

SZULFONSAVCSOPORTTAL FUNKCIONALIZÁLT ELEKTROFIL KATALIZÁTOROK SZINTÉZISE ÉS ALKALMAZÁSA

RÁC BULCSÚ

Témavezető:

Dr. Molnár Árpád

egyetemi tanár



Szegedi Tudományegyetem

Szerves Kémiai Tanszék

Szeged

2006.

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, **Dr. Molnár Árpád** egyetemi tanárnak a munkám során nyújtott értékes szakmai és gyakorlati tanácsait, mely nélkül a disszertációm nem készülhetett volna el.

Szeretnék továbbá köszönetet mondani **Ráczné Kuhn Klára** vegyésztechnikusnak az XRD felvételek elkészítéséért és **Barna Ferencné** vegyésztechnikusnak a BET mérések elvégzéséért.

Köszönöm **Dr. Berkesi Ottó** egyetemi docensnek a spektroszkópai mérések során nyújtott elméleti és gyakorlati segítségét és **Dr. Forgó Péter** egyetemi adjunktusnak az NMR spektrumok felvételét, valamint a kiértékelésben nyújtott segítségét. Hasonlóképpen köszönet illeti **Dr. Bertóti Imrét** és **Dr. Mohai Miklóst** az XPS mérésekért és az eredmények kiértékeléséért.

Köszönöm **Dr. Hegyes Péter** egyetemi docensnek számos katalizátor prekurzorának szintézisét, valamint **Dr. Pálinkó István** egyetemi docensnek az elméleti kémiai számításokat.

Végül köszönettel tartozom **Dr. Gabriele Mulasnak** (Sassari Egyetem, Olaszország), aki a Nafion-szilika katalizátorokat előállította és műszeres módszerekkel jellemezte.

<u>1. BEVEZETÉS</u>	5
<u>2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK</u>	7
<u>2.1. MEZOPÓRUSOS RENDSZEREK</u>	7
<u>2.1.1. SZINTÉZIS</u>	8
<u>2.1.1.1. Együttes kondenzáció (co-condensation)</u>	8
<u>2.1.1.2. Utólagos funkcionálizálás (grafting)</u>	9
<u>2.1.1.3. Szerkezetmódosítások</u>	11
<u>2.1.2. A SZINTÉZISMÓDSZEREK ÖSSZEHASONLÍTÁSA</u>	12
<u>2.1.3. KATALITIKUSAN AKTÍV CENTRUMOK KIÉPÍTÉSE</u>	13
<u>2.1.4. A KATALIZÁTOROK STABILITÁSA ÉS JELLEMZÉSE</u>	14
<u>2.1.5. SAVKATALIZÁLT REAKCIÓK</u>	15
<u>2.1.5.1. Észteresítés</u>	15
<u>2.1.5.2. Kondenzációs reakciók</u>	20
<u>2.1.5.3. Acetáلكépzés</u>	22
<u>2.1.5.4. Friedel–Crafts-reakciók</u>	25
<u>2.1.5.5. Egyéb reakciók</u>	27
<u>2.2. PERIODUSOS MEZOPÓRUSOS RENDSZEREK (PMO)</u>	29
<u>2.2.1. SZINTÉZIS</u>	29
<u>2.3. FLUORALKÁNSZULFONSAV-TARTALMÚ RENDSZEREK</u>	31
<u>2.3.1. SZINTÉZIS</u>	31
<u>2.3.2. KATALITIKUS ÁTALAKULÁSOK</u>	32
<u>2.3.2.1. Friedel–Crafts-reakciók</u>	32
<u>2.3.2.2. A 2-fenilpropén dimerizációja</u>	34
<u>2.4. IONOS FOLYADÉKOK</u>	35
<u>2.4.1. SZINTÉZISLEHETŐSÉGEK ÉS KATALITIKUS ALKALMAZÁSOK</u>	35
<u>3. KÍSÉRLETI RÉSZ</u>	39
<u>3.1. KATALIZÁTOROK SZINTÉZISE</u>	39
<u>3.1.1. MCM-41, HMS ÉS SBA-15 RENDSZEREK SZINTÉZISE</u>	39
<u>3.1.1.1. Együttes kondenzáció</u>	39
<u>3.1.1.2. Utólagos felületmódosítás</u>	40
<u>3.1.2. MCM-41 SZERKEZETEK ALAKSZELEKTÍV REAKCIÓKHOZ</u>	41
<u>3.1.3. PERIÓDUSOS MEZOPÓRUSOS RENDSZEREK (PMO) SZINTÉZISE</u>	43
<u>3.1.4. NAFION H[®]-SZILIKA RENDSZEREK SZINTÉZISE</u>	43
<u>3.1.5. IONOS FOLYADÉK ÉS SZILIKÁBA ZÁRT IONOS FOLYADÉKOK SZINTÉZISE</u>	44
<u>3.2. A KATALIZÁTOROK JELLEMZÉSE</u>	45
<u>3.3. KATALITIKUS TESZTREAKCIÓK</u>	46
<u>4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELES</u>	49
<u>4.1. A SZILIKA SZERKEZETEK JELLEMZÉSE</u>	49
<u>4.1.1. RÖNTEGNDIFFRAKCIÓS EREDMÉNYEK</u>	49
<u>4.1.2. A BET MÉRÉSEK EREDMÉNYEI</u>	55
<u>4.2. A KIÉPÍTETT FUNKCIÓS CSOPORTOK JELLEMZÉSE</u>	60
<u>4.2.1. DIFFÚZ REFLEXIÓS INFRAVÖRÖS (DRIFT) ÉS RAMAN SPEKTROSKÓPIA</u>	60
<u>4.2.3. RÖNTGEN FOTOELEKTRON SPEKTROSKÓPIA (XPS)</u>	63

<u>4.2.4. NMR SPEKTROSKÓPIA</u>	64
<u>4.2.5. SAVKAPACITÁS ÉS SZERVESANYAG-TARTALOM</u>	69
<u>4.2.6. SEM ÉS EDX JELLEMZÉS</u>	69
<u>4.3. A KATALITIKUS VIZSGÁLATOK EREDMÉNYEI</u>	71
<u>4.3.1. MEZOPÓRUSOS RENDSZEREK</u>	71
<u>4.3.1.1. Észteresítési reakció</u>	71
<u>4.3.1.2. Friedel–Crafts-alkilezés</u>	73
<u>4.3.1.3. A 2-fenilpropén dimerizációja</u>	75
<u>4.3.1.4. A 2,6,6-trimetilciklohex-2-én-1,4-dion átrendeződéses aromatizációja</u>	77
<u>4.3.1.5. Alakszelektivitással kapcsolatos vizsgálatok</u>	80
<u>4.3.2. PERIÓDUSOS MEZOPÓRUSOS RENDSZEREK</u>	86
<u>4.3.2.1. Friedel–Crafts típusú reakciók</u>	86
<u>4.3.2.2. Fries-átrendeződés</u>	89
<u>4.3.2.3. A 2-fenilpropén dimerizációja</u>	90
<u>4.3.2.4. A 2,6,6-trimetilciklohex-2-én-1,4-dion átrendeződéses aromatizációja</u>	91
<u>4.3.3. FLUORALKÁNSZULFONSAVAS KATALIZÁTOROK</u>	92
<u>4.3.3.1. Friedel–Crafts-alkilezés</u>	92
<u>4.3.3.2. A 2-fenilpropén dimerizációja</u>	93
<u>4.4.1. IONOS FOLYADÉK ÉS SZILIKÁBA ZÁRT IONOS FOLYADÉKOK</u>	94
<u>4.4.1.1. Friedel–Crafts típusú reakciók</u>	94
<u>4.4.1.2. orto-Claisen-átrendeződés</u>	98
<u>4.4.1.3. Alkoholok tetrahidropiranyl-éterének előállítása</u>	99
<u>5. ÖSSZEFOGLALÁS</u>	101
<u>6. SUMMARY</u>	104
<u>7. IRODALOMJEGYZÉK</u>	107

1. BEVEZETÉS

Napjainkban a kémiai termékek előállítása 60 %-ban katalitikus úton történik, sőt egyes becslések szerint az ipari kémiai folyamatok 90 %-a katalizátorok alkalmazásával valósul meg, ennek megfelelően ezen a tudományterületen intenzív kutatás folyik.

A szerves kémiai katalitikus reakciókat akár homogén, akár heterogén fázisban megvalósíthatjuk. Homogén reakciók esetén az aktív centrumok eloszlása egyenletes és a reagáló molekulák ütközése szinte akadálymentes. A reakció gyorsan és nagy hatásfokkal lejátsszódik, a sebesség meghatározó lépését a termodinamikai energiaviszonyok szabályozzák. A homogén katalitikus reakciók fő problémája azonban a reakció lejátsszódása után jelentkezik. A reakcióelegy feldolgozása során a katalizátorok többnyire nem regenerálhatók és hulladékként felhalmozódnak, így alkalmazásuk gazdasági és környezetvédelmi szempontból nem előnyös.

A homogén katalizátorok helyettesítése tehát komoly kihívást jelent a kutatók számára. Jól ismert megoldást jelenthet, ha az aktív centrumokat szilárd hordozón rögzítjük, így a kémiai átalakulások heterogén körülmények között valósíthatók meg. A heterogén katalizátorok, összehasonlítva a homogén megfelelőikkel, számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek. Többek között egyszerű szűréssel vagy dekantálással elválaszthatók a reakcióelegytől és akár oldószermentes körülmények között is alkalmazhatóak. Ipari szempontokból felhasználásuk ezért nagyon előnyös, hiszen a kémiai reakciók nagy hatékonysággal, vagyis magas aktivitással és szelektivitással valósíthatók meg. A heterogén katalizátorok másik fontos tulajdonsága, hogy regenerálás után újrahasznosíthatók, és a többszöri felhasználás természetesen óriási gazdasági megtakarítást jelent. A sok előnyös tulajdonság mellett azonban meg kell említeni, hogy a heterogén katalizátorokon az aktív centrumok eloszlása nem feltétlenül egyenletes, így a reagáló molekulák nem biztos, hogy minden aktív centrumhoz hozzáférnek. További problémát jelenthet, hogy az aktív centrumok eltérő erősségűek (azaz heterogén jellegűek), illetve az is hátrány, hogy gondot okozhat a diffúziógátlás.

A katalitikus reakciók jelentős része elektrofil katalizátorok alkalmazásával valósul meg. A katalizátorok savas karakterétől függően széles körben alkalmazhatóak iparilag jelentős reakciók kivitelezésében. A homogén reakciók során alkalmazott katalizátorok (HF, H₂SO₄, HNO₃, triflourmetánszulfonsav) hátrányos tulajdonságairól már fentebb említést tettünk, ezen kívül savas karakterükből adódóan erősen korrozívak, mérgezőek. A gyorsan fejlődő katalizátortervezés azonban lehetővé tette, hogy iparilag jelentős elektrofil

reakciókat heterogén katalizátorok alkalmazásával valósítsanak meg. Ez a kombináció nagyon előnyös, hiszen a heterogén savkatalízissal számos környezetvédelmi probléma megoldható, a technológiai lehetőségek kibővülnek (álló- és mozgóágyas reaktorok alkalmazási lehetősége), és a katalizátor újrahasznosítása következtében a termékek előállítása gazdaságosabbá tehető.

A Szegedi Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszékén már régóta foglalkoznak elektrofil katalitikus reakciók tanulmányozásával és ezen a területen számos homogén és heterogén katalitikus átalakulást vizsgáltak. Ezekbe a kutatásokba kapcsolódtam be, és disszertációm témája különböző szerves kémiai szintézisek széles körében alkalmazható, heterogén elektrofil katalizátorok szintézise és vizsgálata volt. Konkrétan, irodalmi előzmények, valamint saját korábbi vizsgálatok alapján célul tűztük ki szulfonsavcsoportokkal módosított szilárd elektrofil katalizátorok előállítását és alkalmazását különböző szerves kémiai átalakulásokban.

Vizsgálatainkat négy katalizátorrendszerrel végeztük. (i) Előállítottunk és összehasonlító vizsgálatokat végeztünk szulfonsavcsoportokkal módosított mezopórusos szerkezetű MCM-41, HMS és SBA-15 katalizátorokkal. (ii) Periódusos mezopórusos organoszilika (PMO) rendszereket készítettünk és vizsgáltuk katalitikus tulajdonságaikat. (iii) Úgy véltük, szervesen illeszkednek ezekhez a vizsgálatokhoz a fluoralkánszulfonsav funkciós csoportot tartalmazó Nafion H[®] rendszerek is. A Nafion H[®] gyanta ismert alacsony fajlagos aktivitásának növelése céljából mechanokémiai őrléssel szintetizáltunk majd vizsgáltunk Nafion H[®]-szilika rendszereket. Ezek katalitikus tulajdonságait összehasonlítottuk a kereskedelmi forgalomban kapható SAC-13 Nafion H[®] szupersavas rendszerével. (iv) Végül szintetizáltunk és tanulmányoztunk egy ugyancsak szulfonsavcsoportot tartalmazó ionos folyadékot, melyet szilikába zártunk és így szilárd savas katalizátorrá alakítottuk.

A disszertáció első részében a fenti, szulfonsavcsoporttal funkcionizált heterogén rendszerekre vonatkozó legfontosabb irodalmi ismereteket tárgyalom. Ezt követi a második részében a saját katalizátorok előállításának ismertetése, végül a katalizátorok és katalitikus tulajdonságaik vizsgálata során nyert eredmények értékelése. Az utóbbi vizsgálatokhoz általában olyan tesztreakciókat választottunk, melyeket az adott heterogén rendszerekkel még nem vizsgáltak, így az eredmények alapján értékes új megállapításokhoz juthattunk.

2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK

A vizsgált katalizátorokra vonatkozó ismereteket a bevezetésben említett rendszernek megfelelően tárgyaljuk, azaz a négy katalizátorrendszerre vonatkozó információkat különállóan ismertetem.

2.1. MEZOPÓRUSOS RENDSZEREK

Az M41S családba tartozó rendezett szerkezetű mezopórusos rendszereket (pórusméret tartomány 2–50 nm) 1992-ben fedezték fel a Mobil munkatársai [1,2]. Ennek köszönhetően számos kutatási területen nyílt lehetőség új irányok és módszerek bevezetésére, kidolgozására. A mezopórusos rendszerek sokoldalú felhasználása számos előnyös tulajdonságukkal magyarázható. Nagy fajlagos felületüknek köszönhetően ($500\text{--}1500\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) a reagáló molekulák könnyebben hozzáférnek a katalitikus centrumokhoz. Jól definiálható pórusrendszerük (hexagonális/henger alakú) és szűk pórusméret-eloszlásuk ideális a heterogén katalitikus reakciók megvalósítására. A mezopórusos rendszereknél a felületen található nagyszámú Si–OH (szilanol) csoport lehetőséget biztosít katalitikus szempontból fontos funkciós csoportok kiépítésére, melyek savas, bázikus vagy redox reakciók katalizátorai is lehetnek. További értékes tulajdonságuk, hogy pórusaik mérete könnyen változtatható [3]. Számos módszer ismeretes különböző pórusméretű mezopórusos rendszerek kialakítására, akár közvetlenül a szilárd váz szintézisekor (*együttes kondenzáció*), akár a szilárd váz szintézisét követően (*utólagos módosítás*). Ezekkel a módszerekkel a későbbi alfejezetekben részletesen foglalkozunk.

Számos, a felülethez kovalens kötással kapcsolódó funkciós csoportokkal módosított mezopórusos szerkezetű rendszert szintetizáltak már. Ezeket a katalizátorokat sikeresen alkalmazták oxidációs reakciókban, savkatalizált folyamatokban, báziskatalizált kondenzációs reakciókban és enantioszelektív átalakulásokban is [4].

A rendezett szerkezetek közül széles körben vizsgálták az MCM-41-et, mely bázikus körülmények között szintetizálható, kationos tenzid jelenlétében [5,6]. A kevésbé rendezett szerkezetek közé sorolható a HMS (hexagonális mezopórusos rendszer), amely savas körülmények között állítható elő dodecil-amin alkalmazásával [7-9], valamint az SBA-15 szerkezet, amely kétdimenziós hexagonális rendszer, és szintén savas körülmények között szintetizálható poli(etilénoxid)-poli(propilénoxid)-poli(etilénoxid) kopolimer (Pluronic-123[®]) tenzid jelenlétében [6,7].

A teljesség kedvéért megemlítjük az MSU rendszereket, melyek szintén az M41S családba sorolhatók és semleges körülmények között szintetizálható mezopórusos rendszerek, azonban kevés katalitikus alkalmazásuk ismeretes [10,11]. További rendezett szerkezetek az MCM-48 és FMS-16. Az előbbi szintézise során a tenzid/szilika arány magasabb, mint az MCM-41-nél, ennek következtében háromdimenziós, köbös pórusszerkezet alakul ki [12,13], az FMS-16 szerkezet pedig egyenletesen rendezett egyforma csatornákból áll és kanemitből kiindulva, ioncserével állítható elő [14].

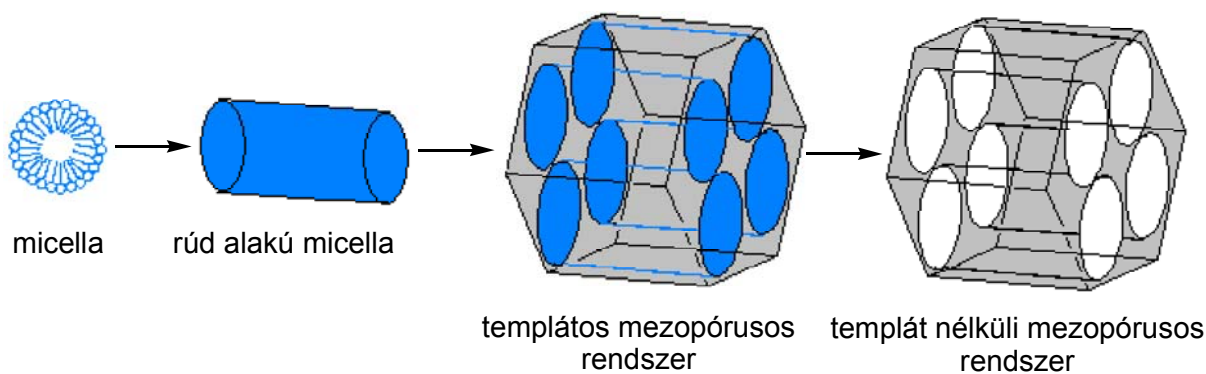
A mezopórusos rendszerek szintézisével, jellemzésével [15-20] és katalitikus alkalmazásával számos összefoglaló publikáció részletesen foglalkozik. Az alábbi fejezetek elsősorban ezen irodalmi referenciák alapján készültek.

2.1.1. Szintézis

A két alapvető szintézismódszer, melyről korábban már említést tettünk, az utólagos módosítás és az együttes kondenzáció, széles körben kerül alkalmazásra a mezopórusos rendszerek előállításakor. Mind a két módszer alkalmas különböző méretű pórusrendszerek kialakítására, illetve a katalitikusan aktív centrumok kiépítésére. A funkcionizált mezopórusos katalizátorrendszerek széles körben kerülnek alkalmazásra, melynek következtében intenzív kutatás folyik ezen a tudományterületen. Ennek eredményeként számos összefoglaló cikk jelent már meg a funkcionizált mezopórusos rendszerek tárgykörében [21-37].

2.1.1.1. Együttes kondenzáció (co-condensation)

Az együttes kondenzáció vagy kopolimerizáció során a szilika prekursor (legtöbb esetben tetraetoxiszilán, TEOS) reagál a megfelelő alkoxiszilánnal (például 3-merkaptopropiltrimetoxiszilán, MPTMS vagy feniltriethoxiszilán, PTES), amely tartalmazza a beépíteni kívánt szerves funkciós csoportot (propántiol, illetve fenilcsoportok). A szintézist vizes közegben hajtjuk végre, szerkezetirányító templátmolekulák jelenlétében. A reakció során a szerves funkciós csoportot tartalmazó alkoxiszilán kondenzációs lépésben reagál a tetraetoxiszilánnal, majd kiépül a funkcionizált szilika szerkezet a hexagonális micellaszerkezeten (1. ábra).



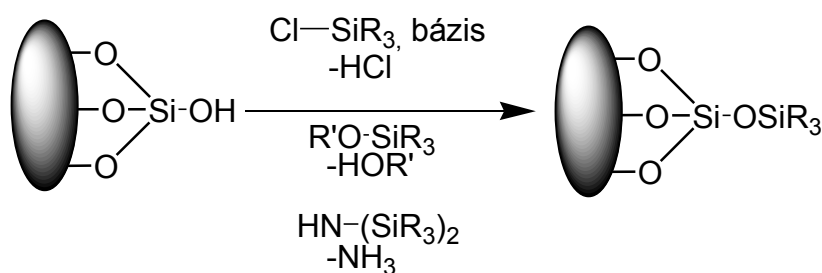
1. ábra: A mezopórusos rendszerek szintézisének sematikus rajza

A szerkezetirányító tenzidmolekulák savas, bázikus és semleges közegben először rúd alakú majd hexagonális micellaszerkezetté rendeződnek és templátként szolgálnak a szilika szerkezet kialakulása során. A két komponens arányának módosításával a kiépített funkciós csoportok mennyisége megtervezhető. A prekursor molekula már rendelkezhet katalitikusan aktív funkciós csoportokkal, illetve ezek a szintézis során később kémiai katalitikusan aktív komponensekké alakíthatók (a 2.1.3. alfejezetben részletesebben tárgyaljuk ezeket a lehetőségeket). Számos funkciós csoport beépíthető a mezopórusos szerkezetbe, melyek közül a tiol-, amin-, epoxid-, imidazol-, vinil-, allil- és fenilcsoportokkal módosított rendszereket sikeresen alkalmazták katalitikus célokra. Az MCM-41 szerkezet felfedezése után hamarosan szintetizáltak olyan módosított MCM-41 szerkezeteket, melyek együttes kondenzációval kiépített szerves funkciós csoportokat tartalmaztak [38-40]. Az MCM-41 szintézise során általában [41-43] kvaterner ammónium sókat alkalmaznak templátként. A HMS [44,45] és MSU [46] rendszerek esetében hosszú szénláncú aminokat és nemionos poliétereket használnak. Az SBA-15 rendszereket azonban csak nemrég sikerült közvetlen módon szerves funkciós csoportokkal, együttes kondenzációval szintetizálni [47].

