

Joó Ferenc

Víz. A klasszikus alternatív oldószer.¹

A cím arra utal, hogy a víz az alternatív oldószerek klasszikus képviselője – és ez így is van. Az alternatív oldószerek meghatározásához tekintsük át először az oldószer, azt megelőzően pedig az oldat fogalmát. Oldatról beszélünk egy olyan, két vagy több komponensből álló rendszer esetén, melyben a komponensek molekulárisan eloszlának egymásban s a komponensek egyike a többihez képest (rendszerint nagy) feleslegben van. Ezt a komponenst, amely tehát az oldat többi alkotórészét (oldott anyagot vagy anyagokat) feloldja, oldószernek nevezzük. Példaként említhetjük a fiziológiás sóoldatot (0,9% nátrium klorid oldata vízben), vagy a jódtinktúrát (4,8–5,2% jód és 3,7–4,3% kálium-jodid oldata 90%-os etanolban, azaz az oldószer itt egy etanol-víz elegy). Kémiai jellegüket tekintve az oldószerek lehetnek szervetlen anyagok (víz, cseppfolyós ammónia) vagy szerves vegyületek (alkoholok, aceton, benzol, dietiléter, kloroform stb.). A legősibb oldószer kétségtelenül a víz, melyben mindazon kémia reakciók lejátszódtak, melyek a mai formában ismert élet kialakulásához is elvezettek.

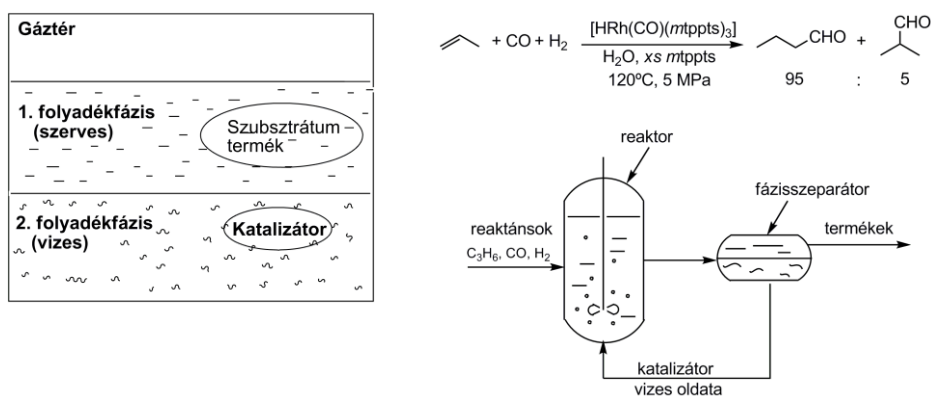
A kémiai szintézisek legnagyobb részét oldatfázisban hajtják végre, hiszen az egymással reagáló anyagfeleségek molekuláris eloszlása egymásban jócskán megnöveli a reakciók sebességét ahhoz képest, mintha ugyanezek az anyagfeleségek két külön fázisban (pl. egyikük oldva, másikuk szilárd állapotban) lennének jelen a reakcióelegyben. Különösen kedvező eset, ha a termék a használt oldószerben nem oldódik és reakció közben szilárd formában kiválik a reagáló anyagok oldatából, ami nagyban megkönnyíti tiszta állapotban történő kinyerését.

A katalízis rendkívül fontos jelenség, amivel egyaránt találkozunk biológiai, élettani folyamatokban (enzimkatalízis), ipari vagy laboratóriumi eljárásokban (homogén, ill. heterogén katalízis). Ilyenkor egy oldott vagy szilárd anyag megnöveli egy reakció sebességét miközben látszólag (de csak látszólag!) nem vesz részt abban, azaz a folyamat végén visszanyerhető. Oldatokban végbemenő reakciók esetén a reakcióelegyben oldható katalizátort homogén, míg az abban oldhatatlan (rendszerint szilárd) katalizátort heterogén katalizátornak nevezzük. (Iparilag rendkívül fontosak a heterogénkatalitikus gázreakciók is, mint például az ammónia szintézise, ezek azonban kívül esnek mostani tárgykörünkön.) A

