-mangán(IV)-oxid

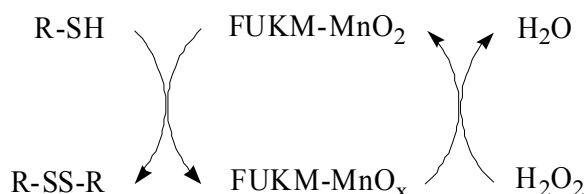
A mangán(IV)-oxidot tartalmazó FUKM kompozitok közül úgy találtam, hogy a FUKM-MT az, amelyik gyorsabban oxidálja a tiolokat, mint a referenciaként alkalmazott, aktív MnO<sub>2</sub>. Használat után könnyen regenerálni tudtam feleslegben vett 30%-os H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> segítségével úgy, hogy az ezzel készült szuszpenzióját szobahőmérsékleten egy éjszaka kevertetem. A FUKM-MT előnye számos ismert reagenssel szemben az, hogy ezt alkalmazva egy egyszerű feldolgozási lépéssel – azaz a használt reagens kiszűrését követő bepárlással – a termék jó termeléssel és nagy tisztaságban

nyerhető ki. Az alábbi sémán látható a tiolok oxidációjának általános egyenlete (5. ábra).



**5. ábra** A dialkil-diszulfidok előállítása különböző mangán(IV)-oxid alapú oxidálószerrel

Diszulfidok enyhe oxidációval, tiolokból állíthatók elő. Ilyen alkalmas, enyhe oxidálószer például az  $\text{O}_2$ ,  $\text{I}_2$ , és a  $\text{MnO}_2$ <sup>6</sup>. Egyéb szerves reakcióban alkalmazott erősebb oxidálószer (pl.  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , persavak,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{NaIO}_4$ ...) a tiolokat több lépésben szulfonsavakká oxidálják, ezért nem alkalmasak diszulfidok előállítására. A fentebb említett enyhe oxidálószerrel történő oxidációk vagy hosszú időt vesznek igénybe, vagy a terméket csak hosszú és költséges tisztítással lehet kinyerni. Az általam alkalmazott eljárás közel olyan tisztaságú terméket ad, amelyet oxigén vagy levegő segítségével kapnánk (szemben a jóddal vagy mangán(IV)-oxiddal), viszont a reakcióidő lényegesen kisebb lehet. Az általam használt FUKM-M és FUKM-MT ráadásul 30%-os  $\text{H}_2\text{O}_2$  felhasználásával regenerálható, így újabb oxidációra képes. Az oxidáció általános sémája látható a 6. ábrán.



**6. ábra** A FUKM-M/MT regenerálása hidrogén-peroxidral

Az oxidációs reakciókat dimetilformamid, dietiléter illetve diklórmetán oldószerben végeztem, a megfelelő forrásponthi hőmérsékleten (dimetilformamid esetében  $80^\circ\text{C}$ -on). A FUKM-M esetén, csak a DMF esetén alkalmazható magasabb hőmérsékleten ment végbe a reakció 3-13 óra alatt. Ugyanazon reakciókat FUKM-MT-vel, dietil-éterben vagy diklórmetánban alacsonyabb hőmérsékleten, hasonló vagy kevesebb idő alatt tudtam végrehajtani. Összehasonlításképpen a  $\text{R}_{18}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$  oxidációját elvégeztem kétféleképpen előállított mangán(IV)-dioxiddal is. Ezekkel 11-20 óra kellett a 100% konverzió eléréséhez 3-7-szeres felesleg mellett, ezzel szemben 2,2 ekvivalens FUKM-MT-vel csak 4,5 óra volt szükséges ugyanabban az oldószerben

<sup>6</sup> Attenburrow C., Chapman, E.; *J. Chem. Soc.*, **1952**, 1094.