2.1.1.2. Utólagos funkcionális (grafting)

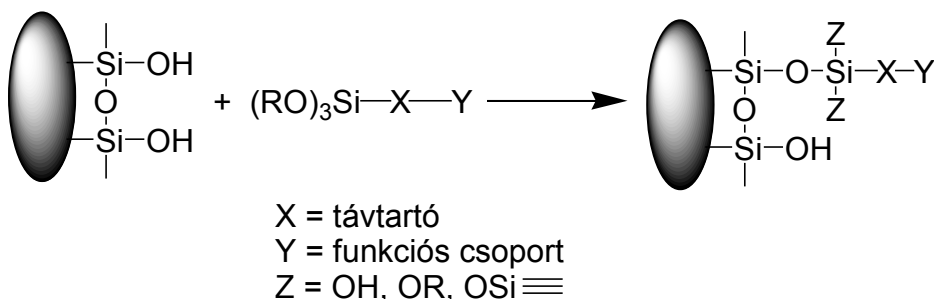
A módszer során az előre elkészült mezopórusos váz felületének módosítása a cél. Ezt a módszert eredetileg az 1970-es években kromatográfiás oszlopok kifejlesztésére alkalmazták, különböző szilárd álló fázisok kialakításakor [48,49]. A szilika szerkezetű rendszerek egyik előnyös tulajdonsága, mint már említettük, a nagy számú felületi szabad Si-OH csoport. A szilanolcsoportok reaktív felületet képeznek a szilícium-reagensek számára, melynek következtében a funkciós csoportok kovalens kötással rögzülnek a

felülethez (**2. ábra**). A rendezett szerkezetű mezopórusos rendszerek esetén a szabad Si–OH csoportok koncentrációja nagyobb, mint a hasonló típusú amorf szilika szerkezeteknél. Ennek megfelelően a kiépíthető szerves funkciós csoportok koncentrációja elméletileg nagyobb. További komoly előny, hogy a hordozó megőrzi eredeti szerkezeti tulajdonságait (nagy fajlagos felület, szűk pórusméret-eloszlás). Hátrányként azonban meg kell említeni, hogy a szintézis során a felület borítása nehezen kontrollálható folyamat. Ennek következtében a felületen kiépülő funkciós csoportok eloszlása nem egyenletes, vagyis ezek bizonyos helyeken zsúfoltan helyezkednek el [50].



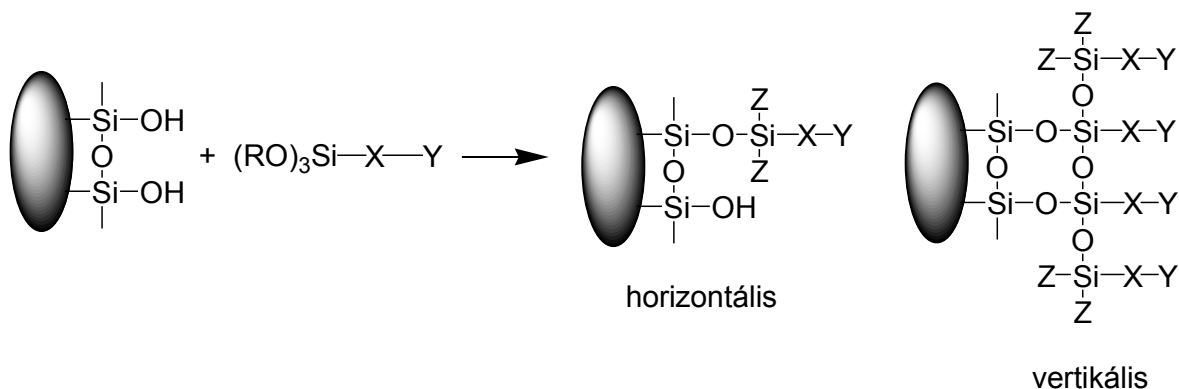
2. ábra: A szilanolcsoportok funkcionálizálása

Utólagos funkcionálizálás során a szintézis körülményei fontos szerephez jutnak. Amennyiben vízmentes körülmények között állítjuk elő a szilárd katalizátorokat, karakterisztikus különbségek mutatkoznak a vizes körülmények között szintetizált katalizátorokkal összehasonlítva [51]. Ha a hordozót magas hőmérsékleten kalcináljuk és a módosítás során a megfelelő oldószert használjuk (toluol, reflux hőmérsékleten), vagyis teljesen vízmentes körülményeket biztosítunk a reakcióhoz, az alkoxiszilán két vagy akár három felületi szilanolcsoporttal is reagálhat. A felületek ilyen körülmények között történő módosítását szililezésnek hívják (**3. ábra**).



3. ábra: Funkciós csoportok kialakítása szililezéssel

Brunel és munkatársai széles körben vizsgálták kalorimetriás, adszorpciós és NMR módszerekkel az alkoxiszilánok és a felületi szilanolcsoportok közötti reakciókat. Azt tapasztalták, hogy az alkoxiszilánok elsősorban az izolált vagy geminális szilanolcsoportokkal reagálnak, vagyis nagyrészt a felület hidrofób része vesz részt a reakcióban [26,51]. A hidrogénkötéssel kapcsolódó szilanolcsoportok hidrofil karakterűek és kevésbé reagálnak az alkoxiszilánokkal. Amennyiben a szintézist víz kizárása nélkül végezzük, a felület hidrofil része is funkcionálizálható. Ilyen körülmények között a víztartalom függvényében az alkoxiszilán oligomer réteget hoz létre a felületen. Ez a kialakuló polimer réteg lehet horizontális vagy vertikális irányú is [52] (4. ábra). Az ilyen típusú felületmódosítás az úgynevezett beborítás (coating).



4. ábra: Funkciós csoportok kialakítása beborítással

A fentiekben említett módszerekkel primer felületmódosítás valósítható meg, és a katalitikusan aktív centrum kialakítása további kémiai átalakítást igényelhet.

2.1.1.3. Szerkezetmódosítások

A mezopórusos szerkezetek mechanikai, kémiai és termikus szempontból kevésbé stabilak. Ez a látszólagos hátrány azonban az MCM-41-nek nagy flexibilitást kölcsönöz, melynek következtében a pórusrendszer mérete könnyen változtatható [1,2]. A szilika szerkezet pórusmérete nagymértékben függ a szintézis során alkalmazott tenzidmolekulák szénatomszámától. Jaroniec és munkatársai szintetizáltak egy sorozat különböző pórusméretű MCM-41-et, keverék alkiltrimetilammónium-bromidok (C_nTMABr , $n = 12, 14, 16, 18, 20, 22$) segítségével. A mezopórusok mérete a szintézist követően is megváltoztatható, melyre számos módszert kidolgoztak már. A mezopórusos MCM-41 típusú anyagok pórusméretének növelése többek között hidrotermális rekonstrukcióval megvalósítható. Megfigyelték, hogy a szintéziselegy 6 napig tartó öregítése során a

pórusméret 4,0 nm-ről 6,2 nm-re változott. Utólagos kezeléssel a pórusméret-növelés hosszú láncú diaminok alkalmazásával [*N,N*-dimetildecil-amin (DMDA), *N,N*-dimetil-hexadecil-amin (DMHA)] szintén megvalósítható [36,37]. A 373 K-en előállított MCM-41 pórusmérete 3,3 nm és pórustérfogata $1,17 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, azonban a DMDA-nal való kezelés következtében a pórusméret 14 nm-re, a pórustérfogat pedig $2,62 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ -re nőtt.

A különböző pórusméretű szerkezetek alkalmasak lehetnek alakszelektív reakciók kivitelezésére. A pórusok mérete ugyanis befolyásolhatja a reakciók konverzióját és szelektivitását. A reaktánsok és a termékek, sőt az átmeneti állapotok helyigénye is meghatározó lehet egy reakció lejátszódása szempontjából.

2.1.2. A szintézismódszerek összehasonlítása

Az előző fejezetekben tárgyalt szintézismódszereket röviden összehasonlítva, valamint az előnyös és hátrányos tulajdonságokat elemezve arra a következtetésre jutottunk, hogy az együttes kondenzációs módszert általában előnyösebbnek tartják:

- A funkciós csoportok kiépítése egy lépéses folyamat.
- A kiépülő szerves funkciós csoportok számát könnyen megtervezhetjük.
- A kiépíthető funkciós csoportok maximális mennyisége 4 mmol g^{-1} , melyek eloszlása egyenletes.
- A pórusméret és pórustérfogat általában nem változik a funkciós csoport beépítésével.

Macquarrie [53] azonban rámutatott az együttes kondenzáció hátrányaira, hiszen a szintézis során számos aktív centrum beépül a szilikavázba, és elérhetetlenné válik a reaktáns molekulák számára. Továbbá Kustedjo is felhívta a figyelmet arra a tényre, hogy sok esetben az együttes kondenzáció során az alkalmazott szilán roncsolhatja a mezopórusos szerkezetet [54].

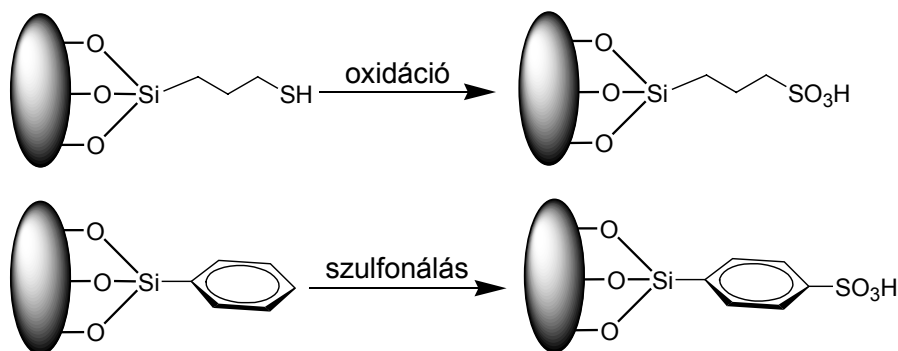
Az utólagos módosításra jellemző tulajdonságokat az alábbiakban foglaljuk össze:

- Az utólagos módosítás időigényes, hiszen a szintézis két lépésből áll. Először a szilikavázat kell kialakítani, majd a funkciós csoportokat csak egy következő lépésben lehet a felülethez kapcsolni.
- A szilika típusú rendszerek felületén lévő szilanolcsoportok koncentrációja alacsony ($0,44 \text{ mmol g}^{-1}$), mely korlátozza a kapcsolható funkciós csoportok számát.
- A funkciós csoportok eloszlása egyenetlen, mely azzal magyarázható, hogy a különböző típusú szilanolcsoportok eltérően reagálnak.

- A beborítás során felületi polimerréteg alakul ki, melynek következtében a pórusméret és pórustérfogat megváltozik.

2.1.3. Katalitikusan aktív centrumok kiépítése

A katalitikusan aktív szulfonsavcsoportok kialakíthatók a tiolcsoportok oxidációjával, illetve az aromás gyűrű szulfonálásával (**5. ábra**).



5. ábra: Szulfonsavcsoportok kiépítése

A tiolcsoportok oxidációja nem problémamentes. Az oxidáció többféle módszerrel is megvalósítható, például szobahőmérsékleten H₂O₂-dal vagy HNO₃-val. Számos analitikai módszerrel (XPS, XANES, NMR) bebizonyították már, hogy ez esetben az oxidáció csak részleges, a tiolcsoportok egy része nem oxidálódik, sőt diszulfidhidak is kimutathatók [55-58]. A tiolcsoportok egyharmada szintén oxidálatlan marad, ha a H₂O₂-ot közvetlenül a szintéziselegyhez adjuk [59]. Ugyanakkor számos esetben nem találtak sem S-H, sem S-S csoportokat az oxidált mintákban [47,60-62], sőt inkább a túloxidált csoportok jelentek meg. Az együttes kondenzációs módszer kedvez a diszulfidhidak képződésének [61], bár további nehézséget okoz az oxidáció során fellépő kénvesztés, mely főleg magasabb hőmérsékleten [63] vagy hosszabb oxidációs idő [64] után következik be.

Megfigyelték már, hogy az oxidáció egyre nehezkesebbé válik, amint növeljük a beépített tiolcsoportok számát [56,62,65], melyek könnyebben diszulfidhidakká alakulnak [59]. Továbbá a tiolcsoportok egy része az oxidálószer számára nem elérhető, hiszen beépült a szilika vázrendszerbe [62]. Pérez-Pariente és munkatársai megfigyelték, hogy a leucin alkalmas lehet az oxidáció hatásfokának növelésére, így a diszulfidhidak képződése visszaszorítható [66]. Sok kísérleti és tapasztalati megfigyelés alapján megállapíthatjuk, hogy az oxidáció H₂O₂-dal és hosszabb (12–24 órás) reakcióidővel bizonyul a legoptimálisabbnak.

A továbbiakban a disszertációban a következő egységes kódrendszert fogjuk alkalmazni a katalizátorok jelölésére: az MCM41- $\text{PrSO}_3\text{H}(\text{co})$ azt jelöli, hogy a katalizátor MCM-41 szerkezetű, propánszulfonsav-csoportokat tartalmaz, a szintézis pedig együttes kondezációs módszerrel történt. A HMS- $\text{PhSO}_3\text{H}(\text{g})$ analóg módon HMS szerkezetű katalizátort jelöl, mely benzolszulfonsav-csoportokat tartalmaz és utólagos módosítással készült.

2.1.4. A katalizátorok stabilitása és jellemzése

Számos esetben alkalmaztak termikus analízist annak érdekében, hogy vizsgálják a felülethez kötött funkciós csoportok stabilitását. Azt tapasztalták, hogy az MCM-41, HMS, SBA-15 és amorf szilikához kötött propánszulfonsav- és benzolszulfonsav-csoportok akár 523–573 K-ig is stabilak maradnak [47,61,62,66-68].

A legtöbb esetben a tömegvesztés 673–773 K körül következik be, amely a kéntartalmú funkciós csoportok bomlásával magyarázható. Más funkciós csoportok esetén hasonló a helyzet, például a kinidin egészen 423 K-ig stabilan kötődik az MCM-41 felületéhez [69], míg az SBA-15 esetében a guanidin bomlása 573–873 K-en indul meg [70]. Hosszabb reakcióidő és magasabb reakcióhőmérséklet azonban kedvez a kénvesztésnek, amely elérheti akár a 10 %-ot is. Az ICP-AES vizsgálatokkal nem bizonyíthatjuk a kén eredetét, hiszen az származhat szulfonsavcsoportoktól, illetve parciálisan oxidált tiolesoportoktól is.

Számos közlemény foglalkozott a felülethez kötött szulfonsavcsoportok leoldódásával. A vizsgálat során a katalizátorokat rövid reakcióidő után kiszűrték a reakcióelegyből, majd a szűrlettel folytatták a reakciót, ám a konverzió nem változott egyik esetben sem [71-74]. Az eredmények alapján megállapítható, hogy a reakció során a katalitikus centrumok nem szakadnak le a katalizátor felületéről. A propánszulfonsav-csoportok metanolos közegben, 333 K-en teljes mértékben stabilak és még ilyen körülmények között sem válnak le a felületről [68]. Melero benzolszulfonsav-csoporttal módosított SBA-15 rendszert kezelt vízzel, illetve szerves oldószerekkel 373 K-en [75]. A sav-bázis titrálással meghatározott savkapacitás nem változott toluol alkalmazásával még 72 órás reflux után sem. Vizes közegben, szobahőmérsékleten azonban pár óra is elég ahhoz, hogy jelentősen csökkenjen a savkapacitás. Forró vízben, 24 órás kezelés után a savkapacitás 50 %-kal csökkent a kiindulási értékhez képest, azonban további 72 órás kezelés már nem okozott csökkenést.

A szilika típusú rendszerek rutinszerűen jellemezhetők izoterm nitrogén-adszorpcióval. A kapott adatokból következtetni lehet a BET felületre, pórusméret-eloszlásra, átlagos pórusméretre és pórustérfogatra. Ezek az adatok fontos információt hordoznak a katalizátor textúrájáról. Számos spektroszkópai módszer szolgáltat értékes adatokat a katalizátorok szerkezetéről. A szilika szerkezet kristályosságának meghatározására a röntgendiffrakció (XRD) alkalmas, míg a rendezett szerkezetről a pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkópiával (SEM és TEM) lehet meggyőződni. A szilárd fázisú mágneses magrezonancia spektroszkópia (MAS-NMR), a Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR) és a Raman spektroszkópia különösen alkalmas a szerves funkciós csoportokkal módosított szilika rendszerek jellemzésére. A ^{13}C és ^{29}Si MAS NMR értékes információt ad a szerves funkciós csoportok kötéseiről. Az NMR és röntgen fotoelektron spektroszkópiával (XPS) a tiolcsoportok oxidációját lehet nyomon követni. Termogravimetriával, induktív csatolású plazma atomemissziós spektroszkópiával (ICP-AES) valamint CHNS elemanalízissel a felületen lévő funkciós csoportok minősége és mennyisége vizsgálható. A kémiai módszerek közé sorolt sav–bázis titrálással a savas centrumok száma határozható meg. A legfontosabb technikák ilyen célú alkalmazásáról részletesen a 1-es irodalmi hivatkozásban találhatunk információt.

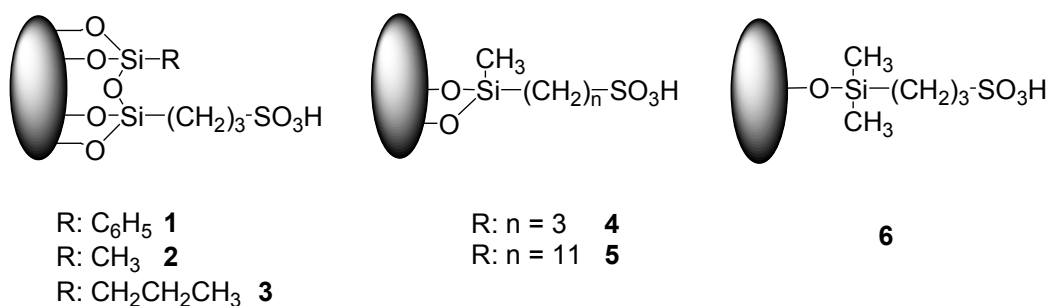
2.1.5. Savkatalizált reakciók

2.1.5.1. Észteresítés

Az észteresítési és átészteresítési reakciók kitűnően alkalmasak savas karakterű katalizátorok tesztelésére. Propánszulfonsav-csoporttal módosított HMS rendszereket [HMS- $\text{PrSO}_3\text{H}(\text{co})$] szintetizáltak együttes kondenzációval, változó arányú tetraetoxiszilán (TEOS) és 3-merkaptopropiltrimetoxiszilán (MPTMS) felhasználásával [65]. A tiolcsoportok oxidációját 70 %-os H_2O_2 -dal végezték szobahőmérsékleten, 24 órán keresztül. A tanulmány célja az volt, hogy összehasonlítsák a különböző mennyiségű (10, 25, 33 és 50 %) aktív centrumot tartalmazó katalizátorok katalitikus aktivitását a metil-laurát-oktán-1-ol reakcióban. A két legnagyobb mennyiségű szulfonsavcsoporttal funkcionizált (33 és 50 %) katalizátor bizonyult a legaktívabbnak annak ellenére, hogy fajlagos felületük kisebb. Korábban már említettük, hogy a kéntartalom növelésével csökken az oxidált kén mennyisége. Ehhez kapcsolódóan egy további munkában szintén bebizonyították, hogy a mezopórusos szerkezet az oxidáció során nem roncsolódik, sőt az oxidáció teljes mértékben lejártszódik (50 % H_2O_2 , szobahőmérséklet). Továbbá azt is

megállapították, hogy az észteresítési reakció kezdeti sebessége lineárisan növekszik, amíg a 7 %-os kéntartalmat el nem érjük [62].

Fierro és munkatársai utólagos módosítással amorf szilika felületeket módosítottak az **1** és **2** funkciós csoportokkal (**6. ábra**). Ezeket a katalizátorokat metanol–ecetsav reakciójában vizsgálták és megállapították, hogy aktivitásuk 100 %-os oxidáció esetén nagyobb, mint a szol–gél technikával készült SAC-13 katalizátoré [63].



6. ábra: Egyéb szerves funkciós csoporttal módosított katalizátorok

A mezopórusos rendszerek szerkezeti tulajdonságai jelentősen befolyásolják a katalizátorok aktivitását. A HMS-PrSO₃H(co) és SBA15-PrSO₃H(co) katalizátorok eltérő lánchosszúságú templátmolekulák felhasználásával készülnek, melynek következtében katalitikus aktivitásuk eltérő [77]. A legnagyobb pórusmérettel (3,5 nm) rendelkező katalizátor bizonyult a palmitinsav és szójaolaj észteresítési reakciójában a legaktívabbnak, amely a gyakorlat szempontjából fontos reakció. A katalizátor nagy pórusméretének eredményeként az áramló anyag kisebb ellenállásba ütközik, így a kiindulási anyagok könnyebben hozzáférnek a katalitikus centrumokhoz. Tovább növelve a pórusméretet, valamint benzolszulfonsav-csoportot alkalmazva savas centrumként az SBA15-PhSO₃H(co) katalizátor teljesítménye elérheti a kénsavét.

Choi és munkatársai három különböző pórusméretű MCM41-PrSO₃H katalizátort szintetizáltak, ammóniumsókat és mezitilént felhasználva [64]. A funkcionálizálást utólagos módosítással hajtották végre, melynek következtében a pórusméret először kismértékben csökkent, majd az oxidációt követően megnőtt (**1. táblázat**). Kísérleteik alapján a 12 órás oxidációs idő bizonyult a legoptimálisabbnak, melynek hatására a savas centrumok száma maximális. Hosszabb oxidációs idő hatására a lazábban kötődő tiolcsoportok könnyen leszakadhatnak. Megállapították, hogy a legtöbb savas centrummal a közepes pórusméretű katalizátor rendelkezik, melynek következtében a hexánsav–

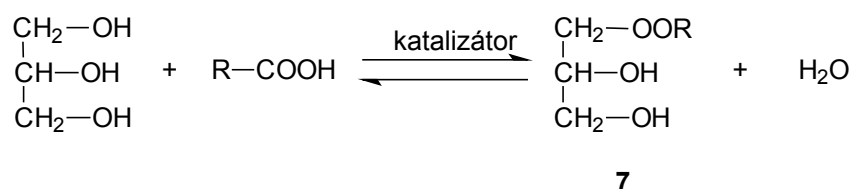
propán-1-ol reakcióban ez bizonyul a legaktívabbnak. Ezt az anomálisnak tűnő viselkedést a limitált diffúzióval magyarázhatjuk.

1. táblázat: Az MCM-41 katalizátorok jellemzői

Katalizátor	1		2		3	
	Pórus- átmérő ^a	Sav- kapacitás ^b	Pórus- átmérő ^a	Sav- kapacitás ^b	Pórus- átmérő ^a	Sav- kapacitás ^b
MCM-41 váz	3,3	-	5,6	-	7,9	-
MCM41-PrSH(g)	2,1	-	4,3	-	5,0	-
MCM41-PrSO ₃ H(g)	2,3	1,87	4,8	2,54	5,2	1,66

^a Pórusátmérő: nm. ^b Savkapacitás: mmol H⁺ g⁻¹ 12 h oxidáció után.

A monogliceridek szintézise gyakorlati szempontból jelentős és ezért alaposan vizsgált reakció. A hosszú szénláncú zsírsavak (10 szénatomnál hosszabb szénhidrogén lánc) felületaktív tulajdonságokkal rendelkeznek és emulgeátorként komoly szerepet töltenek be az élelmiszeriparban, a gyógyszeriparban és a kozmetikai iparban. A zsírsavak savas tulajdonságú katalizátorok jelenlétében könnyen reagálnak glicerinnel és monogliceridek (7) képződnek (7. ábra).