¹ Elhangzott a DAB 2016. évi díjkiosztó közgyűlésén.

heterogén katalizátorok használatának előnye, hogy azokat könnyű eltávolítani a termék mellől (pl. szűréssel). Ugyanakkor oldható katalizátorokkal a reakciók részletei általában sokkal finomabban szabályozhatók, különleges tulajdonságú anyagok előállítását is lehetővé teszik. Ennek azonban ára van (a szó szoros értelmében), mert a legkiválóbb oldható katalizátorok gyakran platinafém-alapú fémkomplexek, mi több az is előfordul, hogy a vegyület katalitikus tulajdonságait megszabó, a ródium, irídium vagy platina fémiont körbevevő ún. ligandumok drágábbak, mint maguk a fémek. Ezért az oldható katalizátorok visszanyerése sok esetben parancsoló szükségszerűség.

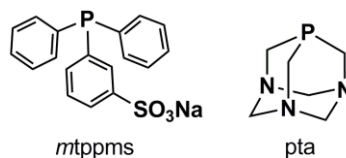
Az előzőekben vázolt probléma egyik lehetséges megoldása az ún. két fázisú reakcióelegyek alkalmazása (Joó, 2001). A két oldószer úgy kell megválasztani, hogy egymással ne elegyedjenek, s az egyik csak a katalizátort, a másik pedig csak a reagáló anyagokat és a terméket oldja (1. ábra). A reakció végén az egyik fázis a terméket (és az esetleg el nem reagált kiindulási anyagokat) tartalmazza, a másik pedig csak a katalizátort, ami a fázisok elválasztása után visszanyerhető és újra felhasználható. Ennek az elvnek sikeres megvalósítását példázza a Rhône-Poulenc–Ruhrchemie eljárás (2. ábra), a propén ipari méretekben megvalósított hidroformilezése, melynek révén propánaldehyd, a műanyagipar egy fontos anyaga nyerhető. A folyamatban az egyik fázis víz, amiben a katalizátort, egy sokszorososan negatív töltésű ródium(I) komplexet oldják. A másik fázis pedig maga a képződő propánaldehyd, amiben – erősen ionos jellege miatt – a katalizátor nem oldódik. Az eljárás méreteit jellemzi, hogy 2001-ben évi 900 000 tonna terméket állítottak így elő (frissebb adatot nem ismerek). Ebben az eljárásban tehát ún. **vizes-szerves kétfázisú katalízis** valósul meg.



1-2. ábra: Vizes-szerves két fázisú katalízis megvalósításának elvi vázlata.

Propén ipari hidroformilezése kétfázisú rendszerben vízoldható ródium-komplex katalizátorral (Rhône Poulenc–Ruhrchemie eljárás).

A víz alkalmazása oldószerként olyan folyamatokban, melyekben a Rhône-Poulenc–Ruhrchemie eljáráshoz hasonlóan fémorganikus katalizátorokat használnak nem teljesen magától értetődő. A fémorganikus vegyületek többsége ugyanis olyan fém–szén kötésű vegyület, melyek a protontartalmú vizes közegben nem stabilisak. Ezért a fémorganikus katalizátorok számára a víz kétségtelesen egy alternatív oldószer, hiszen alkalmazásukhoz legtöbbször szerves oldószerek jönnek számba. Az 1970-es években Beck Mihály kezdeményezésére indult kutatásaink viszont kimutatták, hogy megfelelő ligandumokkal képzett fémkomplexek vizes oldatokban is stabilisak, mi több, katalitikusan aktívak (Joó, 1973). Ezek a vizsgálatok elvezettek a vizes közegű fémorganikus katalízis széles körű elterjedéséhez. Saját kutatásainkban leggyakrabban az egyszerűen szulfonált trifenilfoszfint (mtpms) használtuk, de gyakran alkalmaztuk a nemionos foszfatriazaadamantán (pta) komplexeit is (3. ábra).