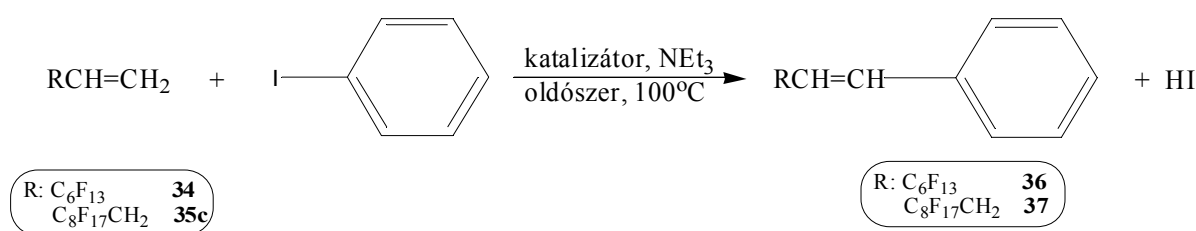
(dietiléterben, 1,1 ekvivalens FUKM-MT mellett 12 óra kellett).

## 2.3 FUKM-palládium

Heck-reakciót katalizáló új típusú, heterogén katalizátort, FUKM hordozóval sikerült előállítanom. Feltehetően ennek nagyfelületű, fluorofil régióiban az *in situ* előállított palládium nanorészecskék adszorbeálódnak, csakúgy, mint a különböző fluorofil vegyületek, így ez a hordozó előnyösen alkalmazható fluoros szubsztrátumokon lejátszódó Heck-reakciókban.

A FUKM-Pd előállítása PdCl<sub>2</sub> (1 ekv.), NaCl (1 ekv.) és NaOAc·3H<sub>2</sub>O segítségével, metanolban történt. Az oldószerként is használt metanol végezte el a redukciót is, a végén hozzáadott nátrium-acetát az oldat ionerősségét megnövelve segítette a nanorészecskék pillanatszerű kiválását.

Kétféle fluoros szubsztráttal végeztem el homogén és heterogén Heck-reakciókat azonos körülmények között. A különböző katalizátorokkal elvégzett reakciók általános sémája a 7. ábrán látható.



7. ábra Két fluoros szubsztrátum Heck-reakciója jódbenzollal.

Többféle homogén és heterogén katalizátor-rendszerrel végeztem el a kapcsolási reakciókat, melyek eredményeiből látszik, hogy a **34**-es szubsztrát (C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>CH=CH<sub>2</sub>) esetében benzotrifluoridban a 10% palládiumot tartalmazó FUKM-Pd van olyan hatékony mint a klasszikus Pd(OAc)<sub>2</sub> + PPh<sub>3</sub> katalizátor-rendszer és hatékonyabb, mint a Pd-C, a Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, vagy a Pd(OAc)<sub>2</sub>. Az említett fluoros oldószerben minden esetben kisebb reakcióidőre volt szükség, mint acetonitrilben. A másik szubsztrát esetében (**35c**; C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) a FUKM-Pd bizonyult a leghatékonyabbnak, reakcióidő és konverzió tekintetében is. Ugyanazzal az adag katalizátorral 3 ciklust is végre tudtam hajtani számottevő konverziócsökkenés nélkül. Érdekes módon ezzel a szubsztráttal a Pd(OAc)<sub>2</sub>-mal végzett reakció gyorsabb volt, ha nem adtam hozzá PPh<sub>3</sub>-t. Megkíséréltem a jódbenzolhoz hasonlóan 2-trifluorometil- illetve 3-trifluorometil-jódbenzolt is kapcsolni ehhez az olefinhez: azonos vagy hosszabb idő alatt, alacsonyabb konverzióval kaptam csak terméket. A 3,5-bisz(trifluorometil)-brómbenzolt nem sikerült az olefinekhez kapcsolnom, melynek valószínű oka, hogy a C(sp<sup>2</sup>)-Br



kötésbe nehezebben ékelődik be a palládium, ami a kapcsolás létrejöttéhez szükséges lépés.

A FUKM-Pd katalizátorból készítettem 1% és 2% palládiumot tartalmazót is, melyekkel azonban rosszabb eredményeket kaptam. Hasonló idő alatt jóval alacsonyabb, legfeljebb 37%-os konverziót értem csak el.

### 3. Összefoglalás

Új típusú fluoros arany nanorészecskéket állítottam elő, melyek stabilizálásához szükséges kénorganikus ligandumokat, ún. fluoros tioacetátokat, tiolokat és diszulfidokat többnyire irodalmi analógiák alapján szintetizáltam. Sikerült egy sor új, nitrogéntartalmú, fluoros amin típusú ligandumot is készítenem, melyeket más fémekkel, például platínával vagy palládiummal készült nanorészecskékhez lehet majd a későbbiekben felhasználni.