7. ábra: Monogliceridek szintézise

A mezopórusos szerkezetű anyagok pórusmérete a monogliceridek előállítása szempontjából ideális. Egy különleges probléma azonban felmerül a szintéziskor, ugyanis a reagáló molekulák jellege ellentétes: a glicerin hidrofil míg a zsírsavak (laurinsav, olajsav) hidrofób karakterű. Ez az ellentmondás feloldható, ha a katalizátor hidrofil–hidrofób karakterét megfelelően módosítjuk. Ennek következtében nemcsak a katalitikus aktivitás, de a monogliceridek szelektivitása is növelhető. A monogliceridek szintézisvizsgálata során először Jacobs és munkatársai értek el jelentősebb sikereket [55,60]. A vizsgált katalizátorok: két MCM41-PrSO₃H(g), egy beborítással készült HMS-PrSO₃H(co) és egy szililezéssel készült SiO₂-PrSO₃H(g) amorf szilika. A katalizátorok

jellemző fizikai paramétereit és a katalitikus aktivitásra vonatkozó adatokat a **2. táblázatban** foglaltuk össze.

2. táblázat: Monogliceridek szintézisnél vizsgált katalizátorok jellemzői

Katalizátor	S_{BET}	Sav- kapacitás ^a	Pórus- térfogat ^b	Konv., ^c %	Hozam, ^d %
SiO ₂ -PrSO ₃ H(g) beborítás	240	0,7	0,48	91	51
HMS-PrSO ₃ H(co)	943	1,8	0,32	81	52
MCM41-PrSO ₃ H(g) szililezés	650	0,7	0,38	33	53
MCM41-PrSO ₃ H(g) beborítás	398	1,7	0,19	49	47

Reakciókörülmények: glicerín/laurinsav = 1,5 tömeg % katalizátor glicerínre számolva, 385 K. S_{BET} : m² g⁻¹. ^a mekv g⁻¹. ^b cm³ g⁻¹. ^c Zsírsv konverzió 12 óránál. ^d Monoglicerid hozam

Az eredmények alapján megállapították, hogy a savkapacitás és a katalitikus aktivitás között ebben az esetben nincs szorosabb összefüggés. Sokkal jelentősebb az a megfigyelés, mely szerint a legnyitottabb szerkezetű SiO₂-PrSO₃H(g) katalizátor bizonyult a legaktívabbnak. A szerkezet nyitottságát a fajlagos felület (S_{BET}) és a pórustérfogat arányával lehet jellemezni. Az eredmények alapján elmondható, hogy az aktív centrumok elérhetősége fontos a katalitikus hatékonyság szempontjából.

Pérez-Pariente és munkatársai számos összehasonlító vizsgálatot végeztek, mely során a szulfonsavcsoporttal funkcionizált katalizátorok hidrofíl–hidrofób karakterét módosították [61,78], és vizsgálták a pórusméret hatását is a katalitikus aktivitásra. Az együttes kondenzációval szintetizált MCM41-PrSO₃H(co) katalizátorokat módosították a **2** és **3** funkciós csoporttal (**6. ábra**). A módosítás során két különböző lánchosszúságú templátot és a felület módosítására metil- és propiltrimetoxiszilánt használtak. A metiltrimetoxiszilán statisztikus eloszlásnak megfelelően épül ki a felületen, a propiltrimetoxiszilán pedig kis csoportokat, klasztereket hoz létre. A **3. táblázatban** összefoglaltuk a vizsgált katalizátorok jellemzőit.

A táblázatból kitűnik, hogy a katalitikus aktivitás nő a Me/SO₃H arány növelésével. A metilcsoportok optimális mennyisége 1,8 mekv. Ebben az esetben a glicerín–laurinsav reakció hozama 63 %. Amennyiben a pórusméret 1,4 nm-ről 1,0 nm-re csökken, az aktivitás mindkét reakció esetében (laurinsav és olajsav) szinte megszűnik. Ez alátámasztja azt a feltevést, mely szerint a reakció főként a csatornarendszer belsejében játszódik le, melynek következtében a nagyobb méretű di- és trigliceridek képződése visszaszorul. Az

MCM41-PrSO₃H(co) katalizátorok szintézise során tetrametilammónium-hidroxid is használható. Ebben az esetben megfigyelték a szelektivitás további növekedését észteressítési reakciókban [79].

3. táblázat: Az MCM41-PrSO₃H(co) katalizátorok fizikai és katalitikus paraméterei

	1	2	3	4	5
BET felület, m ² g ⁻¹	579	719	800	853	850
Savkapacitás, mekv g ⁻¹	1,58	1,38	1,44	0,89	0,54
Me, mekv g ⁻¹	0	0,2	0,3	1,8	4,5
TON, mol _{sav} ekv _S ⁻¹ h ⁻¹	1,9	3,6	3,8	6	6

Reakciókörülmények: glicerín/laurinsav = 1, 5 tömeg % katalizátor glicerínre vonatkoztatva, 373 K, 8 h

Tovább vizsgálva az MCM41-PrSO₃H(g) katalizátorokat, a pórusméret hatása más esetekben is megfigyelhető [67]. Minimálisra csökkentve a hidrofób karaktert valamint a savas centrumok mennyiségét, vizsgálták a pórusméret hatását a katalitikus aktivitásra sztearinsav–glicerín reakcióban (4. táblázat). A funkcionálizálást követő oxidáció után a vizsgált katalizátorminták pórusmérete 2,6 és 4,4 nm között változott.

4. táblázat: MCM41-PrSO₃H(g) katalizátorok fizikai és katalitikus paraméterei

Katalizátor ^a	Minta 24	Minta 72	Minta 139	Minta 192	Minta [61] ^b
kéntartalom, mekv g _{kat} ⁻¹	0,16	0,16	0,07	0,12	0,97
Pórusméret, nm	2,6	2,9	3,7	4,4	2,1
TON, ^c mmol _{sav} mekv _S ⁻¹ h ⁻¹	48,0	36,6	40,5	56,1	10,9
Szelektivitás, ^d %	51	48	51	59	64

Reakciókörülmények: glicerín/sztearinsav = 1, 408 K, 5 tömeg % katalizátor, glicerínre vonatkoztatva ^a Kristályosítási idő órában. ^b MCM41-PrSO₃H(co). ^c TON 8 óránál számítva. ^d Monoglicerid szelektivitás

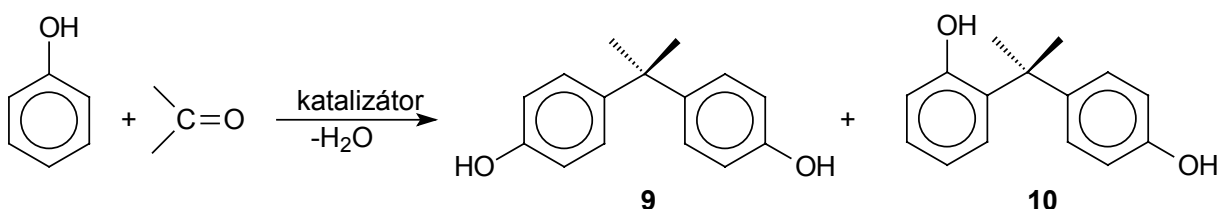
Az eredmények alapján megállapítható, hogy a katalizátorok aktivitása és szelektivitása ellentétes irányban változik. A különbség okát a pórusméret változásával lehet magyarázni. A csatornarendszer belsejében lejátszódó reakció sebességét a reaktáns molekulák diffúziója határozza meg, ami csökken a pórusméret csökkenésével. A nagyobb méretű di- és trigliceridek képződése egyre nehezebbé válik a pórusméret csökkenésével, melynek következtében a monogliceridek szelektivitása megnő [78].

A hexagonális szerkezetű SBA-15 rendszerek belső csatornaátmérője sokkal nagyobb, mint az MCM-41-szerkezeteké. Számos esetben a csatornarendszerek keresztezik egymást (SBA-12, SBA-2), amely elősegíti a reaktánsok és termékek diffúzióját. SBA típusú katalizátorok szintézisével több kutatócsoport is foglalkozik. Diammónium templáttal SBA2-PrSO₃H(co) rendszerek [80], Brij 76 templáttal SBA12-PrSO₃H(co), míg Pluronic 123-mal SBA15-PrSO₃H(co) [81] rendszerek szintetizálhatók. Ezek a katalizátorok azonban nem működtek olyan jól, mint az MCM41-PrSO₃H(co).

2.1.5.2. Kondenzációs reakciók

Az acetofenon és benzaldehid között lejátszódó Claisen–Schmidt-kondenzáció szintén alkalmas modellreakció szulfonsavcsoporttal módosított katalizátorok összehasonlítására. Az MCM-41, SBA-15 és HMS szerkezetű katalizátorok egyformán magas aktivitást mutatnak ebben a reakcióban [58]. Egy másik esetben HMS-PrSO₃H(co) katalizátort szintetizáltak változó kéntartalommal (1–12 %) [62]. A Claisen–Schmidt-kondenzáció eredményei hasonlóak az előző fejezetben tárgyalt észterezés reakció eredményeihez (ld. 2.1.5.1. fejezet).

A biszfenol-A (9 és 10) iparilag jelentős intermedierek polimerek és különböző gyanták szintézisékor. Fenol és acetone reakciójával állítható elő ioncserélő gyanták jelenlétében (8. ábra).



8. ábra: A biszfenol-A szintézise

Cheng és munkatársai MCM41-PrSO₃H(g) és MCM41-PhSO₃H(g) katalizátorokat szintetizáltak szililezéssel és ezeket a biszfenol-A szintézisében alkalmazták [57,82]. A katalizátorok aktívnak és szelektívnek bizonyultak (5. táblázat). Összehasonlítva a zeolitok és MCM-41 szerkezetű katalizátorok eredményeit megállapították, hogy a zeolitok (H-beta, H-ZSM-5, HY) szinte inaktívak. Az ok feltehetően a pórusméretben megfigyelhető különbség. A szelektivitás szintén nagyon alacsony, melyet a nem kívánt oligomer termékek képződésével magyaráznak.

5. táblázat: MCM41-PrSO₃H(g) és MCM48-PrSO₃H(g) katalizátorok viselkedése biszfenol-A szintézise során

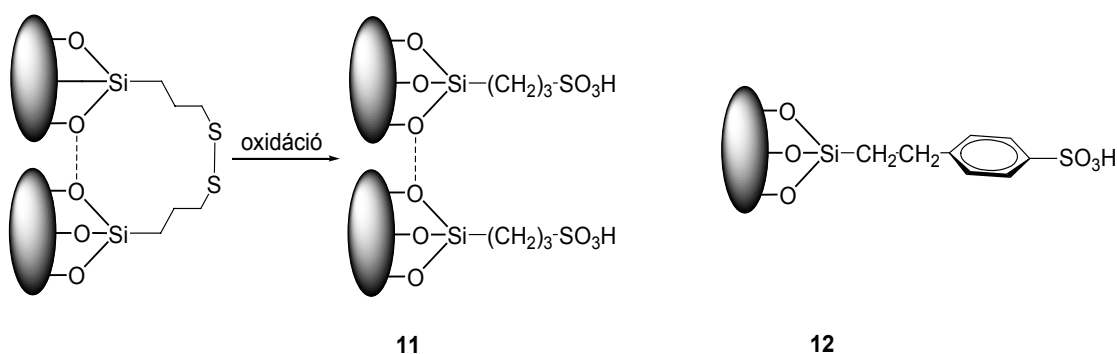
		Kéntartalom ^a	Fenol konverzió, %	<i>p,p'</i> Izomer Szelektivitás
MCM-41	kalcinált	0,81	28,6	91,2
	kalcinált	1,06	35,3 (38,6) ^b	88,6
	nem kalcinált	1,63	23,5	91,6
	nem kalcinált	2,25	27,5	89,8
MCM-48	kalcinált	1,44	29,1	89,7
	nem kalcinált	3,03	38,2	82,6

Reakciókörülmények: fenol/aceton = 1, 373 K, 24 h. Maximális fenol átalakulás 40 %.

^a mekv g⁻¹. ^b 423 K

A katalitikus hatás növelése érdekében magasabb kéntartalmú katalizátorokat is szintetizáltak, nagyobb mennyiségű szililező szer (MPTMS) alkalmazásával. Megfigyelték, hogy ha a szililezést a templátmolekulák eltávolítása előtt (nem kalcinált minták) hajtják végre, a diffúzió hatékonyabb. Ez azzal magyarázható, hogy a templátmolekulák hidrofób részei elősegítik a szintén hidrofób prekursor (MPTMS) beépülését. A magas kéntartalom azonban nem feltétlenül jelenti a katalitikus aktivitás növekedését (**5. táblázat**), ugyanis a kén parciális oxidációja következtében a kialakuló szulfonsavcsoportok száma nem arányos a bevitt tiolcsoportok mennyiségével.

Dufaud és Davis érdekes módon közelítették meg a katalizátorok szintézisét [73]. Különböző szerves szilánok alkalmazásával sikeresen szintetizáltak dimer jellegű savas centrumokat tartalmazó SBA-15 katalizátorokat (**11** funkciós csoport, **9. ábra**). Összehasonlítás céljából propánszulfonsav- és benzolszulfonsav-csoportokat tartalmazó SBA-15 katalizátorokat is előállítottak. A katalitikus eredményeket a **6. táblázatban** foglaltuk össze.

**9. ábra:** Dimer propánszulfonsav (**11**) és *para*-etilbenzolszulfonsav (**12**) felületi funkciós csoport

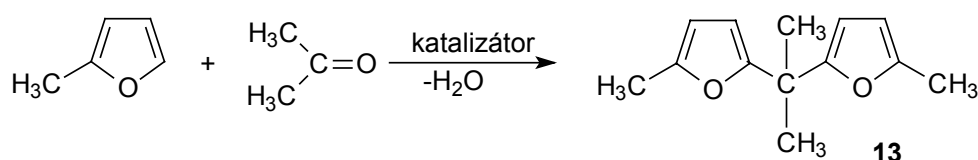
6. táblázat: Az SBA15-SO₃H(g) katalizátorok katalitikus eredményei biszfenol-A szintézisében

Katalizátor	S_{BET}	Kén-tartalom ^a	Sav-kapacitás ^b	Biszfenol-A hozam ^c	<i>p,p'</i> és <i>o,p'</i> arány
SBA15-PrSO ₃ H(g)	619	0,54	0,33	8,8 ^d (8,4) ^e	10 ^d (6,4) ^e
SBA15-(PrSO ₃ H) ₂ (g) (11 felületi funkció)	520	0,65	0,38	18 (18)	12 (8,3)
SBA15-C ₂ PhSO ₃ H(g) (12 felületi funkció)	697	0,29	0,26	13 (11)	3 (3,0)

Reakciókörülmények: fenol/aceton = 7, 358 K, 24 h. S_{BET} : m² g⁻¹. ^a mmol g_{SiO₂}⁻¹. ^b mmol H⁺ g⁻¹. ^c mol biszfenol-A (mol aktív centrum)⁻¹. ^d GC analízis alapján. ^e A zárójelben lévő értékek NMR mérések alapján

Az eredmények összehasonlítása alapján látható, hogy a benzolszulfonsav-csoportok nagyobb hatásfokkal katalizálják a reakciót, a propánszulfonsav-csoportokkal funkcionizált katalizátorok szelektivitása azonban magasabb, mint a homogén katalizátoroké. A dimer funkciós csoportot tartalmazó katalizátor (**11** funkciós csoport, **9. ábra**) bizonyul a legszelektívebbnek. A katalitikus aktivitások között megfigyelhető jelentős különbség jól magyarázható a két proximális szulfonsavcsoport között kialakuló kölcsönhatással.

Egy másik fontos kondenzációs modellreakció a 2,2-bisz(5-dimetilfuril)propán (**13**) szintézise, mely a makromolekuláris kémia fontos köztterméke (**10. ábra**).

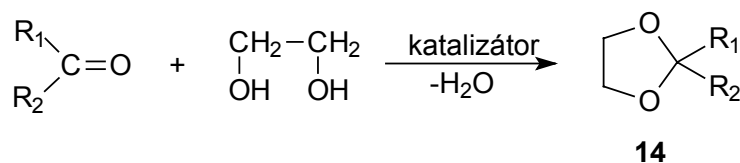
**10. ábra:** A 2,2-bisz(5-dimetilfuril)propán szintézise

A reakciókat funkcionizált MCM-41 és HMS szerkezetű katalizátorokkal hajtották végre [55]. Négy katalizátort vizsgáltak, melyek mindegyike hatékonyabb, mint a zeolitok: jelentősen javul a szelektivitás (>95 %) és a konverzió is (52–85 %). A legaktívabb katalizátor a beborítással készült MCM41-PrSO₃H(g), mely 82 %-os hozamot eredményezett.

2.1.5.3. Acetáلكépzés

A védőcsoportok kialakítása nagyon fontos a szintetikus szerves kémiában. A heterogén katalizátorokat széles körben lehet védőcsoportok kiépítésére és eltávolítására használni [83]. Az acetáلكépzés az egyik legelterjedtebb módszer a karbonilcsoport

védésére, mert az oxovegyületek könnyen reagálnak etán-1,2-diollal 1,3-dioxacikloalkánok képződését eredményezve (**11. ábra**).



11. ábra: Gyűrűs acetálok képződése

A gyűrűs acetálok (**14**) képzése magas konverzióval valósítható meg ciklohexanon, pentanal és benzaldehid felhasználásával MSU-PhSO₃H(co) katalizátorral, amelyet a fenilszubsztituált prekursor szulfonálásával készítettek (**5. ábra**). A saverősség és a katalitikus aktivitás közötti összefüggést HMS-PrSO₃H(co) és SBA15-PrSO₃H(co) katalizátorok acetálképzési reakciójával vizsgálták, és az eredményeket összehasonlították szulfonsavas gyantákon nyert hasonló adatokkal [84]. Azt tapasztalták, hogy vizes közegben a szulfonsavas gyanták aktívabbnak bizonyultak a mezopórusos rendszereknél. A katalitikus aktivitás jól összeegyeztethető a pH-metriás titrálás során kapott eredményekkel. 1,2-Diklórbenzolban és acetonitrilben azonban már más a helyzet. Ezekben az oldószerekben a szulfonsavtartalmú szilikát anyagok jobb katalizátornak bizonyulnak. Az erősebb savas karakter a felületen lévő szulfonsavcsoportok egyenetlen eloszlására vezethető vissza. A savas centrumok a pórusok bejáratánál klasztereket hoznak létre, melyek között szoros kölcsönhatás alakul ki és így erősítik a katalizátor savas karakterét [85]. Arnett arra a feltételezésre jutott a kísérletek során, hogy a szulfonsav anion és a disszociálatlan szulfonsavcsoport között kölcsönhatás alakul ki, melynek következtében erősödik a savas karakter.

Davis és munkatársai vizsgálták a HMS-PhSO₃H(co), HMS-C₂PhSO₃H(co) (**12** funkciós csoport, **9. ábra**) és szulfonsavcsoporttal módosított béta zeolitok alakszelektív tulajdonságait [86]. A béta-PrSO₃H(co) volt az egyetlen katalizátor, amely alakszelektivitást mutatott a ciklohexanon és az 1-pirénkarboxaldehid etán-1,2-diollal végzett acetálképzésében: a ciklohexanon 200-szor gyorsabban reagál, mint az 1-pirénkarboxaldehid. A különbséget egyértelműen a zeolitok szűk pórusméretével magyarázzák.

A felületen módosított amorf szilikát alapú katalizátorokat vizsgálták acetecetészter-etán-1,2-diol reakcióban, melynek eredményeit a **7. táblázat** foglalja össze [68].

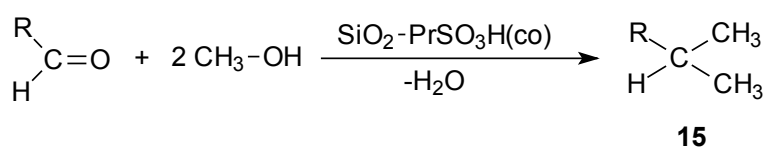
Mellékreakciók, mint például észterhidrolízis és átésztereződés, csak minimális mértékben következtek be.

7. táblázat: Az SiO₂-PrSO₃H(g) katalizátorok aktivitása az acetecetészter és etán-1,2-diol reakciója során

Katalizátor ^a	S _{BET}	Savkapacitás ^b	A frukton hozama, %
SiO ₂ -PrSO ₃ H5	384	0,348	73,5
SiO ₂ -PrSO ₃ H10	379	0,430	81,3
SiO ₂ -PrSO ₃ H20	374	0,812	82,4
SiO ₂ -PrSO ₃ H30	368	0,844	84,3
SiO ₂ -PrSO ₃ H40	362	0,902	81,9

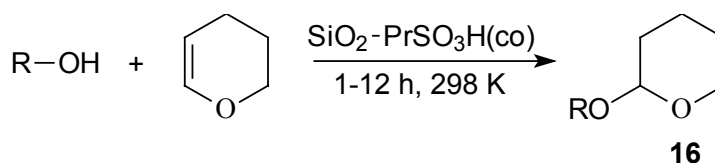
Reakciókörülmények: 12 mmol mindkét kiindulási anyagból, toluol (20 ml), 0,2 g katalizátor, 373 K, 2 h. S_{BET}: m² g⁻¹. ^a A megadott számértékek a 3-merkaptopropil-trimetoxiszilán %-os mennyiségét reprezentálják a szintéziseleegyben. ^b A kemisorbeált ammónia mennyisége (mmol g⁻¹) 373 K-en

A SiO₂-PrSO₃H(co) (savkapacitás: 0,83 mekv g⁻¹) nagyon hatékony és újrahasznosítható katalizátor számos aldehyd és metanol acetálcépzési reakciójában (**12. ábra**) [74]. Alifás, aromás és konjugált telítetlen aldehydeket 80–90 %-os hozammal sikerült a megfelelő dimetilacetállá alakítani 1–20 órás reakcióidővel. Az egységnyi aktív centrumon átalakuló molekulák száma néhány esetben elérte a 9000-et. A ketonok közül az oktán-2-on nem reagált, de a ciklohexanon és a 4-*terc*-butilciklohexanon könnyedén reakcióba lépett és 87–90 %-os hozammal képződött a dimetilacetál ismételt katalitikus ciklusokon keresztül is.



12. ábra: Aldehyde acetálcépzési reakciója metanollal

Ezek a katalizátorok jól működnek alkoholok tetrahidropirenilezési reakcióiban is, így hidroxilcsoportok védelme is könnyen megvalósítható (**13. ábra**).

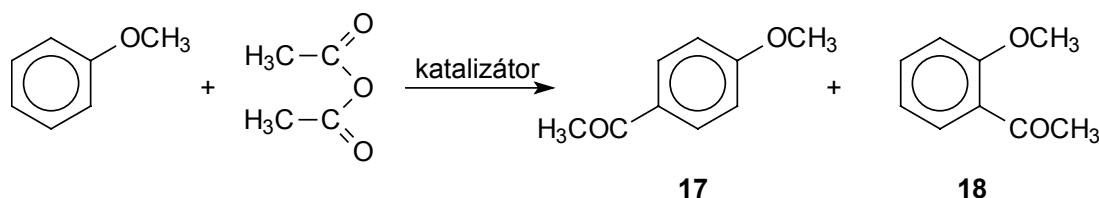


13. ábra: Alkoholok tetrahidropirenilezése

Az alkoholok minden fajtája (primer és szekunder alifás, benzil, allil, etinil valamint gyűrűs) könnyen átalakítható enyhe körülmények között is (1–12 h, szobahőmérséklet) a megfelelő tetrahidropiránil-éterre (**16**) akár 80 %-os konverzióval. A védőcsoport eltávolítása is könnyen végbemegy ilyen körülmények között. A hexán-1-ol tetrahidropiránil-éter származéka például 91 %-ban hexán-1-ollá alakul rövid idő alatt (2 h, szobahőmérséklet). Az MCM41-PrSO₃H(co) még ennél is aktívabb etanol tetrahidropiránilezési reakciójában (96 % konverzió, 273 K, 10 min) [56].