3. ábra: Gyakran alkalmazott ligandumok vízoldható fémkomplex katalizátorok előállítására.

A vizes közegű fémorganikus katalízis és a vizes-szerves kétfázisú katalízis sikere nyomán jelentős figyelem irányult más alternatív oldószerek alkalmazására is (Adams, 2004). Elsőként említjük ezek közül az ún. szuperkritikus folyadékokat (vagy szuperkritikus fluidumokat), melyek valójában sokkal régebben ismertek, minthogy a kémiai szintézisekben alkalmazásra kerültek volna. Kissé egyszerűsítve azt mondhatjuk, hogy a nyomás és a hőmérséklet növelésével a folyadékállapot és a gázállapot közötti különbség egy ponton megszűnik – ez az ún. kritikus pont, a hozzá tartozó nyomás és hőmérséklet pedig a kritikus nyomás (P_{kr}) és kritikus hőmérséklet (T_{kr}). Ilyenkor egy zárt rendszert figyelve az látható, hogy a folyadékfázis és gázfázis közötti határvonal (meniszkusz) eltűnik, egy homogén fluid fázis alakul ki, ami sem nem folyadék, sem nem gáz. A szuperkritikus fluidumok rendszerint jól oldják az apoláris anyagféléseket (ilyen a szerves vegyületek többsége), s a bennük végbemenő reakciókat kevésbé gátolják a szuperkritikus fluidum molekuláival létrejövő gyenge kölcsönhatások. Csak illusztrációként néhány anyag kritikus paraméterei: víz (H_2O ; $T_{kr}/^{\circ}C=374,2$, $P_{kr}/bar=220,5$), ammónia (NH_3 ; $T_{kr}/^{\circ}C=132,5$, $P_{kr}/bar=112,8$), széndioxid (CO_2 ; $T_{kr}/^{\circ}C=31,1$, $P_{kr}/bar=73,8$), etán (C_2H_6 ; $T_{kr}/^{\circ}C=32,4$, $P_{kr}/bar=48,8$). Mint látható, egyes anyagok, mint a széndioxid és az etán enyhe körülmények között kritikus állapotba vihetők és a pl. a kritikus állapotú szén-

dioxidot sok folyamatban alkalmazzák is oldószerként (egyebek közt koffeinentes kávé előállítására).

Az alternatív oldószernek egy másik családját az ún. fluóros oldószernek képviselik. Ezek olyan szerves oldószer, amelyekben valamennyi hidrogénatomot fluoratom, helyettesít, így alakul ki pl. a perfluorhexán, C_6F_{14} , a hexánból, C_6H_{14} . Az ilyen oldószerket (1. táblázat) régóta használják az elektronikai iparban. Különös sajátosságuk, hogy nagy koncentrációban oldják az oxigént, aminek következtében művér készítmények komponensei lehetnek. Alkalmazásukat a kémiai szintézisekben elsősorban az teszi előnyössé, hogy egyrészt kémiailag rendkívül inerte, másrészt a legtöbb szerves oldószerrel nem elegyednek. Így alkalmasak két fázisú rendszerek létrehozására (Horváth, 1994), ami a korábban már tárgyalt előnyökkel jár.