Az arany nanorészecskék stabilitásáról DSC és TG vizsgálatokkal győződünk meg. Megfigyelhető volt a nanorészecskék felszínén lejátszódó ligandumcsere folyamata is, melyben ha teljesen nem is, de részlegesen lecserélődtek az adott közegben kevésbé stabilis nanorészecskékhez kevésbé vonzó ligandumok. Ezek a részecskék csak a felszínüket borító ligandumokkal azonos karakterű oldószerekben oldhatók: az alkil borításúak szénhidrogénekben, míg a fluoros borításúak perfluoralkánokban. A monoréteggel stabilizált nanorészecskék akár oldatban, akár szilárd formában hosszú hónapokig, sőt évekig stabilisak.

Szupersztöchiometrikusan fluorozott grafit ( $CF_{1.33}$ ) szubfázist is tartalmazó kompozit anyagot (ún. FUKM) hordozóként használva különféle katalitikus folyamatokat vizsgáltam. Készen kapott FUKM-mangán(IV)-oxid kompozitot sikeresen alkalmaztam katalitikus /regenerálható/ rendszerben tiolok diszulfiddá történő oxidációjára. Több oxidációs ciklust is végre tudtam hajtani, hidrogén-peroxidot alkalmazva regenerálószerként. Az általam használt rendszer előnyös tulajdonsága az, hogy a hagyományos oxidálószerekkel szemben az átalakulás gyors, továbbá az, hogy az oxidálószer egy olcsó és környezetbarát anyaggal ( $H_2O_2$ ) regenerálható és újra alkalmazható.

Más összetételű, de FUKM típusú hordozóra sikeresen válaszottam le palládiumot, melyet heterogén Heck-reakciókban sikeresen alkalmaztam. Nemfluoros és fluoros szubsztrátokkal is legalább olyan jó eredményeket értem el, mint a hagyományos homogén ( $Pd(OAc)_2$ ) katalizátorokkal; az új katalizátor pedig a heterogén (Pd-C) katalizátorokkal szemben egyértelműen nagyobb konverziót biztosított rövidebb reakcióidő alatt.

## 4. Publikációs lista

### Doktori munkámhoz kapcsolódó publikációk:

1. Rábai J., Szíjjártó Cs., Ivanko P., Szabó D.; *Synthesis*, **2007**, *16*, 2581-2584.
2. Szíjjártó Cs., Ivanko P., Takács F. T., Szabó D., Rábai J.; *J. Fluorine Chem.*, **2008** (elfogadva; FLUOR-D-07-00263R1)

### Doktori munkámhoz nem kapcsolódó publikációk:

1. Rábai J., Bálint A.-M., Szíjjártó Cs., Szabó D.; *QSAR and Combinatorial Science*, **2006**, *25*, 8, 761-765.
2. Boswell P. G., Szíjjártó Cs., Jurisch M., Gladysz J. A., Rábai J., Bühlmann P.; *Analytical Chemistry*, **2008** (beküldve)

### Doktori munkámhoz kapcsolódó poszterek:

1. Synthesis of fluorophilic thiols and disulfides: an entry to fluorous gold nanoclusters. Szíjjártó Cs., Rábai J.; *14<sup>th</sup> European Symposium on Fluorine Chemistry*, **2004.07.11-16.**, Poznań, Lengyelország
2. Synthesis of fluorophilic thiols and disulfides: an entry to fluorous gold nanoclusters. Szíjjártó Cs., Rábai J.; *2<sup>nd</sup> Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience (SIWAN)*, **2004.09.30-10.02.**, Szeged
3. „FUKM” supported manganese(IV) oxide and phenyltrimethylammonium tribromide for the novel and effective syntheses of organic disulfides. Rábai J., Szíjjártó Cs., Mitkin V. N., Levchenko L. M., Galizky A. A.; *17<sup>th</sup> International Symposium on Fluorine Chemistry*, **2005.07.24-29.**, Shanghai, Kína