2.1.5.4. Friedel–Crafts-reakciók

Az SBA15-PrSO₃H(co) és SBA15-C₂PhSO₃H(co) katalizátorokat (**12** felületi funkciós csoport, **9. ábra**) Melero és munkatársai szintetizálták és az anizol acetilezési reakciójában (**14. ábra**) tesztelték [75].



14. ábra: Az anizol acetilezése

A **8. táblázat** foglalja össze az oldószerek nélküli reakciók eredményeit. Az SBA15-C₂PhSO₃H(co) katalizátorok aktivitása jóval nagyobb az SBA15-PrSO₃H(co) katalizátorokénál. Ez a különbség a savas centrumok erőssége közötti különbséggel magyarázható. A fajlagos aktivitás (TON) hosszabb időintervallumot vizsgálva, szintén hasonló eredményeket mutat.

8. táblázat: Az SBA15-C₂PhSO₃H(co) és SBA15-PrSO₃H(co) katalizátorok aktivitása az anizol acetilezésében

Katalizátor ^a	<i>S</i> _{BET}	Sav- kapacitás ^b	Anizol konverzió, %	17/18 szelektivitás	TON ^d
C ₂ PhSO ₃ H10	720	1,7	24,0 (31,0) ^c	95,2/4,8	93
C ₂ PhSO ₃ H20	733	2,9	35,0	95,5/4,5	84
PrSO ₃ H10	666	1,6	1,0	95,4/4,6	13

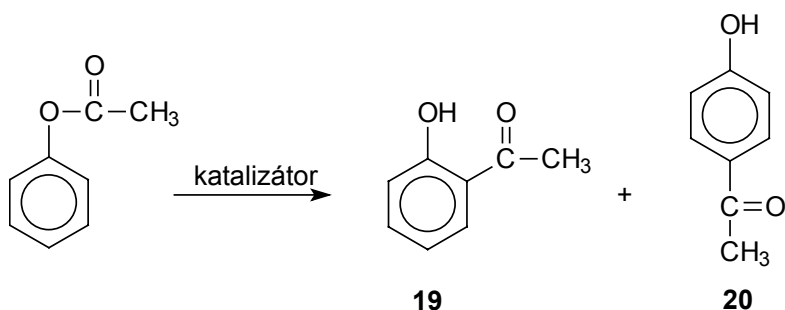
Reakciókörülmények: 185 mmol anizol, 196 mmol ecetsavanhidrid, 0,5 g katalizátor, 398 K, 3 h. ^a Az organoszilán mennyisége (%) a szintéziselegyenben. ^b mmol H⁺ g_{SiO₂}⁻¹. ^c 423 K. ^d 8 óránál

Ezek a katalizátorok hamar dezaktiválódnak és elveszítik teljes aktivitásukat. A vizsgálatok alapján a katalizátorok aktív centruma nem válik le a felületről, így a dezaktiválódás a katalitikus felületen adszorbeálódott, többszörösen acilezett termékekkel magyarázható. Ez megfigyelhető a béta zeolitok esetén is [87], ahol a *para*-izomer szelektivitása nagyobb, mint 95 %, függetlenül a katalizátor pórusméretétől, vagyis ebben az esetben nem beszélhetünk alakszelektivitásról.

A kicsit nagyobb méretű 2-metoxinaftalin acilezését szintén vizsgálták SBA15- $\text{C}_2\text{PhSO}_3\text{H}(\text{co})$ katalizátorral [75], amely nagy aktivitást mutatott oldószer nélküli reakcióban. Négy izomert sikerült izolálni (1-, 3-, 6- és 8-acetoxi-2-metoxinaftalin). Sajnos az 1-acetoxi-2-metoxinaftalin volt a főtermék és nem a kívánt 6-acetoxi-2-metoxinaftalin, mely a Naproxen prekursor molekulája. Az intermolekuláris átacetilezés során a 6-acetoxi-2-metoxinaftalin csak abban az esetben képződik, ha a 2-metoxiacetofenont feleslegben alkalmazzák [88].

Az anizol acilezési reakcióját további négy amorf szerkezetű $\text{SiO}_2\text{-PrSO}_3\text{H}(\text{g})$ katalizátorral is megvalósították [68]. Ezek a katalizátorok ebben a reakcióban nem bizonyulnak aktívnak (8–14 %-os átalakulás 48 óra alatt). Az eredmények igazolják egy korábbi irodalomban [75] leírt feltételezést, mely szerint a propánszulfonsav-csoportok sáverőssége nem megfelelő, így a Friedel–Crafts-acilezési reakcióban gyengén működnek.

Koujout és Brown vizsgálták a $\text{HMS-PrSO}_3\text{H}(\text{co})$ és $\text{SBA15-PrSO}_3\text{H}(\text{co})$ katalizátorokat többféle reakcióban is, annak érdekében, hogy feltérképezzék a sáverősség és katalitikus aktivitás közötti összefüggést [84]. Az egyik ilyen vizsgált reakció az anizol acilezése benzoeszavanhidriddel. Anizol felesleget alkalmazva, a módosított szilika katalizátorok aktívnak bizonyultak. A fenil-acetát Fries-átrendeződése (15. ábra) hasonló folyamat, melyet szintén $\text{SBA15-PrSO}_3\text{H}(\text{co})$ és $\text{SBA15-C}_2\text{PhSO}_3\text{H}(\text{co})$ (12 funkciós csoport, 9. ábra) katalizátorokkal tanulmányoztak [89].

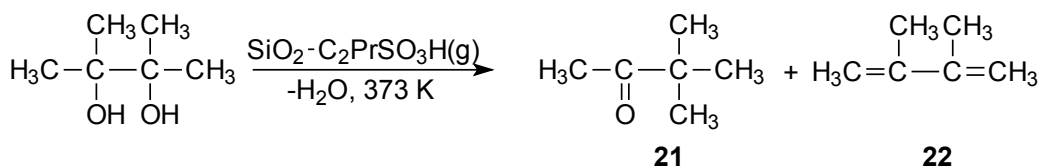


15. ábra: A fenil-acetát Fries-átrendeződése

A katalizátorok a vártnak megfelelően működnek, ugyanis az aromás szulfonsavcsoport katalitikusan aktívabb, mint a propánszulfonsav-csoport. A katalizátorokkal azonban magas alakszelektivitást lehet megvalósítani. A *para/orto* (**20/19**) izomer arány közel 2, míg homogén körülmények között, metánszulfonsav jelenlétében ez az érték csak 0,6.

2.1.5.5. Egyéb reakciók

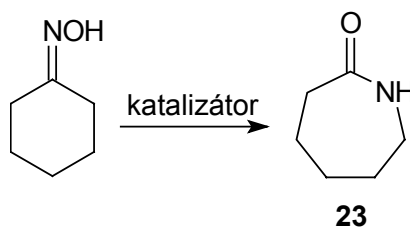
A szulfonsavcsoporttal módosított amorf szilika katalizátorok [$\text{SiO}_2\text{-C}_2\text{PhSO}_3\text{H(g)}$, **12** felületi funkció, **9. ábra**] egyik legkorábbi alkalmazása a ditercier diolok dehidratációs reakciója [**89**]. A 2,3-dimetilbután-2,3-diol pinakol átrendeződéssel 3,3-dimetilbután-2-onná (**21**) alakul (**16. ábra**).



16. ábra: Pinakol átrendeződés

A reakcióban víz 1,2-eliminációjával kis mennyiségű 2,3-dimetilbuta-1,3-dién (**22**) is képződik, de a katalizátor mennyiségének növelésével a reakció inkább az átrendeződés irányába tolódik el. A teljes konverzióhoz 25 tömeg % katalizátor szükséges.

Egy másik típusú átrendeződés, a ciklohexanon-oxim átalakulása ϵ -kaprolaktámmá (**23**) Beckmann-átrendeződéssel (**17. ábra**). Ezt a reakciót a közelmúltban tanulmányozták **1** (**6. ábra**) és **12** (**9. ábra**) csoportokkal módosított SBA-15 típusú katalizátorokkal [**90**]. Az oldószerek polaritása komolyan befolyásolja a katalizátorok aktivitását és a vizsgálatok alapján a klórbenzol bizonyult a legmegfelelőbbnek (**9. táblázat**).



17. ábra: A ciklohexanon-oxim Beckmann-átrendeződése

9. táblázat: Az SBA-15-alapú katalizátorok aktivitása a ciklohexanon-oxim Beckmann-átrendeződésében (**17. ábra**)

Katalizátor ^a	S_{BET}	Savkapacitás ^b	Konverzió, %	Laktám szelektivitás	TON ^c
SBA15-C ₂ PhSO ₃ H(co)5	768	0,80	30,5	70,2	3,21
SBA15-C ₂ PhSO ₃ H(co)10	652	1,46	46,1	73,5	3,09
SBA15-C ₂ PhSO ₃ H(co)15	560	2,03	51,9	81,3	2,98
SBA15-PrSO ₃ H(co)10	857	1,50	40	42	n.a.

Reakciókörülmények: 2 mmol ciklohexanon-oxim, 20 ml klórbenzol, 0,2 g katalizátor, 403 K, 24 h. ^a Az értékek az organoszilán mennyiségét mutatják (mol %) a szintéziselegyenben.

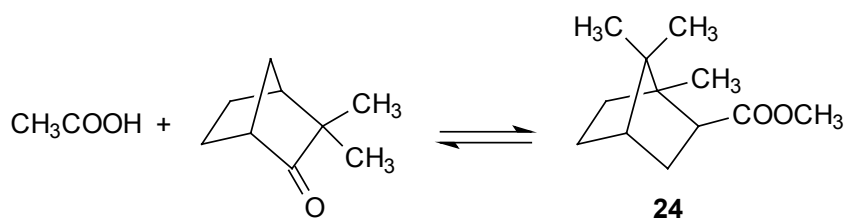
^b mmol H⁺ g_{SiO₂}⁻¹. ^c Laktám (mol)/savkapacitás (mol). n.a.: nincs adat

A **23** konverziója és szelektivitása egyaránt nő a savkapacitás növekedésével valamint a hőmérséklettel, és az aromás szulfonsav funkciós csoport aktivitása ebben az esetben is magasabb.

Szintetizáltak olyan SBA15-PrSO₃H(co) típusú katalizátort (fajlagos felület 674 m² g⁻¹, pórusméret 7,4 nm, savkapacitás = 1,6 mekv H⁺ g_{SiO₂}⁻¹) [**59**], amely nagy hatásfokkal katalizálta magas nyomáson a metanol és izobutil-alkohol dehidratálását dimetil-éterre és izobutil-metil-éterre. A katalizátor aktivitása meghaladja más szervetlen savak és szilárd polimer savak aktivitását is. Másik előnye, hogy nagy szelektivitással képződik az éter már alacsony hőmérsékleteken is (butén képződés nem volt megfigyelhető 400 K alatt). A kinetikai elemzés igazolja azt a tényt, hogy az izobutil-alkohol jobban adszorbeálódik a Brønsted-savas centrumokon, mint a metanol.

Egy újabb tanulmányban leírták, hogy ez a katalizátor több mint 1600 órán keresztül magas nyomáson és hőmérsékleten is stabil maradt [**91**]. Mivel az izobutilén képződési energiája alacsony, az alacsonyabb reakcióhőmérséklet és a magas nyomás kedvez az éterképződésnek.

Két amorf szilika rendszert (Aerosil OX50 és Aerosil 200) is funkcionálisztak a **4** és **5** funkciós csoportokkal (**6. ábra**). A szintézis során a beborításos technikát alkalmazták és a katalizátorokat az izobornil-acetát (**24**) szintézisében próbálták ki (**18. ábra**) [**72**].

**18. ábra:** Az izobornil-acetát képződése

A szilárd savas katalizátorok aktivitása szinte azonos a homogén körülmények között, metánszulfonsavval katalizált reakcióban tapasztalt reaktivitással (**10. táblázat**).

10. táblázat. Aerosil katalizátorok jellemzése és katalitikus aktivitása

Katalizátor	S_{BET}	Savkapacitás ^a	Sebességi állandó ^b
SiO ₂ -PrSO ₃ H(g) ^c 4 funkciós csoport	50	0,059	3,3 (3,0) ^d
SiO ₂ -PrSO ₃ H(g) ^c 4 funkciós csoport	200	0,24	(3,8) ^d
SiO ₂ -C ₁₁ SO ₃ H(g) ^c 5 funkciós csoport	50	0,056	2,9
CH ₃ SO ₃ H	-	-	2,1

Reakciókörülmények: 0,7 mol mindkét reagensből, ecetsavanhidrid (1 ml), 5 g katalizátor, 338 K. S_{BET} : m² g⁻¹. ^a mmol H⁺ g⁻¹. ^b 10⁻⁴ l² mol⁻² s⁻¹. ^c Aerosil OX50 szilika. ^d 10⁻² l² mol⁻² s⁻¹. ^e Aerosil 200 szilika. A zárójelben lévő értékeket víz jelenlétében mérték az indukciós periódus után (1,26 ml vizet adtak a reakcióhoz ecetsavanhidrid helyett)

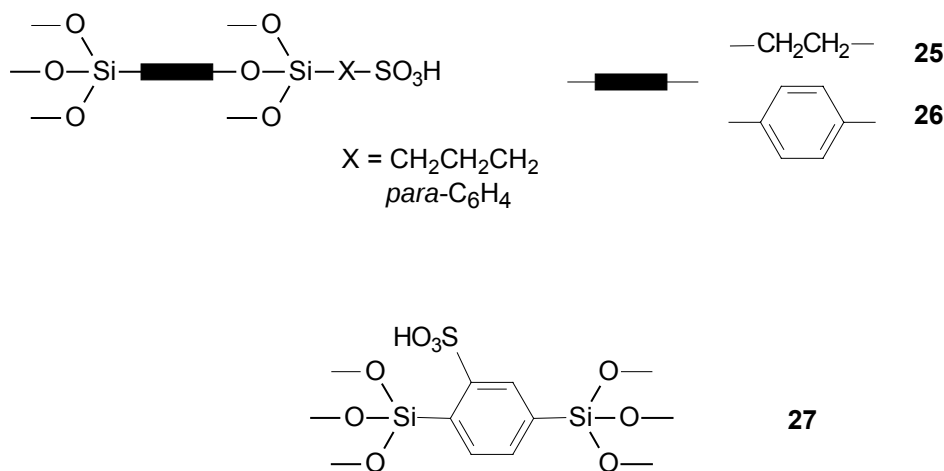
Víz jelenlétében a katalizátor aktivitása megnő, azonban ilyen körülmények között szükség van egy rövid indukciós periódusra. A víz szerepe feltehetően a protonátmenet elősegítése, mely a savas centrum és az alkén között megy végbe. Ennek megfelelően egy új reakcióút nyílik meg. A reakció során a szulfonsavas funkció nem távozik el a katalizátorról, tehát a homogén fázisú reakció lehetősége kizárható.

2.2. PERIODUSOS MEZOPÓRUSOS RENDSZEREK (PMO)

2.2.1. Szintézis

A szerves–szervetlen hibrid anyagok egyedi képviselői a poliszilszeszkvioxánok [1,2]. Ezek a szilárd anyagok a bisz-trialkoxiorganoszilán monomerek szol–gél polimerizációjával szintetizálhatók, melynek következtében a szerves csoport beépül a szilárd hálózatba. Az ilyen módon előállított amorf rendszerek pórusos szerkezetűek és jól alkalmazhatók optikai és elektromos készülékekben, kerámiákban, valamint adszorbensként és katalizátorhordozóként. Abban az esetben, ha szerkezetirányító molekulákat adunk a szol–gél szintéziselegyebe, periódusos mezopórusos organoszilikákat (PMO) lehet létrehozni, melyek hálózatába a szerves molekulák egyenletesen épülnek be. A micellákkal elősegített szintézis során rendezett szerkezetek jönnek létre, melyek csatornarendszere hexagonális és pórusrendszere szűk eloszlású. A falba beépülő szerves molekulák növelhetik a PMO rendszer merevségét, ellenálló képességét. A katalizátorok

hidrofil–hidrofób jellegének szabályozása kontrollálható, mely a katalitikus alkalmazást tovább bővíti, mivel elősegíti a reaktánsmolekulák orientációját és növeli a katalizátor aktivitását és szelektivitását [31].



19. ábra: Szulfonsavcsoporttal módosított PMO rendszerek

A prekursor molekulák megfelelő megválasztásával számos szerves funkciós csoportot lehet a PMO szerkezet csatornarendszerének falába beépíteni. A leggyakrabban beépített csoportok az etán [92-94], etilén [93], benzol [95-98], bifenil [99,100] és tiofén. Sikeresen szintetizáltak olyan szilárd anyagokat is, melyeket amino- [101] és szulfonsavcsoportokkal [102-104] funkcionizáltak, és így katalizátorként felhasználhatóak. A poliszilszeszkvioxánok első katalitikus alkalmazását 2002-ben írták le, ahol benzol-szilika xerogélt alkalmaztak [105]. Az aminocsoporttal módosított katalizátorok aktívnak bizonyultak Knoevenagel-kondenzációban és könnyen összehasonlíthatóak aminopropil-csoporttal módosított szilika katalizátorokkal.

A közelmúltban szintetizáltak olyan PMO rendszereket, melyeket szulfonsavcsoporttal módosítottak. Elsőként a tiolcsoporttal módosított katalizátor prekuzort állították elő együttes kondenzációval vagy utólagos módosítással, majd a tiolcsoportokat H_2O_2 -dal oxidálták. Együttes kondenzáció során a 3-merkaptopropiltrimetoxiszilánt (MPTMS) és 1,4-bisz(trietoxiszilil)benzolt (BTEB) vagy 1,2-bisz(trietoxiszilil)etánt reagáltatják ionos (oktadeciltrimetilammónium-klorid) [102] vagy semleges (poliéter) [103] templát jelenlétében. Az etánnal módosított katalizátort (25 funkciós csoport, 19. ábra) tesztelték fenol izopropilezési reakciójában. Ez a katalizátor aktívabbnak bizonyult, mint a ZSM-5 és stabilitása is jobb, mint például a hasonló MCM-41 katalizátoré [106]. Egy másik tanulmányból kiderül, hogy az etánnal módosított

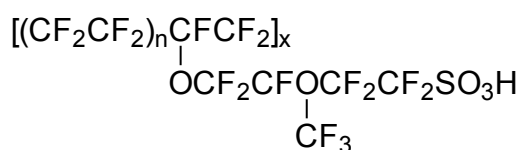
katalizátor aktivitása biszfenol-A reakciójában magasabb, mint a benzollal módosított katalizátoré, illetve az utólagos módosítással készült katalizátor aktivitása magasabb, mint az együttes kondenzációval készült katalizátoré. Ez azzal magyarázható, hogy az aktív centrumok eloszlása egyenetlen. Utólagos módosítás során az aktív centrumok a katalizátor felületén valamint a csatornák bejárata körül halmozódnak fel, melynek következtében a reaktánsmolekulák könnyebben hozzáférnek. Egy korábbi irodalomban leírtak egy olyan katalizátort, mely etánt és különböző mennyiségű MPTMS-t is tartalmaz [107]. E katalizátorok savas karaktere megnőtt, azonban porozitásuk, szerkezetük rendezettsége valamint az oxidáció határfoka lecsökkent. A 40 % MPTMS-t (savkapacitás = 0,98 mmol H⁺g⁻¹) tartalmazó katalizátort két reakcióban is tesztelték (észteresítés, észterhidrolízis) és azt tapasztalták, hogy aktivitása összemérhető a Nafion H[®]-ével.

Inagaki írta le a benzol (26 funkciós csoport, 19. ábra) [102] és bifenil [107,108] csoportokat tartalmazó, szulfonsavcsoporttal módosított PMO katalizátorok (27 funkciós csoport, 19. ábra) szintézisét. A szintézis során együttes kondenzációt alkalmaztak bázikus közegben, kationos tenzid jelenlétében. Jelenleg azonban katalitikus alkalmazásukról kevés hivatkozás található az irodalomban, hiszen csak észteresítési reakcióban tesztelték ezeket a katalizátorokat [108]. A benzolszulfonsav-csoporttal módosított PMO rendszereket katalizátorként eddig még nem vizsgálták.

2.3. FLUORALKÁNSZULFONSAV-TARTALMÚ RENDSZEREK

2.3.1. Szintézis

A Nafion H[®] rendszerek perfluorozott szulfonsavas gyanták (20. ábra), melyek savas karaktere összemérhető a 100 %-os kénsavéval. Ez az α-helyzetű fluoratom negatív induktív effektusával magyarázható, mely a savas karaktert nagymértékben befolyásolja. Ennek megfelelően a Nafion H[®] gyantákat számos szerves kémiai reakcióban savas katalizátorokként alkalmazzák [109,110].



20. ábra: A Nafion H[®] gyanta szerkezete

A tömbi fázisban alkalmazott Nafion H[®] gyanták hátrányos tulajdonsága, hogy fajlagos felületük nagyon kicsi ($\sim 0,02 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), így a reagáló molekulák számára a katalitikus centrumok nagy része nem hozzáférhető. Ennek következtében a tömegegységre számolt fajlagos aktivitás nagyon alacsony. Harmer és munkatársai szintetizáltak olyan Nafion H[®]-szilika nanokompozitokat, melyek fajlagos felülete jelentősen nagyobb, mint a tömbfázisú Nafion H[®]-é [111]. Az úgynevezett szol–gél technikával készült katalizátorok fajlagos felülete meghaladhatja az $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ -ot is és ennek eredményeként a fajlagos aktivitás jelentősen megnő. Ez azzal magyarázható, hogy a Nafion H[®] részecskék a szintézis során kis részecskemérettel, egyenletesen épülnek be a porózus szilika hálózatba ($< 100 \text{ nm}$). Az ilyen típusú nanokompozitok katalitikus aktivitása kiemelkedően magas [106,112-115]. Ilyen katalitikus rendszer a kereskedelmi forgalomban is kapható SAC-13, amely a fent említett szol–gél módszerrel készült és számos savkatalizált reakcióban sikeresen alkalmazták [112,115-117].

A Nafion H[®] fajlagos felületének növelése során felmerült a mechanokémiai őrlés lehetősége, melyet egyre gyakrabban alkalmaznak katalizátorok szintézisekor [118]. Számos esetben sikerült már mechanokémiai őrléssel egyedi tulajdonságú katalizátorokat létrehozni, melyek egyedisége az őrlés során kialakuló nanoméretű részecskékben rejlik. Vadrine és munkatársai például heteropolisavakat diszpergáltak mechanokémiai őrléssel és sikeresen szintetizáltak nagy fajlagos felületű és rendkívül aktív katalizátorokat, melyek bután izomerizálásánál sikeresen alkalmazhatók [119].

2.3.2. Katalitikus átalakulások

A szol–gél módszerrel készült Nafion H[®]-tartalmú nanokompozit katalizátorok katalitikus aktivitását számos reakcióban vizsgálták és összehasonlították más szilárd savas rendszerekkel is.