1. táblázat Fluóros oldószer tulajdonságai

Oldószer	Kereskedelmi név	Op °C	Fp °C	O ₂ oldékonyság cm ³ /100 cm ³	Sűrűség g/cm ³
Perfluórhexán	FC-72	-87,1	57,1		1,669
Perfluórheptán	FC-84	-78	82,4	54,8 ^{a)}	1,745
Perfluóroktán	FC-77	-25	103-104	52,1	1,766
Perfluórbenzol		4	80,5	48 ^{b)}	1,612
Perfluórmetilciklohexán	PMFC	-44,7	76,1	57,2	1,787
Perfluórtributilamin	FC-43	-50	178-180	37	1,883
Perfluórtripentilamin	FC-70	-25	210-220		
Perfluórtrihexilamin	FC-71	33	250-260		
Perfluórdekalin (<i>cis</i> - és <i>transz</i> -izomerek)		10	142	40,3 ^{c)}	1,908
Perfluórpoliéter MW 580	Golden HT110	110			

CO oldékonyság (cm³/100 cm³ oldószer): ^{a)}38,6, ^{b)}41,4, ^{c)}32,4

Rendkívül érdekes csoportot alkotnak az alternatív oldószer körében az ún. ionos folyadékok vagy ionfolyadékok (Dyson, 2005). Megegyezés szerint a 100°C alatti olvadáspontú sókat sorolják ebbe a körbe (ez azonban nem elvi határvonal), számos közülük szobahőmérsékleten is folyadék. A közismert sók olvadáspontja ennél lényegesen nagyobb (pl. a NaCl-é 801°C). Az ionfolyadékok esetében a kation rendszerint valamilyen szerves ion (pl. imidazólium, piridínium stb.), az anion pedig lehet egyszerű szerves ion (klorid, nitrát, perklorát stb.), de bonyolultabb összetételű szerves anion is (tri-fluórmetánszulfonát, laktát stb.). Egyes ionfolyadékok nem elegyednek vízzel, mások szerves folyadékokkal alkotnak két fázist. Az ionfolyadékok jelentőségét az adja, hogy az anion és kation minősége széles körben variálható és ezzel a legkülönfélé-

lébb tulajdonságú oldószerek állíthatók elő, szinte a feladathoz, pl. a két folyadékfázisú katalízishez szabhatóan.

Saját kutatásaink elsősorban a vizes közegű fémorganikus katalízis és a vizes-szerves kétfázisú katalízis körébe tartoznak. Ezen belül sokat foglalkozunk új, katalitikusan aktív, vízoldható fémkomplexek és az ezekhez szükséges ligandumok előállításával. Ezeket a fémkomplexeket számos területen alkalmaztuk katalizátorként (Joó, 2002), így pl. hidrogénezési, hidratálási, izomerizációs és szén-szén kapcsolási folyamatokban, melyek a szerveskémi szintézisek fontos lépései. Külön említtem a biológiai membránok (köztük élő sejtek membránjai) katalitikus hidrogénezéssel történő módosítását, mellyel a sejtek környezeti adaptációs mechanizmusára sikerült értékes felvilágosítást nyernünk (ezeket a vizsgálatokat az MTA SZBK Biokémiai Intézete Vígh László vezette kutatócsoportjával közösen végeztük; Horváth, 1998). Terjedelmi okokból azonban itt csak a legutóbbi időben kutatott területről, a szén-dioxid hidrogénezéséről, és a fordított folyamatról, a hangyasav dehidrogénezéséről teszek bővebb említést.