2.3.2.1. Friedel–Crafts-reakciók

A Nafion H[®]-szilika nanokompozitokkal elsőként Harmer és munkatársai foglalkoztak. A nanokompozitokat benzol és toluol alkilezési reakciójában próbálták ki [111] és azt tapasztalták, hogy a 13 % Nafion H[®]-szilika katalizátor aktivitása nagyobb, mint a Nafion NR50 és az Amberlyst 15 katalizátoroké a benzol–propén reakcióban (11. táblázat). A heptén reakciója során hasonló eredményeket kaptak. Az Amberlyst 15 fajlagos aktivitása, a magas savkapacitás ellenére alacsony, ami az aktív centrumok gyenge savas karakterével magyarázható.

11. táblázat: Benzol izopropilezése propénnel különböző Nafion H[®]-tartalmú katalizátorokkal

Katalizátor	Reakciósebesség		Savkapacitás, mmol H ⁺ g ⁻¹
	mmol (g _{kat} h) ⁻¹	mmol (mmol H ⁺ g) ⁻¹	
Amberlyst 15	0,61	0,89	4,4
Nafion NR50	0,30	0,34	0,89
13 % Nafion H [®] - szilika nanokompozit	1,98	16,50	0,12

Reakciókörülmények: a propént átbuborékolatták benzolon 333 K-en, 2 g katalizátor

A benzol alkilezése dodec-1-énnel lineáris alkilbenzolokhoz (LAB) vezet. A LAB-ok fontos szerepet játszanak a felületaktív anyagok szintézisének. A kedvezményezett termék a 2-fenildodekán. Ideális esetben a LAB termékek magas konverzióval (95 %) és nagy szelektivitással (99 %) képződnek [120,121]. A Nafion H[®] rendszerekkel az alacsonyabb konverzió értékeknél a 2-fenildodekán képződésének szelektivitása alacsonyabb (28 %), azonban ez még mindig magasabb, mint az iparban alkalmazott HF esetében (15–18 %). A Nafion H[®]-nanokompozitok alkalmazása más szempontból is előnyös, ugyanis kevésbé katalizálják az izomerizációs reakciókat, így az elágazó alkilbenzolok csak kis mennyiségben képződnek.

A különböző Nafion H[®] rendszereket benzol [122], toluol [123], *para*-xilol [106] és naftalin [124,125] benzil-alkohollal történő Friedel–Crafts-alkilezési reakcióban szintén vizsgálták. Az eredményeket a 12. táblázatban foglaltuk össze.

12. táblázat: A benzol és *para*-xilol alkilezése benzil-alkohollal^a

Katalizátor	Benzol ^b		<i>para</i> -Xilol ^c	
	mmol (g _{kat} h) ⁻¹	mmol (mmol H ⁺ h) ⁻¹	mmol (g _{kat} h) ⁻¹	mmol (mmol H ⁺ h) ⁻¹
13 % Nafion H [®] - szilika nanokompozit	103,0	1030,0	178,0	1780,0
Nafion NR50	11,6	13,0	41,9	47,1
Amberlyst 15	3,3	0,8	0,9	0,2
TFSA ^d	580,0	87,0	4030,0	606,0

^a Az adatok 20 %-os konverzióra vonatkoznak. ^b Reakciókörülmények: 75 g benzol, 7,5 g *para*-metilbenzil-alkohol, 2 g katalizátor, 353 K. ^c Reakciókörülmények: 75 g *para*-xilol, 7,5 g *para*-metilbenzil-alkohol, 0,5 g katalizátor, 373 K. ^d TFSA: trifluormetánszulfonsav

Különböző aromás rendszereket 13 % Nafion-szilika nanokompozitok segítségével sikeresen alkilezték benzil-kloriddal. Azt tapasztalták, hogy az alkilezés aktivált aromás

vegyületekkel (toluol, xilol) magas konverzióval valósítható meg. A benzol valamint a csökkent aktivitású aromás rendszerek (nitobenzol, metil-benzoát) alacsony konverzióval alakulnak át. A klórbenzol és a naftalin alkalmazása során ugyancsak magas konverziót találtak, akár több katalitikus cikluson keresztül is.

2.3.2.2. A 2-fenilpropén dimerizációja

Harmer és munkatársai különböző Nafion H[®]-tartalmú katalizátorokat vizsgáltak 2-fenilpropén dimerizációs reakciójában és az eredményeket összehasonlították más szilárd és folyadék fázisú savakkal [117,126,127]. A Nafion NR50-el valamint a 13 % és 40 % Nafion H[®]-szilika nanokompozitokkal teljes átalakulást lehet megvalósítani. A Nafion H[®] nanokompozitokkal főtermékként gyűrűs indánszármazék, míg a Nafion NR50-nel döntően alkénszármazék képződik. A katalizátorok aktivitását és a termékek szelektivitását komolyan befolyásolja a 2-fenilpropén kiindulási koncentrációja, az oldószer, valamint gőzfázisú reakciók esetében a kontaktidő. A katalizátorok dezaktiválódása oligomer rétegek kialakulásával magyarázható. Kinetikai vizsgálatokat végezve megfigyelték, hogy ebben a reakcióban a vizsgált heterogén rendszerek közül a 13 % Nafion H[®]-szilika katalizátor a legaktívabb [128]. A Nafion NR50 aktivitása kismértékben megnő *para*-krezolban, mivel a duzzadás következtében az aktív centrumok könnyebben elérhetőek (13. táblázat). A nanokompozitok esetében ilyen hatás nem figyelhető meg. Az eredmények alapján tehát megállapítható, hogy a szulfonsavcsoportok hozzáférhetősége komolyan befolyásolja a katalitikus aktivitást.

13. táblázat: A katalizátorok aktivitása 2-fenilpropén dimerizációs reakciójában [134]^a

Katalizátor	Oldószer	
	Kumol	<i>para</i> -Krezol
13 % Nafion H [®] -szilika nanokompozit	110,1	106,8
Nafion NR50	0,1	2,3
Amberlyst 15	0,6	0,3
TFSA	– ^b	15000

Reakciókörülmények: 6 g 2-fenilpropén, 54 g oldószer, 323 K.

^a Elsőrendű reakciósebességi állandó. ^b A TFSA nem oldódik kumolban így az aktivitás nem határozható meg

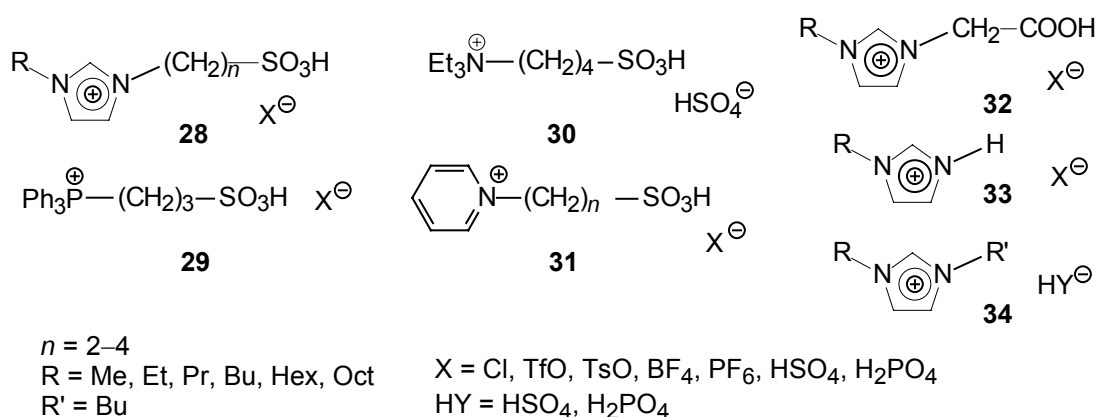
2.4. IONOS FOLYADÉKOK

2.4.1. Szintézislehetőségek és katalitikus alkalmazások

Az utóbbi évtizedekben kifejlesztett és széleskörűen tanulmányozott ionos folyadékokat gyakran a „zöld kémia” különleges oldószereinek nevezik és egyre szélesebb körben alkalmazzák őket szerves szintézisekben oldószerként [129-137], illetve katalizátorként [137-139]. Különleges tulajdonságaik – extrém alacsony gőznyomás, magas termikus és kémiai stabilitás, valamint az újrafelhasználás lehetősége – miatt ideális oldószerként használhatók sokfajta szintetikus folyamatban, ugyanakkor hasznosnak bizonyultak katalitikus átalakulásokban is.

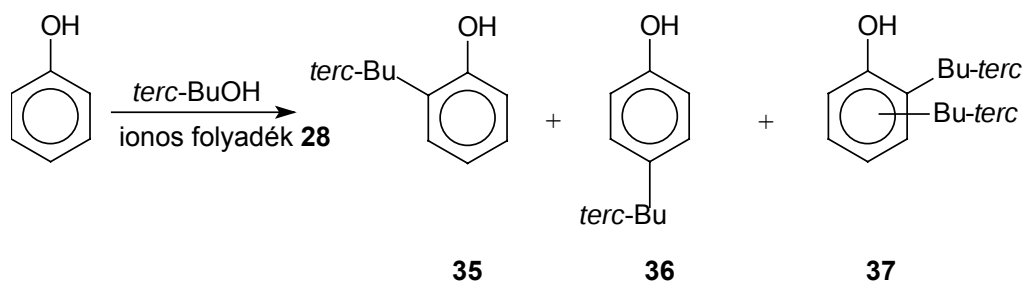
Az ionos folyadékok felhasználása tovább szélesedhet célspecifikus (*task-specific*) ionos folyadékok alkalmazásával [140,141]. A fogalmat Davis vezette be olyan ionos folyadékokra, amelyekbe fémionokkal szelektív komplexképzésére alkalmas funkciós csoportokat (tio, karbamid, tiokarbamid) építettek [142]. A későbbiekben katalitikusan aktív funkciós csoportot tartalmazó származékokat is készítettek, és ezek egyidejűleg működnek közegként és katalizátorként. Ebben az alfejezetben elsősorban a kutatási témánkhoz közvetlenül kapcsolódó Brønsted-savas ionos folyadékokra vonatkozóan adunk néhány lényeges információt.

A Brønsted-savasság eredetét tekintve az ionos folyadékok különböző típusúak lehetnek. Az elsőként leírt, ugyancsak Davis csoportjától származó imidazólium- és foszfóniumsók alkánszulfonsav funkciót tartalmaztak (21 ábra, 28 és 29), és ezeket észteresítésben, pinakol átrendeződésben és éterkészítésben vizsgálták [143]. A későbbi, kiterjedt vizsgálatokban az imidazóliumsókat észteresítés mellett [144-146] alkalmazták aldehidek acetálképzésében [147], alkoholok tetrahidropiránil-éterrre történő átalakításában [148], alkének oligomerizációjában [149], a Pechmann-reakcióban [150] és a fenol alkilezésében [151]. Az észteresítést sikerrel megvalósították ammónium- és piridiniumsókkal is (21 ábra, 30 és 31) [145,152], és tanulmányozták a víztartalom hatását az újrahasznosítás során [153].



21. ábra: Különböző típusú, Brønsted-sav tulajdonságú ionos folyadékok

A fenol 2-metilpropán-2-ollal végzett alkilezése során a különbözőképpen szubsztituált **28** imidazóliumsókat vizsgálva megállapították, hogy a szubsztituenseknek nincs lényeges szerepe az aktivitásban és szelektivitásban (**22. ábra, 14. táblázat**) [151]. Optimális reakciókörülmények között [343 K, fenol/2-metilpropán-2-ollal /ionos folyadék **28** ($R = \text{Hex}$, $X = \text{HSO}_4$) = 10:20:15, 8 h] 80 % feletti konverzió érhető el, és a 2,4-di-*tert*-butilfenol (**37**) magas szelektivitással (~60 %) képződik. A katalizátorok többször újrahasználatosak az aktivitás jelentéktelen változása mellett.



22. ábra: A fenol alkilezése 2-metilpropán-2-ollal

14. Táblázat: A **28** ionos folyadékok aktivitása és szelektivitása a fenol 2-metilpropán-2-ollal végzett alkilezésében

R	Konverzió, %	Szelektivitás, %		
		<i>orto</i>	<i>para</i>	2,4- és 2,6-diszubsztituált
Me	36,5	40,2	28,1	31,7
Et	37,7	41,4	25,0	33,3
Bu	37,9	42,6	24,3	33,0
Hex	39,2	44,2	21,8	34,0

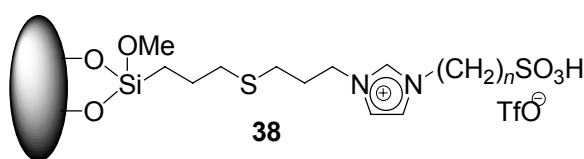
Reakciókörülmények: 343 K, fenol/2-metilpropán-2-ol/ionos folyadék

28

(X = HSO₄) = 10:6:3, 6 h.

A későbbiekben karbonsavval funkcionizált imidazóliumsókat is használtak (**21. ábra, 32**) az acetáلكépzésben [147], tetrahidropiranilezésben [154] és a Mannich-reakcióban [155]. Ide sorolhatjuk végül az *N*-monoalkilezett imidazóliumszármazékokat (**21. ábra, 33**) valamint az olyan kombinációt is, ahol az ellenanion többértékű savmaradék monoanionja (**21. ábra, 34**). Az ezekkel végzett katalitikus vizsgálatok során az észterezés mellett [156-158] a Pechmann-reakciót [150] és oxovegyületek acetál formában történő védési reakcióit tanulmányozták [159]. Kitűnő eredményeket értek el bisz(indolil)metánok szintézisében a **32** (R= Me, X= Cl) és **34** (R= Me, R'= Hex, HY= HSO₄) típusú ionos folyadékok alkalmazásával [160]. Az ionos folyadékokra a fentiekben elmondott jellemző tulajdonságokon túlmenően e katalizátorok nem korrozív természete, és az a tény, hogy sok szerves oldószerrel nem elegyednek tovább növeli a felhasználási lehetőségeket.

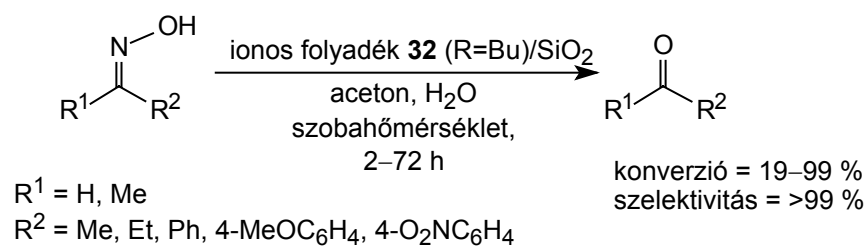
A könnyebb kezelhetőség céljából történtek próbálkozások az ionos folyadékok immobilizálására [161]. Alkalmas megoldás lehet például nagy felületű hordozón történő egyszerű adszorpció, vagy akár az anion, akár a kation szilika vázhoz történő rögzítése együttes kondenzációval vagy utólagos módosítással [162-164]. Ez utóbbi megoldást alkánszulfonsavval funkcionizált ionos folyadékok (**34**) esetén is alkalmazták. A **38** katalizátort (**23. ábra**) propántiol-csoporttal módosított szilikagél és *N*-allilfunkcionizált imidazóliumion reakciójával állították elő, és észterezésben és aromások nitrálásában tesztelték [165]. A katalizátor mindkét reakcióban aktívnak és újrafelhasználhatónak bizonyult.



23. ábra: Szilika vázhoz rögzített funkcionizált ionos folyadék

Egy másik, homogén katalizátorok immobilizálásra már többször is használt lehetőség szilika rendszerbe zárás szol-gél szintézis segítségével. Ezt a módszert először karbonsavval funkcionizált imidazólium- és piridiniumsókra írták le és úgy találták, hogy ezekkel enyhe körülmények között, többnyire magas konverzióval és kitűnő szelektivitással lehet végrehajtani az oximcsoport eltávolítását (**24. ábra**) [166]. Az eljárást

nem funkcionizált imidazólium alapú ionos folyadékokra is alkalmazták az ionos folyadékok és Pd- vagy Rh-komplexek együttes immobilizálására [167].



24. ábra: Oximcsoport eltávolítása

3. KÍSÉRLETI RÉSZ

3.1. KATALIZÁTOROK SZINTÉZISE

A szintézis során használt anyagok az Aldrich-tól származnak, kivéve a Pluronic 123 (BASF termék), illetve a hexadeciltrimetilammónium-klorid és dodeciltrimetilammónium-bromid (Fluka termékek). Az anyagok tisztasága $\geq 98\%$ (3-merkaptopropiltrimetoxiszilán = 95 %).

3.1.1. MCM-41, HMS és SBA-15 rendszerek szintézise

3.1.1.1. Együttes kondenzáció

Sikeresen szintetizáltunk olyan mezopórusos rendszereket, melyek merkaptopropil- és fenilcsoportokat tartalmaznak. A szintézis során a tetraetilortoszilikát (TEOS) és a 3-merkaptopropiltrimetoxiszilán (MPTMS) vagy feniltrimetoxiszilán (PTES) kondenzációs reakcióba lépnek egymással a szerkezetirányító hexadeciltrimetilammónium-bromid (CTABr) és nátrium-hidroxid (NaOH) jelenlétében. Annak érdekében, hogy a kialakuló aktív centrumok száma közel azonos legyen, a TEOS/MPTMS vagy TEOS/PTES moláris arányát a különböző szintézisek során állandó értéken (4 : 1) tartottuk.

A szintézis első lépésében a templátot feloldottuk adott mennyiségű 313–318 K hőmérsékletű vízben, majd csepegtetőtölcsérből hozzáadtuk a TEOS–MPTMS vagy a TEOS–PTES elegyét. Az elegy pH-ját 10-re állítottuk 50 tömeg %-os H_2SO_4 -val, majd 168 órára autoklávba helyeztük 393 K-en, autogén nyomás alatt. Ezután a szuszpenziót Büchner-tölcséren szűrtük majd a terméket mostuk desztillált vízzel és levegőn megszárítottuk. A szintézis második lépésében a templátmolekulákat eltávolítottuk. Ennek megfelelően a templátos anyag 4 g-ját vizes metanolban (538 ml metanol, 18 ml 38 %-os HCl és 11 ml víz) reflux hőmérsékleten tartottuk 24 órán keresztül. A terméket metanollal mostuk, majd megszárítottuk (393 K, 3 h, vákuum) [a prekursorok jele: MCM41-PrSH(co), illetve MCM41-Ph(co)]. Az oldószeres extrakció után az MCM41-PrSH(co) tiolcsoportját szulfonsavcsoportokká oxidáltuk H_2O_2 -dal metanolos közegben (2,38 ml 30 %-os H_2O_2 és 7,14 ml metanol szükséges 1 g tioltartalmú prekursor esetében). Az oxidációt végrehajthatjuk szobahőmérsékleten [60], illetve magasabb hőfokon (333 K) [63,168]. Oxidáció után a katalizátort 25 ml 1 tömeg %-os H_2SO_4 -ban szuszpendáltuk 4 órán keresztül, majd mostuk desztillált vízzel és szárítottuk (393 K, 3 h, vákuum). A katalizátor jele a továbbiakban MCM41-PrSO₃H(co). A fenilcsoportok szulfonálását

klórszulfon-savval valósítottuk meg CH_2Cl_2 -ban az oldószer forráspontján (25 ml CH_2Cl_2 , 5,2 ml ClSO_3H és 1,5 g fenil-funkcionalizált katalizátor prekursor). A reakció után a klórszulfonsav feleslegét ecetsavval elreagáltattuk, majd a katalizátort mostuk desztillált vízzel, hogy eltávolítsuk a savas szennyezéseket. A mosást folytattuk (i) 100 ml H_2O –THF 1 : 1 arányú elegyével, (ii) 100 ml THF-nal, (iii) 100 ml dietil-éterrel. A katalizátort végül megszárítottuk (393 K, 3 h, vákuum). A katalizátor jele a továbbiakban MCM41- $\text{PhSO}_3\text{H}(\text{co})$.

Hasonló lépéseken keresztül szintetizáltunk módosított HMS szerkezetű katalizátorokat [$\text{HMS-PrSO}_3\text{H}(\text{co})$ és $\text{HMS-PhSO}_3\text{H}(\text{co})$], vizes etanolban, dodecil-amin segítségével. A szintézis első lépése során feloldottuk a dodecil-amint etanolban, majd desztillált vizet adtunk az oldathoz, hogy az $\text{EtOH-H}_2\text{O}$ arány 44 : 56 legyen. Az oldat homogenitását csak erőteljes kevertetés mellett lehetett biztosítani. A reakcióelegyhez a TEOS–MPTMS vagy a TEOS–PTES 4 : 1 arányú keverékét csepegtetőtölcsérből lassan hozzácsepegtettünk. A szintéziselegyet 24 órán keresztül szobahőmérsékleten tartottuk. A TEOS és a dodecil-amin moláris aránya 1 : 0,275. A templát eltávolítása oldószeres extrakcióval történt (1 g templátos anyagra 400 ml etanolt számolva) 48 órán keresztül Soxhlet-extraktorban. A szintézis következő lépése a tiolcsopotrok oxidációja és a fenilcsoportok szulfonálása, melyet az előzőekben leírtak alapján végeztünk el a HMS rendszerek esetén is.

Az $\text{SBA15-PrSO}_3\text{H}(\text{co})$ és $\text{SBA15-PhSO}_3\text{H}(\text{co})$ katalizátorok szintézise a következőképpen történt: feloldottunk 4 g Pluronic 123-at 125 g 1,9 M HCl -oldatban szobahőmérsékleten, majd ehhez az elegyhez hozzácsepegtettünk csepegtetőtölcsérből 0,041 mol TEOS-t, majd 0,0328 mol MPTMS-t vagy PTES-t. Az így kapott szintéziselegyet kevertettük 20 órán keresztül szobahőmérsékleten, majd 24 órán keresztül 373 K-en. A szilárd templátos anyagot leszűrtük, majd levegőn megszárítottuk. A templát eltávolítása oldószeres extrakcióval történt (1,5 g templátos anyag, 400 ml etanol) Soxhlet-extraktorral. A szintézis következő lépése a tiolcsopotrok oxidációja és a fenilcsoportok szulfonálása, melyet az előzőekben leírtak alapján végeztünk el az SBA-15 rendszerek esetén is.