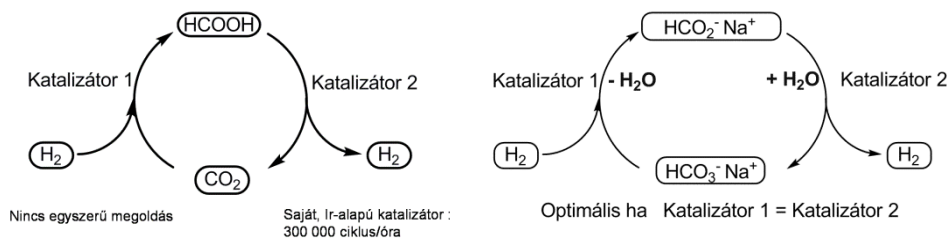
Közismert tény, hogy a szén-dioxid légköri koncentrációja folyamatosan növekszik, nemrégiben átlépte a 400 ppm-es határt (ppm, *parts per million*, 0,0001%) és ez – a szén-dioxid üvegház hatása miatt – hozzájárul a globális felmelegedéshez. A légköri szén-dioxid koncentrációjának növekedése jelentős mértékben az emberi tevékenységre vezethető vissza, mindenekelőtt a fosszilis tüzelőanyagok energiatermelési célú használatára, ezen belül a motorhajtó anyagok nagymértékű felhasználására. Minden olyan ipari (közlekedési) folyamat, technológia, ami hozzájárul a légköri CO₂ koncentráció növekedésének megállításához elsődleges fontosságú a globális felmelegedés mérséklésében. Illúzió lenne azonban azt gondolni, hogy ebben a CO₂ vegyipari alapanyagként történő hasznosítása jelentősen szerepet játszhat. A vegyipar jelenleg az éves szén-dioxid kibocsátás (mintegy 7x10⁹ t/év) mindössze 1,5-2%-át használja fel alapanyagként (karbamid, szervesetlen karbonátok, metanol stb. előállítására) és ennek lényeges növelése rövidtávon nem várható. Viszont jelentős eredményhez vezethetne, ha a fosszilis alapú motorhajtó anyagokat sikerülne CO₂ alapon helyettesíteni, ami a szén-dioxid redukciójával, közelebből hidrogénezésével valósítható meg. Amennyiben a szükséges szén-dioxid a légkörből származna, majd a motorhajtó anyag elégséggel oda is kerülne vissza, legalább is nem növekedne ezáltal a légkör CO₂ koncentrációja. A problémakör egyik fontos eleme, hogy honnan vegyük a CO₂ redukciójához szükséges energiát, vagy közelebből a hidrogént. Az optimista válasz erre az, hogy megújuló forrásokból (a részletek –nem kis leegyszerűsítéssel szólva– még nem teljesen kidolgozottak). A megújuló források (nap-, szél-, ár-apály-energia stb.) azonban időben nem állandó intenzitással állnak rendelkezésre, azaz elérkeztünk az (időlegesen feleslegben nyert) energia tárolásának problematikájához. Kutatásaink, ezen belül a vizes közegű

fémorganikus katalízis alkalmazása, ezen a területen is érdekes új eredményekhez vezettek.

A hangyasav (HCOOH) a szén-dioxid és hidrogén reakciójában képződő legegyszerűbb szerves sav. Folyékony halmazállapotú, nem mérgező vegyület, kis koncentrációban élelmiszerek tartósítására is használják. Sói, a formiátok egyebek mellett a bőrcserzésben és a takarmányozásban (szilázsok készítéséhez) nyernek felhasználást. A hangyasav fontos sajátossága, hogy katalitikusan hidrogénre és szén-dioxidra bontható, ami éppen a képződési reakció ellentéte. Ilyen módon egy körfolyamatot alakíthatunk ki, ami a hidrogén kémiai tárolását teszi lehetővé (4. ábra). Intenzív kutatások folynak abban az irányban, hogy az így nyert hidrogént használják pl. gépkocsik motorhajtó anyagaként.