3.1.1.2. Utólagos felületmódosítás

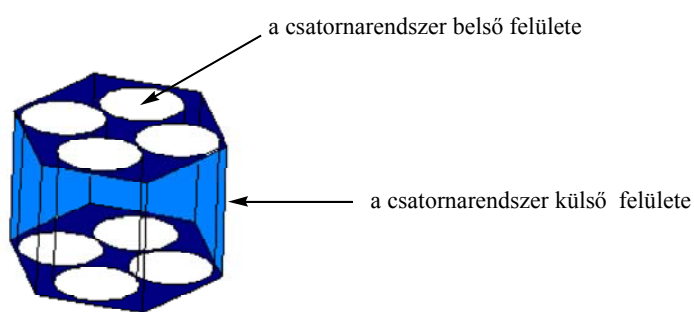
Az MCM-41, HMS és SBA-15 szerkezetek módosítását [1,9,169] valamint az utólagos módosítást a [40] korábbi irodalmi eredmények alapján végeztük. Egy tipikus szintézis során 3,5 g MCM-41-et az oldószer forráspontján hidratáltunk 500 ml vízben, 3

órán keresztül. A nedves MCM-41-et 300 ml toluolban szuszpendáltuk. A toluol/H₂O azeotróp elegyet Dean–Stark-feltétet alkalmazva addig desztilláltuk ki a szuszpenzióból, amíg a desztillátum átlátszóvá nem vált. Ezután feleslegben MPTMS-t (20,0 g) adtunk a szuszpenzióhoz azért, hogy az MCM-41 szerkezet felületét merkaptopropil-csoportokkal beborítsuk. A szuszpenziót 12 órán keresztül kevertettük az oldószer forráspontján. Az így készült szilárd prekuzort X-PrSH(g)-nek jelöljük, ahol X a három különböző mezopórusos rendszert jelképezi. A prekuzort szűréssel eltávolítottuk a szuszpenzióból, majd Soxhlet-extraktorban 24 órán keresztül CH₂Cl₂:Et₂O 1 : 1 arányú elegyével extraháltuk, végül levegőn megszáritottuk. A fenilcsoporttal történő módosítás hasonló körülmények között történt, PTES-al (24,5 g). A tiolcsoportok oxidációját, illetve a fenilcsoportok szulfonálását az előzőekben leírtaknak megfelelően végeztük.

A fentiekben alapján, utólagos módosítással a következő hat katalizátort állítottuk elő: MCM41-PrSO₃H(g), MCM41-PhSO₃H(g), HMS-PrSO₃H(g), HMS-PhSO₃H(g), SBA15-PrSO₃H(g) és SBA15-PhSO₃H(g).

3.1.2. MCM-41 szerkezetek alakszelektív reakciókhoz

Alakszelektív reakciók megvalósítása céljából szintetizáltunk eltérő pórusméretű MCM-41 szerkezeteket, melyeket utólagos módosítással propánszulfonsav-csoportot tartalmazó aktív katalizátorokká alakítottunk. Az irodalomban ismert módszerből kiindulva [170-172] sikeresen módosítottuk az MCM-41 csatornarendszer külső felületét, így a reagáló molekulákat a csatornarendszer belső részébe kényszerítettük (**25. ábra**)



25. ábra: Az MCM-41 külső és belső felülete

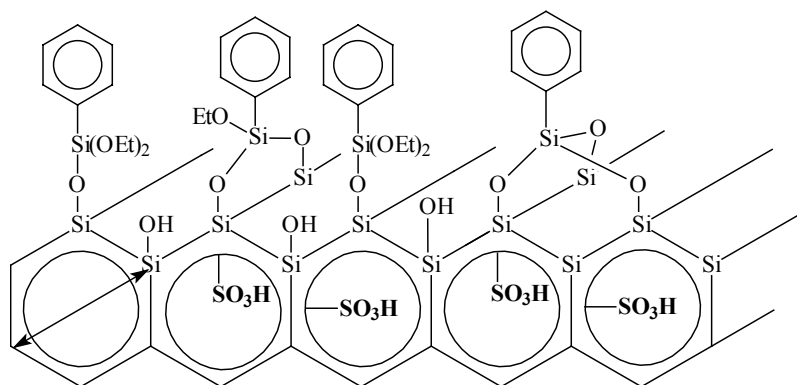
A nagyobb pórusméretű MCM-41 szintéziséhez desztillált vízzel az alábbi prekuzor oldatot készítettük: 8,87 g kolloidális szilika (HS-40, Ludox) 1,41 g NaOH és 0,35 g Cab-O-Sil M5. Az oldatot 1 óráig 333 K-en kevertettük, majd ezt az oldatot 9,3 g hexadeciltrimetilammónium-klorid és 0,5 g dodeciltrimetilammónium-bromid

nanoemulzió oldathoz cseppenként adagoltuk. Az oldatot 1 óráig szobahőmérsékleten kevertettük, majd állni hagytuk 30 percig, végül 373 K-en 24 órás hidrotermális kezelésnek vetettük alá. Ezután az elegyet szobahőmérsékletre hűtöttük és pH-ját ecetsavval 11,0-re állítottuk. A hidrotermális kezelést még 3 napig folytattuk, miközben a pH beállítását háromszor elvégeztük. A terméket végül szobahőmérsékletre hűtöttük, majd szűrtük. A desztillált vízzel való mosást követően egy éjszakán át vákuumban 343 K-en szárítottuk.

A szűkebb pórusméretű MCM-41 szintézisekor szilícium-forrásként 18,7 g $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ -ot, 40 g desztillált vizet és templátként 12,9 g deciltrimetilammónium-bromidot használtunk. A pH-t 1,20 g tömény H_2SO_4 -val állítottuk be. Az elegyet 30 percig kevertettük szobahőmérsékleten, majd 20 g víz hozzáadása után 144 óráig autoklávban tartottuk 373 K-en, autogén nyomáson. A szilárd anyagot kiszűrtük a szintéziselegyből, desztillált vízzel való mosást követően egy éjszakán át vákuumban 343 K-en szárítottuk.

A külső felületén módosított MCM-41 szintézisekor, a templátmentesítést megelőzően, 2,0 g MCM-41-et kezeltünk 5 ml etanollal, majd feniltriethoxiszilán : etanol 1 : 1 térfogat %-os elegyével 6 órán keresztül. Etanolos mosás majd szűrés után vákuumban szárítottuk. Ennek következtében a csatornarendszer külső felületén lévő Si–OH csoportokat elreagáltattuk PTES-nal. A PTES különböző módon kapcsolódhat a felületi Si–OH csoportokkal (**26. ábra**).

A katalizátor alapvázakat az előzőekben leírtaknak megfelelően utólagos módosítással propánszulfonsav-csoportokkal funkcionalizáltuk.



26. ábra: A katalizátor külső felületének blokkolása fenilcsoportokkal (sematikus ábra)

Az alakszelektív reakciókhoz szintetizált katalizátorok a nagyobb pórusméretű $\text{C}_{16}\text{MCM41-PrSO}_3\text{H(g)}$ és a külső felületén (external wall) fenilcsoporttal módosított

C₁₆MCM41-PrSO₃H-ex(g), illetve a szűkebb pórusméretű C₁₀MCM41-PrSO₃H(g) és a külső felületén fenilcsoporttal kezelt C₁₀MCM41-PrSO₃H-ex(g).

3.1.3. Periódusos mezopórusos rendszerek (PMO) szintézise

A mezopórusos szerkezetű, szulfonsav-csoportokkal funkcionizált benzol-szilika (PMO-benzol) rendszereket az SZTE Szerves Kémiai Tanszékén szintetizált 1,4-bisz(trietoxiszilil)benzol felhasználásával (BTEB) készítettük, oktadeciltrimetilammónium-bromid (ODTMA-Br) jelenlétében a [173] irodalomnak megfelelően. A benzol-szilika szulfonálását klórszulfonsavval valósítottuk meg (1,5 g benzol-szilika, 25 ml CH₂Cl₂, 5,2 ml ClSO₂OH reflux körülmények között, 1 órán keresztül). A szuszpenziót visszahűtöttük szobahőmérsékletre, majd ecetsavval elreagáltattuk a feleslegben lévő klórszulfonsavat. A szilárd anyagot végül savmentesre mostuk desztillált vízzel. A mosást folytattuk (i) 100 ml H₂O-THF 1 : 1 arányú elegyével, (ii) 100 ml THF-nal, (iii) 100 ml dietil-éterrel. A katalizátort végül megszáritottuk (393 K, 3 h, vákuum). A katalizátor jele a továbbiakban PMO(benzol)-SO₃H. További két katalizátort is szintetizáltunk BTEB és MPTMS együttes kondenzációjával a [98] irodalom alapján. A BTEB és MPTMS aránya 3 : 1 és 1 : 2 volt. A tiolcsoportok oxidációját H₂O₂-dal valósítottuk meg, metanol-víz elegyében (1 g szilárd anyag, 2,04 g 35 %-os H₂O₂, háromszoros mennyiségű metanol, 333 K, 24 h). Oxidáció után a katalizátort 1 tömeg %-os H₂SO₄-ban szuszpendáltuk 4 órán keresztül, majd desztillált vízzel mostuk és szárítottuk (373 K, 24 h, vákuum). A katalizátorok jele a továbbiakban PMO(benzol)-PrSO₃H(co)25 és PMO(benzol)-PrSO₃H(co)67.

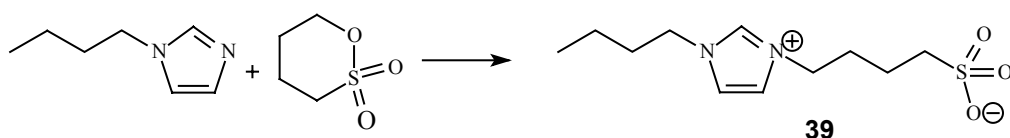
3.1.4. Nafion H[®]-szilika rendszerek szintézise

A Nafion-H[®]-szilika rendszereket golyósmalomban való őrléssel szintetizálták. A Nafion H[®]-t és a szilikagélt (Fluka, Silica gel 100, illetve Aldrich SiO₂) eltérő ideig őrlték saválló acél malomban két acél golyóval (1 g/golyó), illetve polisztirol malomban három polisztirol golyóval (0,5 g/golyó). A szintézisek során az őrlött össztömeg 5,0 g. A szintézisek során a golyósmalomban levegő volt, atmoszférikus nyomáson. A katalizátorokat X-a/b-Y kóddal jelöljük, ahol „X” a katalitikusan aktív anyag mennyisége tömeg %-ban, „a” a hordozó típusát (F: Fluka szilikagél, A: Aldrich SiO₂), „b” a malom típusát (SS: saválló acél, PS: polisztirol), „Y” az őrlési időt jelöli. Ezek alapján például a 15-F/PS-25 jelű katalizátor 15 tömeg % Nafion H[®]-t tartalmaz, Fluka típusú szilikagél felhasználásával készült polisztirol malomban, 25 órás őrlési idővel. Összehasonlítás

céljából a SAC-13[®] katalizátorral (mely 13 tömeg % Nafion H[®]-t tartalmaz) szintén elvégeztük a katalitikus vizsgálatokat. Ez a katalizátor szol–gél módszerrel készült, melynek következtében az aktív centrumok eloszlása teljesen homogén.

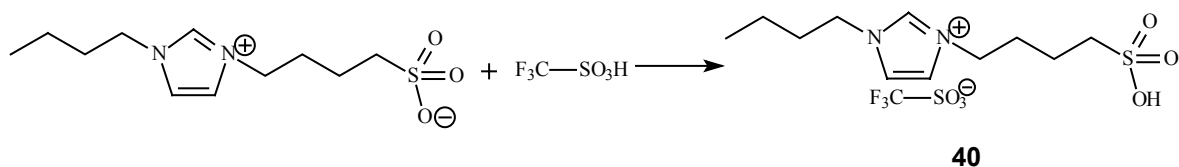
3.1.5. Ionos folyadék és szilikába zárt ionos folyadékok szintézise

Az általunk vizsgált ionos folyadék előállítása két lépésben történt. Az első lépésben az imidazólium kationt (**39**) alakítottuk ki (**27. ábra**). Ehhez gömblombikba bemértünk 12,42 g (0,1 mol) *N*-butylimidazolt és 13,62 g (0,1 mol) 1,4-butánszultont. A következő lépésben 35 ml vízments toluolt adtunk az elegyhez majd 2 órán keresztül refluxáltattuk. A reakció során fehér, kristályos anyag képződött melyet leszűrtünk, porcelánmozsárban elporítottunk, majd toluollal és dietil-éterrel átmostuk. Vákuumban, 40–42 °C-on súlyállandóságig szárítottuk (kb. 6 h). Az így kapott anyag tömege 25,2 g volt, ami 96,4 %-os hozamot jelent.



27. ábra: Az ionos folyadék szintézisének első lépése

A második lépésben a **39** kvaterner vegyülethez (24,4 g) mágneses keverés közben 14 g (0,093 mol) trifluormetánszulfonsavat adtunk, majd 10 órán keresztül 40 °C-os olajfürdőn tovább kevertettük (**28. ábra**). Szobahőmérsékletre visszahűtve további 4 óráig folytattuk a keverést, majd 2x35 ml toluollal és 40 ml dietil-éterrel extraháltuk. A kész katalizátort vízszűrő- majd motoros vákuumszivattyú segítségével súlyállandóságig szárítottuk. Az ionos folyadékot a továbbiakban IL-BuSO₃H-ként (**40**) jelöljük.



28. ábra: Az ionos folyadék szintézisének második lépése

A szilikába zárás során kétféle, szilikába zárt ionos folyadékot szintetizáltunk, 10 és 40 %-os nominális ionos-folyadék-tartalommal. A 10 %-os katalizátor szintézise során 20 ml TEOS és 13 ml etanol elegyét 333 K-re melegítettük, majd állandó kevertetés mellett

hozzáadtuk a 0,6 g ionos folyadék 2 ml etanolos oldatát. Ezután óvatosan hozzáadtunk 10 ml 1 : 1 hígítású HCl oldatot és tovább kevertettük 333 K-en 15 órán keresztül. A következő lépésben a terméket gyorsbepárlón bepároltuk (323 K, 1 h), végül vákuumban szárítottuk (423 K, 3 h). A 40 %-os katalizátort a fentiekkel azonos módon készítettük (20 ml TEOS, 15 ml etanol, 4 g IL 4 ml etanolos oldata). A katalizátorokra a továbbiakban SiO₂-IL-10 és SiO₂-IL-40 jelzéssel utalunk.

3.2. A KATALIZÁTOROK JELLEMZÉSE

A röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálatokat a SZTE Kolloidkémiai Tanszékén végezték Philips PW-1820/1830 diffraktométerrel, Cu K α sugárzás alkalmazásával. A spektrumokat 0–10° (2 θ) érték között vették föl, 0,02° felbontás mellett.

A nitrogén adszorpciós–deszorpciós izotermákat a SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékén vették fel, 77 K-en Quantachrome Nova 2000 rendszerrel. Az eredményeket a Barrett-Joyner-Halenda (BJH) modell alkalmazásával értékeltük [174]. A pórusstatisztikát a deszorpciós görbe alapján határoztuk meg.

Diffúz reflexiós IR (DRIFT) méréseket a SZTE Fizikai Kémia Tanszékén készítettük egy DTGS detektorral felszerelt FTS 65A/896 BioRad Digilab Division spektrométerrel. A spektrumokat 400–4000 cm⁻¹ tartományban vettük föl 4 cm⁻¹ felbontás mellett, 256 scan-t használva, KBr pasztillák alkalmazásával (15 mg katalizátor, 300 mg KBr).

A Raman spektrumokat a SZTE Fizikai Kémiai Tanszékén készítettük FT Raman BioRad Digilab spektrométerrel, melynek fényforrása egy Spectrophysics T10-106C típusú, Nd:YVO₄, 1064 nm-en sugárzó lézer volt. A spektrumokat 0–4000 cm⁻¹ tartományban vettük föl.

A szilárd fázisú NMR spektrumok a SZTE Szerves Kémiai Tanszékén készültek egy Bruker Avance DRX 500 spektrométeren, amely mágneses tere 11,7 T (¹³C: 125,7 MHz, ²⁹Si: 99,3 MHz). A mintákat egy 4 mm átmérőjű ZrO₂ rotorban 5 kHz sebességgel forgatták. A spektrumokat a tetrametilszilánhoz viszonyították.

A röntgenfotoelektron spektrumokat (XPS) egy Kratos XSAM 800 spektrométerrel vették föl az MTA, KKK, Anyag- és Környezatkémiai Intézetében. A spektrométer Mg K α 1,2 (1253,6 eV) energiájú gerjesztést használ, az analizáló cella nyomása alacsonyabb, mint 1 x 10⁻⁷ Pa. Széles tartományú spektrumokat 100–1300 eV kinetikus energiájú tartományban vettek föl 0,5 eV-os lépésként, 0,5 s idővel. A spektrumok referenciája a felületen lévő szénhidrogénréteg C1s sáv energiája (284,6 eV kötési energia). Ez megfelel

az Au 4f7/2 sávnak, melynek kötési energiája 84,0 eV. Az eredmények kvantitatív analízise során a csúcsok területét vették figyelembe, miután a Shirley és lineáris háttérrel kivonták a spektrumokból. Az értékelés során a Vision 2000 és XPS MultiQuant programokat használták [175,176]. A kísérletileg meghatározott fotoionizációs keresztmetszet adatokat Evans [177], az aszimmetria paramétereit Reilmann [178] munkái szolgáltatták.

A sav–bázis titrálásokat a [179] irodalom alapján végeztük. A titrálás során kvantitatíven meghatározható a katalitikusan aktív centrumok mennyisége. Egy tipikus titrálás során 0,5 g szilárd mintát 50 ml 0,1 M KCl oldatban szuszpendáltunk, melyet 20 percig kevertettünk és 0,2 M KOH oldattal fenolftalein mellett titráltunk.

Elemanalízist az SZTE Gyógyszerkémiai Intézetében végeztek egy Perkin-Elmer 2400 elemanalizátorral.

A pásztázó elektronmikroszkópos analízist az SZTE, Patológiai Intézetében végezték. Jeol JSM-5600LV mikroszkópot használtak, mely 20 kV feszültséggel működik. A katalizátorok morfológiájának meghatározása a másodlagosan kilépő elektronok alapján történt.

3.3. KATALITIKUS TESZTREAKCIÓK

A folyadék fázisú katalitikus reakciókat gömblombikban hajtottuk végre, visszafolyós hűtő alkalmazásával. A reakció hőmérsékletét fűthető mágneses keverővel szabályoztuk ± 3 K pontossággal. A Friedel–Crafts-alkilezési reakciók során felhasznált toluolt és benzolt nátriumhuzalon tároltuk. A reakcióelegyekből adott időintervallumokban mintákat vettünk és a termékeket gázkromatográfiásan analizáltuk egy Hewlett Packard 5980 típusú gázkromatográfval, mely egy 50 m-es HP1 típusú kolonnával volt felszerelve. A termékek azonosítása során Hewlett Packard 5970 tömegszelektív detektorral ellátott Hewlett Packard 5890 gázkromatográfot használtunk. A termék molekulákat folyadékfázisú ^1H spektrumok alapján is azonosítottuk (Bruker DRX 500 típusú NMR készülék). A konverziós értékek ismételtetősége ± 5 % volt.

Észteresítési reakció: A reakció során bután-1-olt (10,10 ml, 0,11 mol) és ecetsavat (5,70 ml, 0,10 mol) reagáltattunk 0,200 g katalizátor jelenlétében 373 K-en, vízszeparátor feltét alkalmazásával.

Friedel–Crafts-alkilezési reakciók: benzil-alkoholt (0,104 ml, 0,001 mol) reagáltattunk benzollal (4,19 ml, 357 K) vagy toluollal (5 ml, 383 K), 0,100 g katalizátor jelenlétében. Belső standarként 0,0075 ml dekánt használtunk. A szilikába zárt ionos folyadékokkal

végzett reakciónál 0,050, 0,100 és 0,200 g katalizátort használtunk. Az újr felhasználás előtt a visszanyert katalizátort háromszor mostuk toluollal, majd infralámpa alatt szárítottuk.

Kompetíciós Friedel–Crafts-alkilezések: a benzil-alkoholt (0,104 ml, 0,001 mol) benzol (1,78 ml) és toluol (2,13 ml) keverékével reagáltattuk reflux hőmérsékleten.

A fenol gőzfázisú alkilezése: a reakciót áramlásos rendszerben hajtottuk végre, fenol/propán-2-ol 1 : 2 moláris arány mellett. Az üveg reaktorba 0,100 g katalizátort tettünk, majd 423 K-en 0,2 ml h⁻¹ áramlási sebességgel adagoltuk a reakcióelegyet.

A fenol alkilezése 2-metil-propán-2-ollal: fenolt (0,94 g, 0,01 mol) reagáltattunk 2-metil-propán-2-ollal (0,56 ml, 0,006 mol) 0,100 g katalizátor jelenlétében 343 K-en.

A 2-fenilpropén dimerizációs reakciója: 0,650 ml (0,005 mol) 2-fenilpropént reagáltattunk 5 ml toluolban 333 K-en, 0,05 g katalizátor jelenlétében.

A 2,6,6-trimetilciklohex-2-én-1,4-dion (ketoizoforon) aromatizációs reakciója: ketoizoforont (0,244 ml, 0,0014 mol) cseppenként ecetsavanhidrid (0,412 ml, 0,0043 mol) és 0,05 g katalizátor szuszpenziójához adagoltunk (Ac₂O : ketoizoforon moláris aránya 1 : 3). A reakciót nitrogén atmoszféra alatt hajtottuk végre 318 K-en.

Fries-átrendeződés: a reakció során a fenil-acetát:fenol moláris aránya 1:60 volt, illetve a felhasznált fenil-acetát:aktív centrumok mennyisége 11 : 1. A reakciót 423 K-en hajtottuk végre, 5 órás reakcióidővel.

A mezo-hidrobenzoin átrendeződése: *mezo*-hidrobenzoint (0,428 g, 0,002 mol) csavaros teflontetővel zárható üveg bombacsőbe helyeztünk 0,02 g katalizátorral és a reakciót 428 K-en hajtottuk végre 30 perces reakcióidővel.

Gyűrűs acetálok képzése: a reakció során 0,001 mol ketont (0,220 g 3-acetilfenantrén, 0,151 ml 1-acetilnaftalin vagy 0,116 ml acetofenon) reagáltattunk 5 ml CH₂Cl₂-ban etán-1,2-diollal (0,55 ml, 0,001 mol) 0,05 g katalizátor jelenlétében 313 K-en, 2,5 órán keresztül. A reakciót visszafolyós hűtővel ellátott 50 ml-es gömblombikban hajtottuk végre, állandó keverés mellett.

Gyűrűs acetálok képzése kompetíciós reakciókban: a reakció során ekvimoláris mennyiségben használtuk a három gyűrűs ketont úgy, hogy a teljes anyagmennyiség 0,001 mol volt. A reakciót a fent leírtakkal azonos módon hajtottuk végre.

Friedel–Crafts-alkilezés dodec-1-énnel: dodec-1-ént (1,56 ml, 0,007 mol) reagáltattunk 5,0 ml benzollal különböző hőmérsékleteken, 6,00 g ionos folyadék jelenlétében.

orto-Claisen átrendeződés: fenil-allil-étert (2,05 ml, 0,015 mol) reagáltattunk különböző hőmérsékleten 6,00 g ionos folyadék jelenlétében.

Alkoholok tetrahidropiránil-éterének (THP-éter) előállítása: alkohol (0,010 mmol) és 3,4-dihidropirán (0,015 mmol) 15 ml diklórmétánnal készült oldatát szobahőmérsékleten 1 perc alatt mágneses keverés mellett hozzácsepegtjük 0,010 mg SiO₂-IL-40 katalizátor és 5 ml diklórmétán elegyéhez (a reakcióelegy általában enyhén melegszik). Mintavétel 15 percenként történt. A katalizátort újrafelhasználás előtt diklórmétánnal mostuk és szárítottuk.

A THP-éter védőcsoport eltávolítása: a megfelelő alkohol THP-éterét (0,007 mol) 0,020 mg SiO₂-IL-40 katalizátor jelenlétében kevertettük 3,5 ml metanollal szobahőmérsékleten.