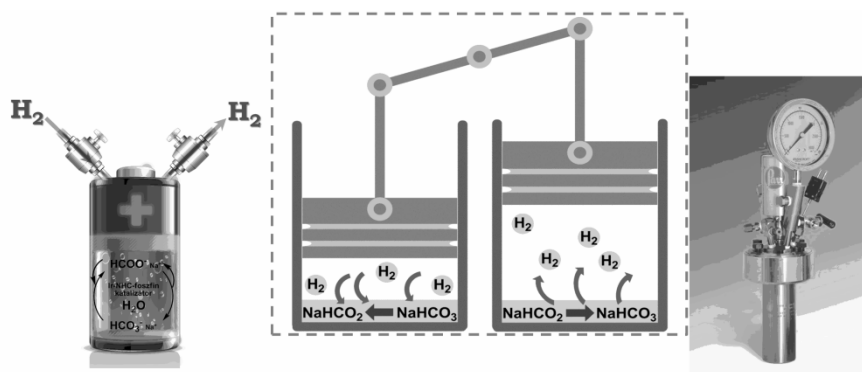
Van egy másik reakcióút is, a hangyasav dehidratálása, ami víz és szén-monoxid termékeket ad (un. fordított vízgáz reakció: $\text{HCOOH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$). Ez a folyamat fontos lehet a szén-dioxid szén-monoxiddá történő átalakításában (a CO ugyanis a vegyipar sokoldalú alapanyaga), a hidrogén (energia) tárolásának szempontjából viszont kerülendő, mivel csökkenti a hidrogén tüzelőanyag elemek (a hidrogén elektromos energia termelésére szolgáló felhasználásának legfontosabb eszközei) hatékonyságát és élettartamát.

Legutóbbi vizsgálataink kimutatták, hogy egy nagyon egyszerű összetételű és könnyen előállítható irídium-komplex, az $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{mtppps})_3]$ a hangyasav bontásának (dehidrogénezésének) kiváló katalizátora (TOF=300 000 h^{-1} , azaz a katalizátor egy molekulája óránként 300 000 hangyasav molekulát bont H_2 -re és CO_2 -re); aktivitása a jelenleg ismert katalizátorok aktivitása között csak éppen szorul a második helyre (Papp, 2016). Ez az eredmény igen biztató, ha pl. hangyasavval üzemelő autókra gondolunk. A hangyasavnak azonban az említett felhasználási előnyei mellett komoly hátránya, hogy előállítása nem egyszerű, ugyanis a $\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{HCOOH}$ reakció az eddig ismert legjobb katalizátorokkal is csak lassan megy végbe és az átalakulás foka is csekély. Ez azt jelenti, hogy a 4. ábrán bemutatott körfolyamat egyik ága (a hangyasav szintézis) nem végezhető el egyszerűen, azaz un. hidrogén akkumulátorok ilyen módon nem konstruálhatók. Egy hidrogén akkumulátor ugyanis olyan szerkezetet, melyben a hidrogén nyomás növelésekor („töltés”) a hidrogént elnyelő, a nyomás csökkentésekor („kisütés”) pedig hidrogént felszabadító folyamat megy végbe (5. ábra). Míg egy gépkocsinál a (vegyipari úton, üzemekben előállított) hangyasav „tankolása” akár előnyös is lehet hidrogén „tankolás” helyett, helyhez kötött alkalmazásoknál a hidrogén közvetlen elnyelése/felszabadítása a kedvezőbb.

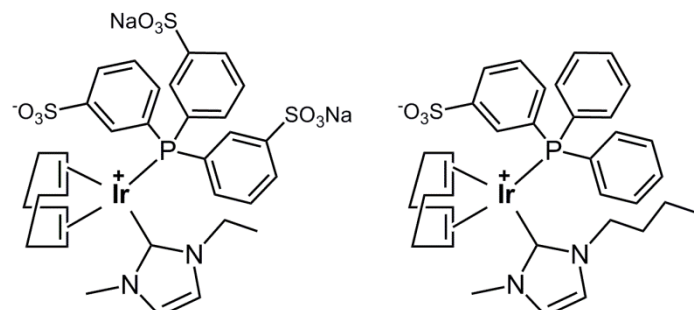


4-5. ábra: Hidrogén tárolása és fejlesztése hangyasav képződési és bomlási reakciójában Kémiai hidrogén akkumulátor megvalósításának elvi vázlata nátrium-formiát (HCO_2Na) képződése és nátrium-hidrogénkarbonáttá (HCO_3Na) történő dehidrogénezése révén.