4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉS

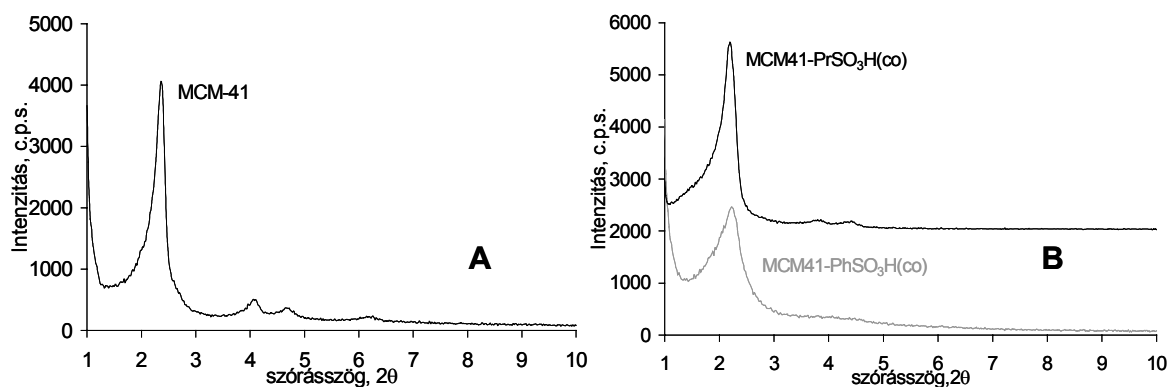
4.1. A SZILIKA SZERKEZETEK JELLEMZÉSE

A következő alfejezetekben a katalizátorok szilika szerkezetének vizsgálata során kapott röntgendiffrakciós eredményeket, valamint az adszorpciós–deszorpciós izotermák elemzésével kapott adatokat foglaljuk össze. Az általunk szintetizált katalizátorok szerkezete jól egyezik az irodalmi leírásokkal, a kiépített funkciós csoportok az alap szilika váz szerkezetére jellemző paramétereket csak kis mértékben módosítják.

4.1.1. Röntgendiffrakciós eredmények

A röntgen és adszorpciós–deszorpciós vizsgálatok eredményeit a **14. táblázatban** foglaltuk össze. Az 29–31. ábrákon reprezentatív spektrumokat tüntetünk fel, melyek segítségével elemezzük a három különböző szilika rendszer szerkezeti jellemzőit. Az ábrákon bemutatott spektrumokon a különböző szintézismódszerek szerkezetre gyakorolt hatása is megfigyelhető.

Az MCM-41 váz, valamint együttes kondenzációval készült, propánszulfonsav- és benzolszulfonsav-csoporttal funkcionizált katalizátorok XRD spektrumait a **29. ábrán** mutatjuk be.



29. ábra: Az MCM-41 váz (A) és együttes kondenzációval szintetizált MCM-41 szerkezetek (B) XRD spektrumai

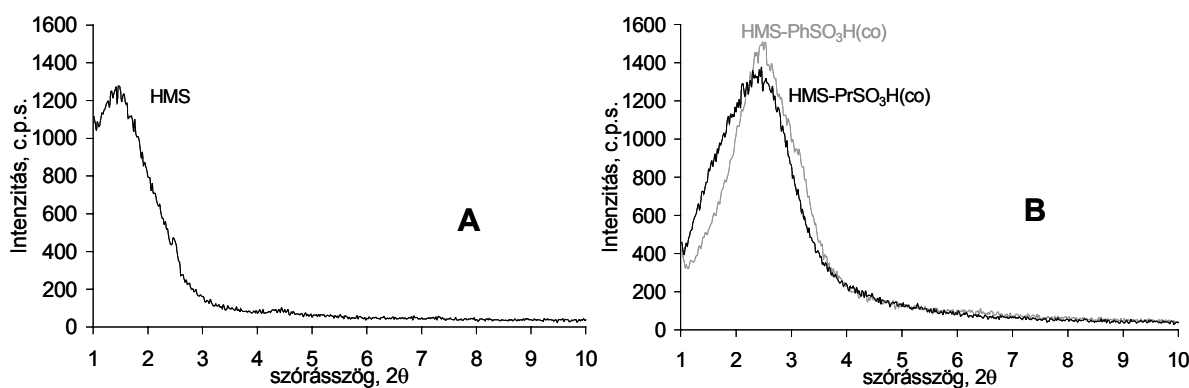
Az MCM41-PrSO₃H(co) katalizátor XRD spektrumán három reflexió figyelhető meg (29. ábra A ábrarész). Az első, egy intenzív csúcs 2,2° 2θ értéknél, melyet két kisebb intenzitású csúcs követ 3,8° és 4,4° 2θ-nál. Ezek a reflexiók megfelelnek a d_{100} , d_{111} és d_{200} bázislap távolságnak, és egyértelműen bizonyítják a hexagonális szilika szerkezetet. Összehasonlítva az MCM-41 váz spektrumát a funkcionizált MCM-41 spektrumaival

(29. ábra B ábrarész) megállapíthatjuk, hogy a $6,2^\circ 2\theta$ értéknél jelentkező csúcs a módosított katalizátoroknál nem figyelhető meg. A fenilcsoporttal módosított katalizátornál [MCM41-PhSO₃H(co)] csak egy intenzív csúcs jelenik meg a d_{100} reflexiónál. Az utólagos módosítással készült katalizátorok [MCM41-PrSO₃H(g), MCM41-PhSO₃H(g)] XRD spektruma pedig megegyezik az együttes kondenzációval készült katalizátorok spektrumával. Az eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy a funkciós csoportok beépítése ugyan némileg torzítja az eredeti hexagonális szerkezetet, de drasztikus szerkezetváltozás nem következik be. Ugyanakkor az első diffrakciós csúcs kismértékű eltolódása igazolja a pórusméret kismértékű növekedését (15. táblázat).

15. táblázat: XRD, BET, titrálás és szervesanyag-tartalom vizsgálatok eredményei

Katalizátor	d_{100}	S_{BET} , $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Pórus- átmérő, nm	Pórus- térfogat, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Sav- kapacitás, $\text{mmol H}^+ \text{g}^{-1}$	Savas centrumok sűrűsége, $\text{mmol H}^+ \text{m}^{-2}$	Szervesanyag-tartalom, tömeg %		
							C	H	S
MCM-41	4,1	1111	2,8	0,88					
HMS	6,2	1010	5,6	0,92					
SBA-15	5,6	683	6,8	1,25					
MCM41-PrSO ₃ H(co)	3,8	1145	3,9	0,83	1,1	0,96	11,69	3,30	7,28
MCM41-PrSO ₃ H(g)	4,0	1068	3,9	0,87	1,1	1,03	7,45	2,69	3,57
MCM41-PhSO ₃ H(co)	4,4	738	4,1	0,84	1,5	2,03	15,65	7,47	6,00
MCM41-PhSO ₃ H(g)	4,0	853	4,0	0,81	1,6	1,88	10,36	4,64	5,24
HMS-PrSO ₃ H(co)	3,9	331	3,6	0,10	0,7	2,11	10,39	2,82	7,34
HMS-PrSO ₃ H(g)	4,0	1045	2,6	0,65	0,6	0,57	6,32	2,02	2,08
HMS-PhSO ₃ H(co)	3,9	336	3,7	0,12	1,1	3,27	10,62	2,53	3,42
HMS-PhSO ₃ H(g)	3,5	974	2,4	0,54	1,1	1,13	14,07	2,60	3,48
SBA15-PrSO ₃ H(co)	7,4	236	3,4	0,72	1,1	4,66	15,89	3,80	7,61
SBA15-PrSO ₃ H(g)	5,3	340	7,0	0,98	0,4	1,18	4,76	2,72	1,46
SBA15-PhSO ₃ H(co)	6,0	261	3,4	0,51	1,2	4,60	15,39	10,85	4,05
SBA15-PhSO ₃ H(g)	6,6	671	5,3	0,23	0,5	0,75	9,75	6,03	1,68

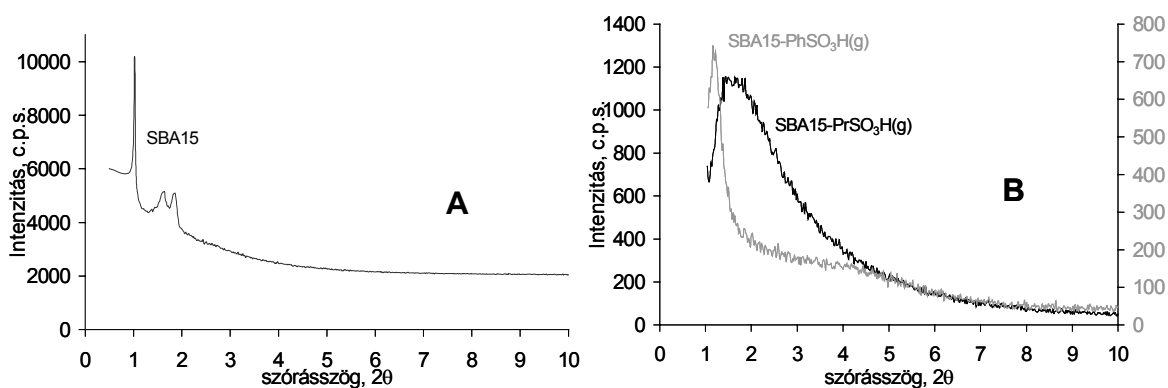
A HMS szerkezetű katalizátorok XRD spektrumai egymáshoz hasonlóak. Minden esetben egy széles sáv figyelhető meg $2,0\text{--}3,0^\circ 2\theta$ értéknél [HMS-PrSO₃H(co), HMS-PhSO₃H(co)] (30. ábra).



30. ábra: A HMS váz (A) és együttes kondenzációval szintetizált HMS szerkezetek (B) XRD spektrumai

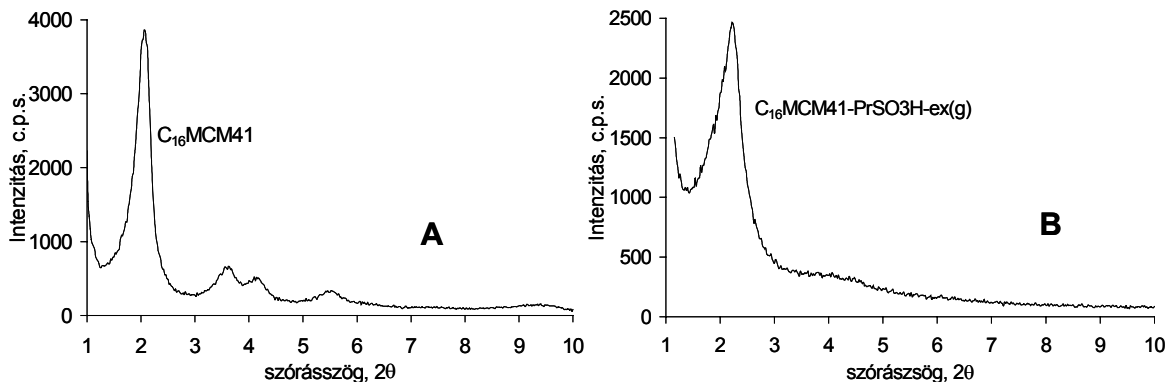
A HMS váz spektrumán (30. ábra A ábrarész) megfigyelhető egy kis intenzitású csúcs $4,5^\circ$ 2θ értéknél, amely a funkcionizált minták spektrumainál már nem jelenik meg (30. ábra B ábrarész). Látható, hogy az eltérő szintézismódszerek, illetve az oxidáció nem okoz jelentős változást a HMS szerkezetben sem. A funkcionizált HMS rendszereknél a diffrakciós csúcsok kismértékben a nagyobb 2θ értékek felé tolódnak el, mely a pórusméret csökkenésével magyarázható (15. táblázat).

A módosított SBA-15 szerkezeteknél az MCM-41-hez hasonló tendenciát figyelhetünk meg, ugyanis az SBA-15 váz XRD spektrumán (31. ábra A ábrarész) a szerkezetére jellemző $1,6^\circ$ és $1,7^\circ$ 2θ értéknél megjelenő d_{100} és d_{200} reflexiók az utólagos módosítással szintetizált katalizátoroknál [SBA15-PrSO₃H(g), SBA15-PhSO₃H(g)] már nem figyelhetőek meg (31. ábra B ábrarész). Az utólagos módosítás hatására az SBA-15 szerkezet enyhén torzul, a csatornarendszer paraméterei, a csatornarendszer belsejében lejátszódó szililezés következtében megváltoznak (15. táblázat). Az együttes kondenzációval előállított SBA-15 rendszerek [SBA15-PrSO₃H(co), SBA15-PhSO₃H(co)] esetén a jellemző reflexiós csúcsok intenzitása jelentősen csökken (spektrumot nem mutatunk be). Ez azzal magyarázható, hogy ezeknél a rendszereknél a szintézis során az organoszilánok (MPTMS és PTES) gátolják a hexagonális micellarendszer kialakulását. A reflexiók az előzőekhez hasonlóan SBA-15 rendszereknél is a magasabb 2θ értékek felé tolódnak. Ez a megfigyelés alátámasztja az előbbi megállapításunkat, mely szerint a funkcionizálás során csökken a pórusméret.



31. ábra: Az SBA-15 váz (A) és utólagos módosítással szintetizált SBA-15 szerkezetek (B) XRD spektrumai

Az alakszelektív reakciók megvalósításához szintetizált tágabb pórusrendszerű, külső felületén fenilcsoportokkal borított katalizátor [C₁₆MCM41-PrSO₃H-ex(g)] XRD spektruma a **32. ábrán** látható. Megfigyelhetjük, hogy az MCM-41 szerkezetre jellemző karakterisztikus reflexiók a 2,0°, 3,6°, 4,2° és 5,6° 2θ értéknél megjelennek. A spektrumok alapján megállapíthatjuk továbbá, hogy az eltérő szintézismódszerrel készült MCM-41 vázak (**29. ábra** és **32. ábra**) szerkezetei azonosak.

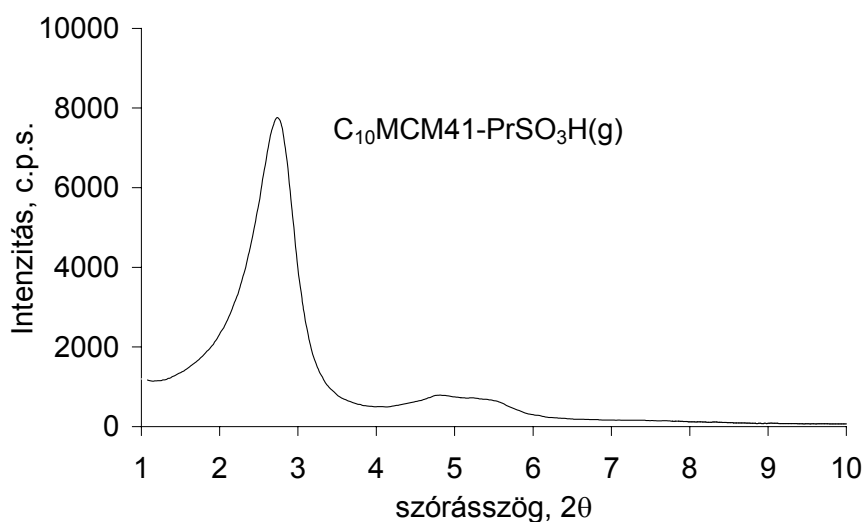


32. ábra: A C₁₆MCM41 váz (A) és C₁₆MCM41-PrSO₃H-ex(g) (B) katalizátor XRD spektruma

Amennyiben a külső felületet fenilcsoportokkal blokkoljuk, a csatornarendszer belső funkcionálizálása során (**32. ábra B ábrarész**) az eredeti hexagonális rendszer kismértékben torzul. Ezt igazolja az a megfigyelés, hogy a három kisebb intenzitású reflexió eltűnik, a d_{100} bázislap távolsághoz tartozó reflexió csúcs pedig a nagyobb (2,2°) 2θ érték felé tolódik el. Ez azzal magyarázható, hogy a csatornarendszer belső átmérője a szililezés következtében kismértékben csökken. Abban az esetben, ha a külső felületet nem blokkoljuk fenilcsoportokkal, a katalizátor [C₁₆MCM41-PrSO₃H(g)] röntgen spektrumán

(nem ábrázoltuk) csak a d_{100} bázislap távolsághoz tartozó reflexió jelenik meg $3,9^\circ 2\theta$ értéknél.

A szűkebb pórusméretű katalizátor [$C_{10}MCM41-PrSO_3H(g)$] XRD spektrumát a **33. ábrán** mutatjuk be. A spektrumon megfigyelhető egy nagy intenzitású, a d_{100} bázislap távolsághoz tartozó reflexió $2,7^\circ 2\theta$ értéknél. További, két kisebb intenzitású csúcs is megjelenik $4,8^\circ$ és $5,4^\circ 2\theta$ értéknél, melyek nem válnak el egymástól teljes mértékben. A szűkebb pórusrendszerű, külső felületen fenilcsoportokkal blokkolt katalizátor [$C_{10}MCM41-PrSO_3H-ex(g)$] XRD spektruma (nem ábrázoltuk) hasonló, azonban csak a d_{100} bázislap távolsághoz tartozó reflexió jelenik meg (**16. táblázat**).

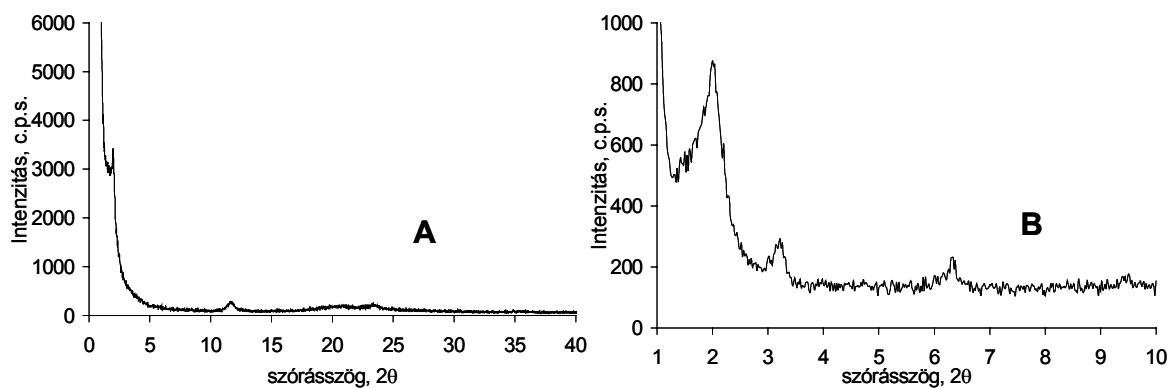


33. ábra: A $C_{10}MCM41-PrSO_3H(g)$ katalizátor XRD spektruma

16. táblázat: XRD, BET és titrálási eredmények

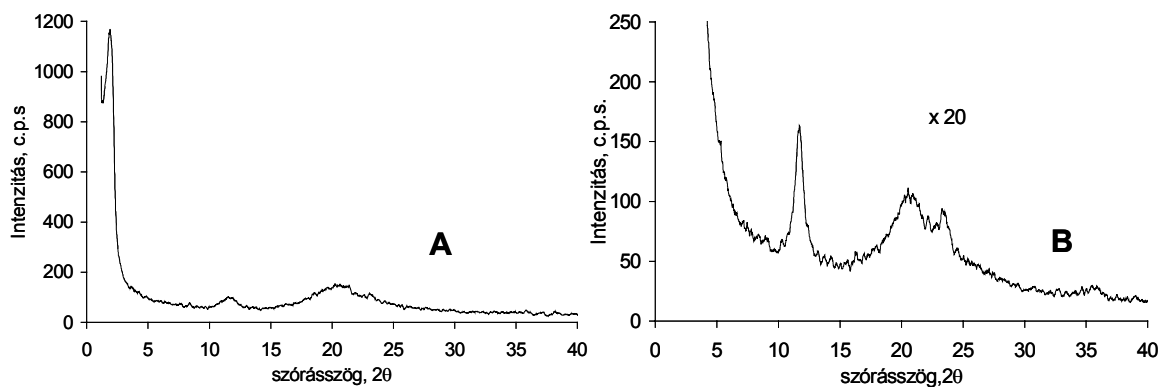
Katalizátor	d_{100}	S_{BET} , $m^2 g^{-1}$	Pórusátmérő, nm	Pórustérfogat, $cm^3 g^{-1}$	Savkapacitás, $mmol H^+ g^{-1}$
$C_{16}MCM41$	4,35	1056	3,3	0,87	
$C_{16}MCM41-PrSO_3H(g)$	3,98	903	2,9	1,09	0,62
$C_{16}MCM41-ex$	4,30	654	3,9	0,50	
$C_{16}MCM41-PrSO_3H-ex(g)$	4,20	424	3,5	0,60	0,44
$C_{10}MCM41$	3,45	1636	1,9	0,98	
$C_{10}MCM41-PrSO_3H(g)$	3,32	1190	1,8	0,60	0,62
$C_{10}MCM41-ex$	3,40	674	1,6	0,18	
$C_{10}MCM41-PrSO_3H-ex(g)$	4,00	365	1,6	0,17	0,74

A templátmentes PMO(benzol) hibrid váz XRD spektrumán három csúcs figyelhető meg az alacsonyabb szögtartományban ($2\theta < 10^\circ$) $2,0^\circ$, $3,3^\circ$ és $6,4^\circ$ 2θ értéknél (**34. ábra B ábrarész**).



34. ábra: A PMO(benzol) váz (A) és PMO(benzol)-SO₃H (B) XRD spektruma

A hexagonális szerkezet rácsállandója 5,39 nm. Ezek a reflexiók kétdimenziós hexagonális szimmetriára utalnak [98]. A $2\theta = 10\text{--}40^\circ$ tartományban másik három csúcs figyelhető meg $11,8^\circ$, $21,5^\circ$ valamint $24,5^\circ$ 2θ értéknél, amely a katalizátorszerkezet molekuláris szintű periodicitásra utal, vagyis a mezopórusos rendszer falában 0,76 nm-es periodicitás figyelhető meg (**34. ábra A ábrarész**).