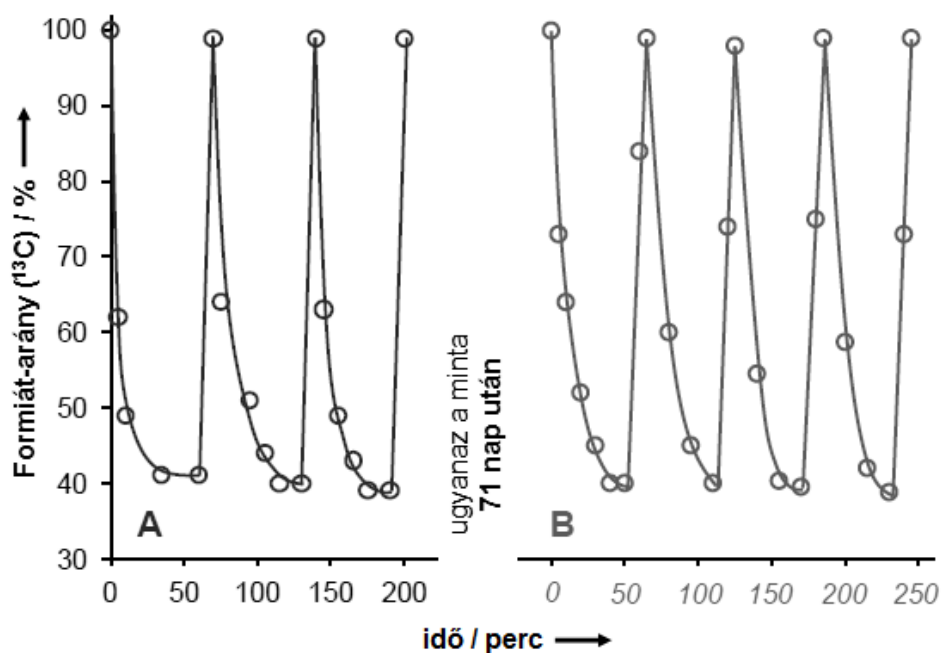
Vizsgálataink azt mutatták, hogy a hangyasav sóinak vizes oldata jól használható egy hidrogén akkumulátor munkanyagaként (6. ábra). (Itt érték össze a vizes közegű fémorganikus katalízis, valamint a szén-dioxid hasznosítás terén végzett kutatásaink.) Sikerült ugyanis olyan katalizátorokat előállítanunk (7. ábra), melyek jó hatásfokkal segítették elő mind a formiátok dehidrogénezését, mind az ebben a folyamatban képződő hidrogén-karbonátok hidrogénezését (5. ábra) (Horváth, 2015). Ezek az első olyan vízdoldható fémkomplex katalizátorok, melyek mindkét említett folyamatot hatékonyan katalizálják, hasonló vegyületek az irodalomban nem ismertek. A formiát sók használatának előnye a hangyasav bontásával szemben, hogy a reakció során csak hidrogén képződik, nem pedig H_2 és CO_2 1:1 arányú elegye. A „töltés/kisütés” folyamatát a formiát koncentráció mérésével követtük (8. ábra), „kisütéskor” ez csökken, „töltéskor” pedig növekszik. Ezek a mérések azt is megmutatták, hogy a katalizátor hosszú idő alatt is megőrzi aktivitását - a bemutatott példában a reakcióelegyben történő 71 napi tárolás után a hidrogén elnyeletés/felszabadítás a nyomás növelése/csökkentése hatására változatlan sebességgel ment végbe.



6. ábra: Hidrogén elnyeletése, ill. felszabadítása pusztán a nyomás változtatásával. Munkaközeg: nátrium formiát és nátrium-hidrogénkarbonát vizes oldata.



7. ábra: Irídium-alapú vízoldható katalizátorok nátrium-hidrogénkarbonát hidrogénezéséhez és nátrium formiát dehidrogénezéséhez (hidrogén elnyeléséhez, ill. fejlesztéshez).



8. ábra: A formiát koncentrációjának változása a modell hidrogén akkumulátor működése közben (munkaközeg: nátrium formiát és nátrium-hidrogénkarbonát vizes oldata, Ir-komplex katalízis). A „töltés”/”kisítés” ciklusokat nagynyomású NMR-csőben hajtottuk végre, ami lehetővé tette a koncentrációk folyamatos mérését a reakcióelegy megzavarása nélkül. „Töltéskor” az oldatot 100 bar nyomású H_2 gáz alá helyeztük, „kisítéskor” a csövet óvatosan megnyitottuk és légköri nyomáson vettük el a fejlődő hidrogént.

Összegzés

A víz legősibb oldószerünk, egyben fontos alternatívája a szerves oldószereknek. Kutatásaink megmutatták a vizes közegű fémorganikus katalízis széles körű alkalmazásának lehetőségeit. Ezek között kidolgoztuk egy hidrogén reverzibilis tárolására alkalmas eszköz (hidrogén akkumulátor) kémiai részleteit.

Köszönetnyilvánítás

A kutatásokban a DE Fizikai Kémiai Tanszéke, az MTA-DE Homogén Katalízis és Reakciómechanizmusok Kutatócsoport munkatársai és a velünk dolgozó hallgatók vettek részt – valamennyiüknek köszönettel tartozom. A szén-dioxid hidrogénezés kutatásának kezdeti időszakában jelentős eredményeket ért el Elek János, a formiát/hidrogénkarbonát alapú hidrogén akkumulátorok kidolgozásában Győrváriné Horváth Henrietta, Kathó Ágnes és Papp Gábor részvétele volt meghatározó, valamint értékes hozzájárulást nyújtott Ölveti Gábor és Szabolcsi Roland. A kutatás az EU támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával az ENVIKUT (TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0043) projekt keretében valósult meg, az eredmények elérésében döntő jelentőségű volt továbbá az OTKA/NKFIH (K101372) anyagi támogatása.

Irodalmi hivatkozások

Adams, 2004: Adams D., Dyson, P., Tavener, S.: Chemistry in Alternative Reaction Media, Wiley, Chichester, UK, 2004.

Dyson, 2005: Dyson, P.J., Tilmann, J.: Metal-Catalyzed Reactions in Ionic Liquids (Catalysis by Metal Complexes), Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2005.

Horváth, 1994: Horváth I. T., Rábai J.: Facile Catalyst Separation Without Water: Fluorous Biphasic Hydroformylation of Olefins. *Science*, 266, 72–75 (1994).

Horváth, 1998: Horváth I., Glatz A., Varvasovszky V., Török Zs., Páli T., Balogh G., Kovács E., Nádasdi L., Benkő S., Joó F., Vigh L.: Membrane physical state controls the signaling mechanism of the heat shock response in *Synechocystis PCC 6803*: Identification of *hsp17* as a novel “fluidity gene”. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 95, 3513–3518 (1998).

Horváth, 2015: Horváth H., Papp G., Szabolcsi R., Kathó Á., Joó F.: Water-Soluble Ir-NHC-Phosphine Complexes as Catalysts for Chemical Hydrogen Batteries Based on Formate. *ChemSusChem*, 8, 3036–3038 (2015).

Joó, 1973: Joó F., Beck M.: Vízoldható foszfinkomplexek redoxi reakciói - új lehetőségek a homogén oldatkatalízisben. Magyar Kémiai Folyóirat, 79, 189-191 (1973).

Joó, 2001: Joó, F.: Aqueous Organometallic Catalysis (Catalysis by Metal Complexes), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2001.

Joó, 2002: Joó, F.: Aqueous Biphasic Hydrogenations. Accounts Chem. Res. 35, 738-745 (2002).

Papp, 2016: Papp G., Ölveti G., Horváth H., Kathó Á., Joó F.: Highly efficient dehydrogenation of formic acid in aqueous solution catalysed by an easily available water-soluble iridium(III) dihydride. Dalton Trans., közlés alatt