35. ábra: A PMO(benzol)-PrSO₃H(co)25 (A) és a PMO(benzol)-PrSH(co)25 (B) XRD spektruma

Az együttes kondenzációval szintetizált prekursorok [PMO(benzol)-PrSH(co)25 és PMO(benzol)-PrSH(co)67] esetében egy diffrakciós csúcs jelenik meg az alacsonyabb szögtartományban [**35. ábra B ábrarész**; csak a PMO(benzol)-PrSH(co)25 spektrumát

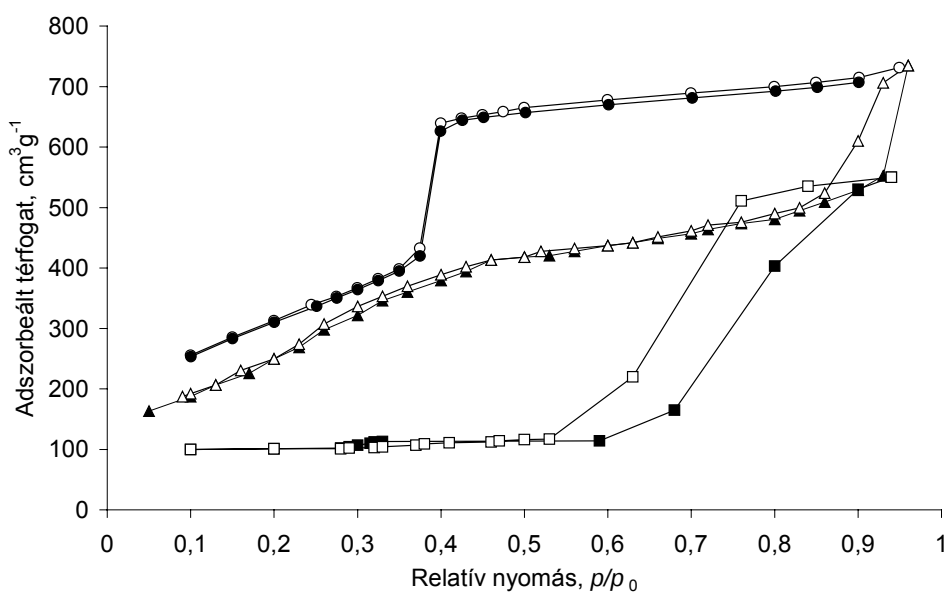
tüntettük fel] $1,9^\circ 2\theta$ értéknél. A közepes szögtartományban mindkét prekursor esetében megtalálhatóak a $11,5^\circ$, $20,8^\circ$, valamint $23,2^\circ 2\theta$ értéknél megjelenő reflexiók. A hidrogén-peroxiddal történő oxidáció következtében a szilika szerkezet változatlan marad [35. ábra, A ábrarész, ahol a PMO(benzol)-PrSH(co)25 spektrumát tüntettük fel]. Az eredmények értékelése után megállapíthatjuk, hogy az általunk szintetizált mezopórusos rendszerek szerkezete megegyezik az irodalomban leírt katalizátorok szerkezetével [180].

17. táblázat: XRD, BET és titrálási eredmények

Katalizátor	d_{100}	S_{BET} , $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Pórusátmérő, nm	Pórustérfogat, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Savkapacitás, $\text{mmol H}^+ \text{g}^{-1}$
PMO(benzol)	47,0	1138	3,3	1,23	
PMO(benzol)-SO ₃ H	47,1	497 (471)	3,5 (3,6)	0,40 (0,47)	1,03
PMO(benzol)-PrSH(co)25	47,1	959	4,2	1,20	
PMO(benzol)-PrSO ₃ H(co)25	48,3	809 (851)	3,6 (1,6)	0,76 (0,66)	0,68
PMO(benzol)-PrSH(co)67	-	950	2,3	2,30	
PMO(benzol)-PrSO ₃ H(co)67	-	503	2,2	2,20	1,29

4.1.2. A BET mérések eredményei

Az utólagos módosítással készült katalizátorok karakterisztikus nitrogén adszorpciós–deszorpciós izotermáit a 36. ábrán mutatjuk be.



36. ábra: Az utólagos módosítással készült katalizátorok nitrogén adszorpciós–deszorpciós izotermái.

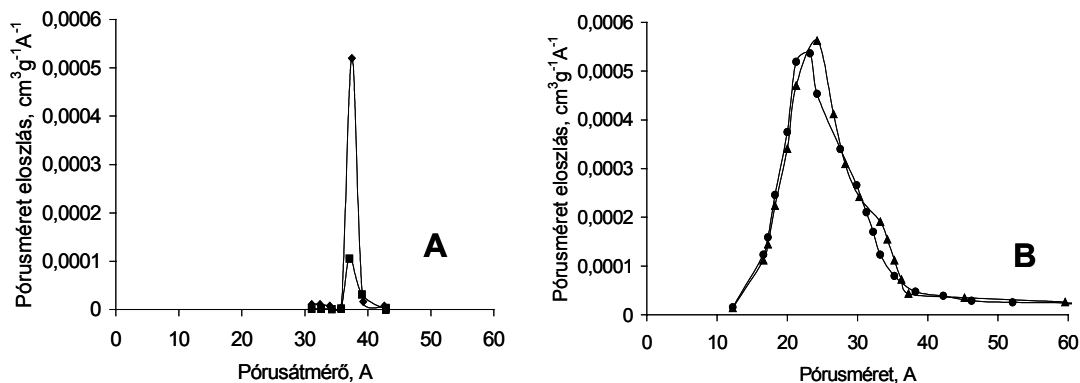
Kör: MCM-41, háromszög: HMS, négyszög: SBA-15;

üres szimbólumok: deszorpciós ág, sötét szimbólumok: adszorpciós ág

Az izotermák lépcsőzetes szerkezetűek, mely igazolja a pórusos szerkezetet. Éles inflexiós pont (kapilláris kondenzáció) jelenik meg $p/p_0 < 0,4$ és $0,65$ értékeknél, amely jellemző az MCM-41 és SBA-15 szilikát szerkezetekre [47,57,181]. Az SBA-15 szerkezetnél jól megfigyelhető a mezopórusos szerkezetekre jellemző hiszterézis hurok is. A HMS szerkezetű katalizátornál ez a hurok kevésbé látszik, ám egy második hiszterézis hurok $p/p_0 \sim 0,9$ értéknél jól látható, mely szerkezeti pórusok jelenlétére utal [9]. A fajlagos felületeket, pórusméreteket és pórusméret-eloszlásokat a BJH modell segítségével számoltuk ki. A modell ugyan szisztematikusan alábecsüli a pórusméretet, de ettől függetlenül a kapott értékek összehasonlíthatók, és a szintézismódszerek okozta változások jól megfigyelhetők.

A 15. táblázatban összefoglaltuk az MCM-41, HMS és SBA-15 rendszerek pórusstatisztikáját. A propánszulfonsav-csoporttal módosított MCM-41 szerkezetek fajlagos felülete a vázhoz képest nem változik jelentősen. A benzolszulfonsav-csoportok kiépítése ugyan csökkenti a katalizátorok fajlagos felületét, a pórusátmérő azonban egyenletesen növekszik, mely ellentétes a korábbi megfigyelésekkel [78,182].

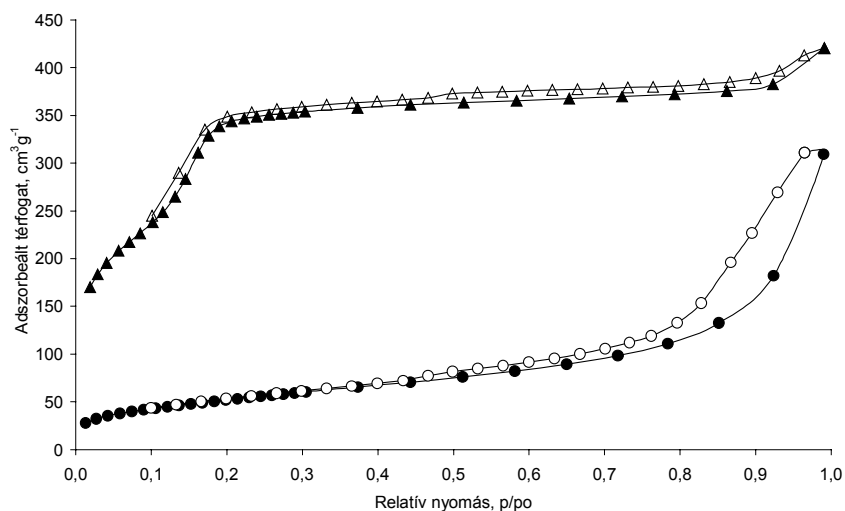
A másik két szilika rendszer esetén különböző eltérések figyelhetők meg a funkciós csoportok kiépítését követően. Az együttes kondenzációval szintetizált HMS és SBA-15 szerkezetek BET felülete jelentősen kisebb, mint az utólagos módosítással készült szerkezeteké. Az utólagos módosítással készült SBA-15 szerkezetek pórusátmérője azonban közel a duplája az együttes kondenzációval nyert szerkezetek pórusátmérőjének. A funkcionizált HMS szerkezetek pórusméret-eloszlása eltér a korábban megfigyeltektől, mivel az együttes kondenzációval készült HMS katalizátorok pórusmérete ugyan nagyobb, de szűkebb eloszlású, mint az utólagos módosítással készült katalizátoroké (37. ábra).



37. ábra: A funkcionizált HMS szerkezetek pórusméret-eloszlása.

A; ♦ HMS-PrSO₃H(co) ■ HMS-PhSO₃H(co) B; ▲ HMS-PrSO₃H(g) ● HMS-PhSO₃H(g)

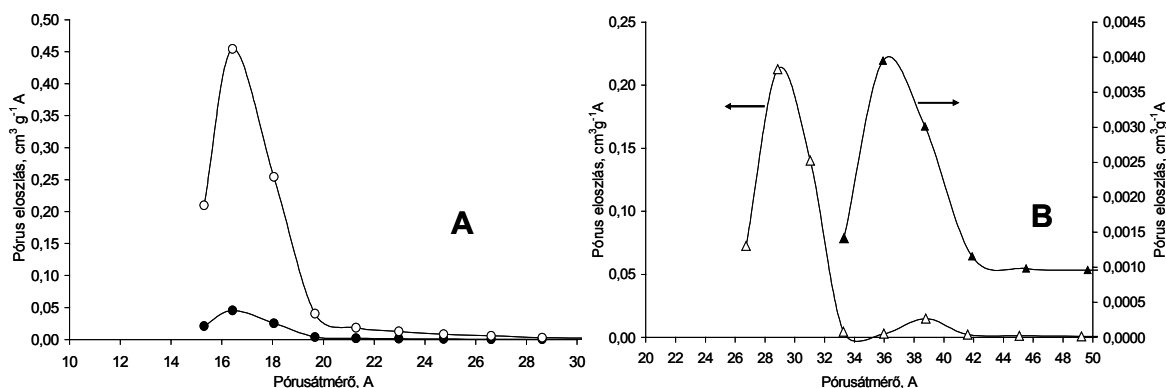
Az alakszelektív reakciók megvalósítása céljából szintetizált katalizátorok fajlagos felületét és pórusstatisztikáját a **16. táblázatban** foglaltuk össze. A szűkebb pórusméretű $C_{10}MCM41-PrSO_3H(g)$ és $C_{10}MCM41-PrSO_3H-ex(g)$ katalizátorok adszorpciós–deszorpciós izotermája IV-es típusú és egymáshoz nagyon hasonló (**38. ábra**, reprezentatív példák).



38. ábra: A funkcionizált MCM-41 szerkezetek nitrogén adszorpciós–deszorpciós izotermái.

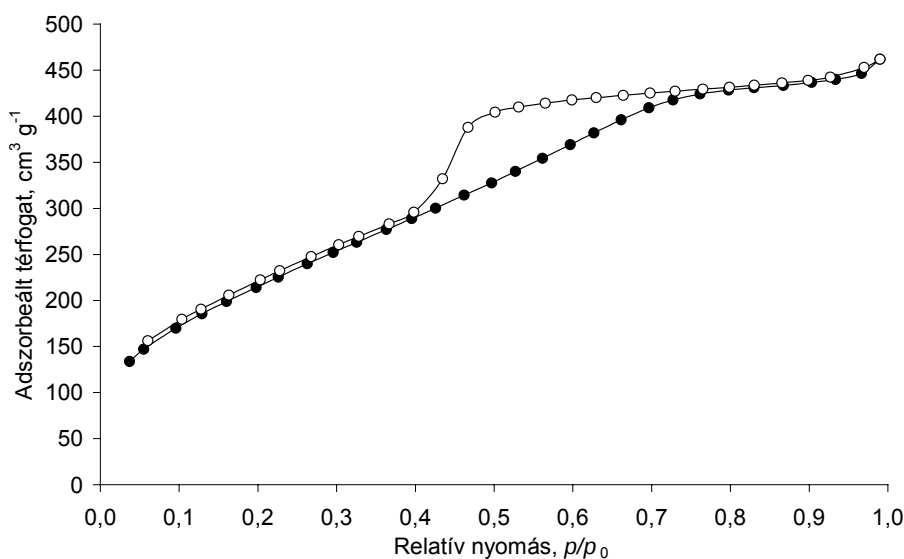
Háromszög $C_{10}MCM41-PrSO_3H(g)$; kör: $C_{16}MCM41-PrSO_3H-ex(g)$;
üres szimbólumok: deszorpciós ág, sötét szimbólumok: adszorpciós ág

Mindkét izotermánál egy éles inflexiós pont figyelhető meg $p/p_0 < 0,2$ relatív nyomás értéknél, mely szűk pórusok jelenlétére utal. A külső felület blokkolása következtében a fajlagos felület csökken, azonban a pórusok átmérője szinte változatlan marad. Többek között ezek alapján feltételezzük, hogy a szililezés valószínűleg a csatornarendszer külső felületén mehet végbe és nem érinti csatornarendszer belső részét (**39. ábra A ábrarész**). A nagyobb pórusméretű $C_{16}MCM41-PrSO_3H(g)$ és $C_{16}MCM41-PrSO_3H-ex(g)$ katalizátorok esetében a hiszterézis hurok a fenilcsoporttal történő kezelés során a nagyobb relatív nyomás érték felé tolódik el ($p/p_0 < 0,35$ és $p/p_0 < 0,9$). A fajlagos felület csökken, azonban a pórusméret megnő (**39. ábra B ábrarész**). A szilikaváz ($C_{16}MCM-41$) nagyobb pórusmérete lehetővé teszi a feniltriethoxiszilán bejutását a csatornarendszer belsejébe, melynek következtében módosul a fajlagos felület és a pórusméret.



39. ábra: A funkcionizált MCM-41 szerkezetek pórusméret-eloszlása.
A; ● $C_{10}MCM41-PrSO_3H-ex(g)$ ○ $C_{10}MCM41-PrSO_3H(g)$ **B;** ▲ $C_{16}MCM41-PrSO_3H-ex(g)$ Δ $C_{16}MCM41-PrSO_3H-ex(g)$

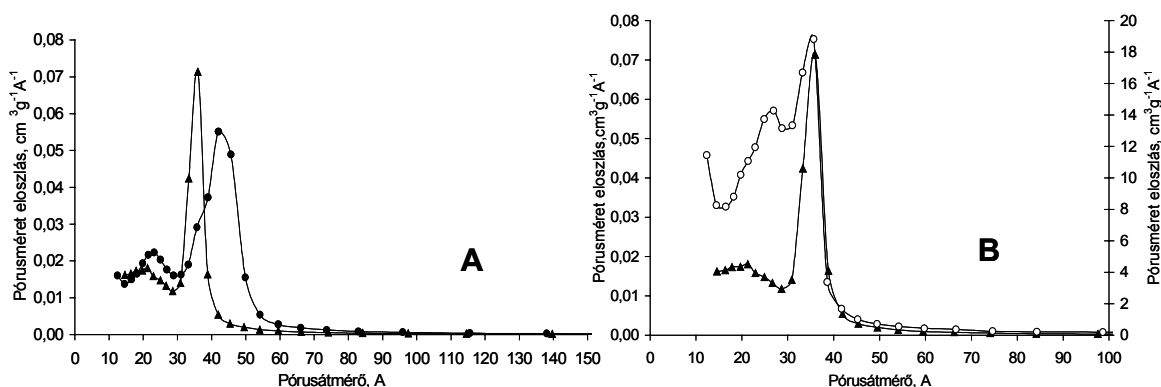
A periódusos mezopórusos rendszerek szerkezeti tulajdonságaira vonatkozó adatokat a **17. táblázatban** foglaltuk össze. A tiols csoport oxidációja során a fajlagos felület csökkenését figyeltük meg, akárcsak a PMO(benzol) váz szulfonálása esetén. A nitrogén adszorpciós–deszorpciós izotermák ezeknél a rendszereknél is IV-es típusúak (**40. ábra:** reprezentatív példaként a PMO(benzol) váz izotermáját tüntettük fel) és egy éles inflexiós pont figyelhető meg $p/p_0 < 0,4$ és $0,5$ értéknél.



40. ábra: A PMO(benzol) váz nitrogén adszorpciós–deszorpciós izotermái.
 Üres szimbólumok: deszorpciós ág, sötét szimbólumok: adszorpciós ág

A tiols csoportok oxidációja következtében a pórusméret szintén csökken (**17. táblázat**), amint azt a **41. ábra A ábrarésze** mutatja. Eredményeink alapján azonban megállapíthatjuk, hogy mind a három PMO szerkezetű katalizátor mezopórusos szerkezetű

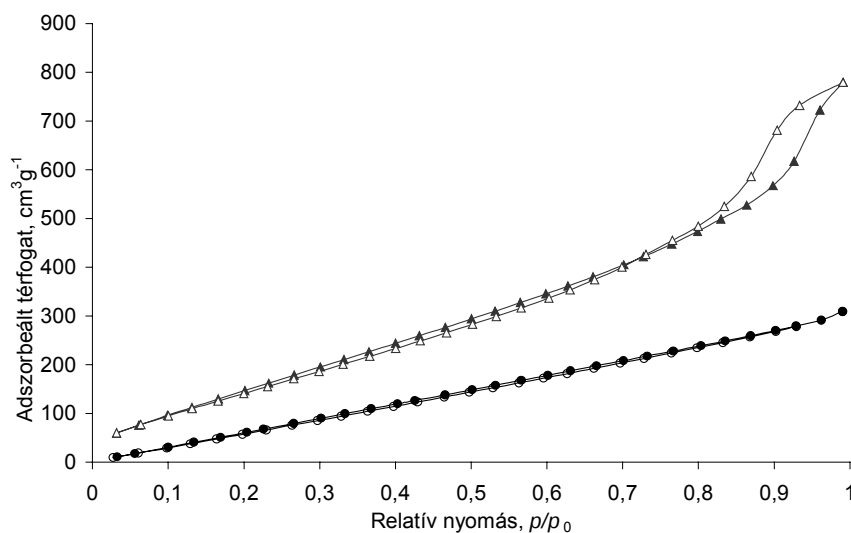
és szűk pórusméret-eloszlású marad, miután a szulfonsavcsoportok kiépítése megvalósul (41. ábra).



41. ábra: A PMO szerkezetek pórusméret-eloszlása.

A; ● PMO(benzol)-PrSH(co)25 ▲ PMO(benzol)-PrSO₃H(co)25 B; ○ PMO(benzol)-SO₃H(co) △ PMO(benzol)-PrSO₃H(co)25

A Nafion H[®]-tartalmú, mechanokémiai őrléssel készült katalizátorok BET eredményeit a 18. táblázatban foglaltuk össze. Az elkészített minták közül a 42. ábrán a 15-F/PS-15 katalizátor adatait ábrázoltuk, illetve összehasonlítás céljából a kereskedelmi forgalomban kapható, szol-gél eljárással készült SAC-13 Nafion[®] nanokompozit izotermáit is megadtuk.



42. ábra: A 15-F/PS és SAC-13 katalizátorok adszorpciós–deszorpciós izotermái.

Kör: 15-F/PS-5, háromszög: SAC-13;

üres szimbólumok: deszorpciós ág, sötét szimbólumok: adszorpciós ág

A mechanokémiai módszerrel készült katalizátorok izotermái I-es típusúak, hiszen a felhasznált szilikagél amorf szerkezetű. A SAC-13 izotermája azonban IV-es típusú és megfigyelhetünk egy inflexiós pontot is $p/p_0 < 0,9$ értéknél. Megállapíthatjuk, hogy az

őrlési idő növelésével a katalizátorok fajlagos felülete folyamatosan csökken. A részecskék egyre kisebbé válnak és a közöttük kialakuló agglomeráció egyre jobban érvényesül. Az őrlés során a felületen ható lokális nagy energiájú körülmények elősegítik a részecskék összetapadást (aggregálódását), melynek következtében a fajlagos felület csökken. Az adatok alapján megállapíthatjuk, hogy a 15 órás őrlési idő bizonyul optimálisnak.

18. táblázat: Nafion-szilika katalizátorok BET és titrálási eredményei

Katalizátor	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Savkapacitás, $\text{mmol H}^+ \text{g}^{-1}$
Tömbfázisú Nafion [®]	$\sim 0,02^a$	0,90
15-A/SS-15	21	0,24
15-A/SS-50	16	0,65
15-F/PS-5	313	0,42
15-F/PS-10	310	0,45
15-F/PS-15	277	0,62
15-F/PS-25	230	0,68
15-F/PS-50	11	0,65
SAC-13	682	0,67

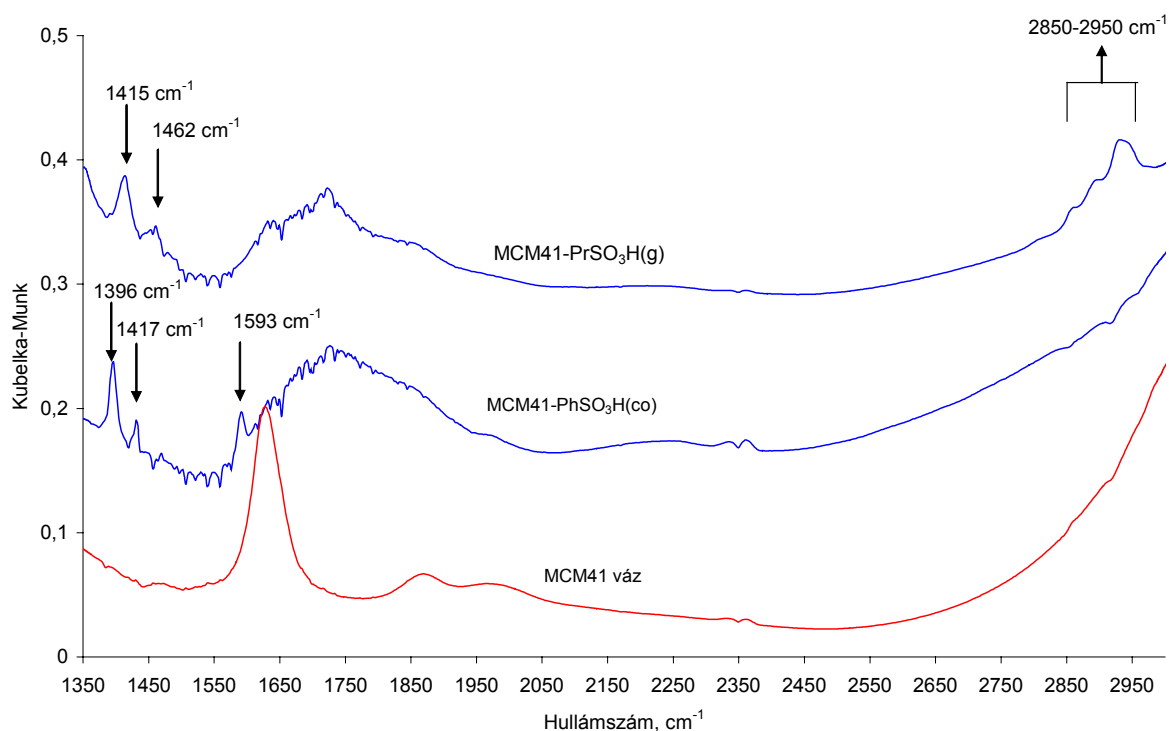
^a Irodalmi adat

4.2. A KIÉPÍTETT FUNKCIÓS CSOPORTOK JELLEMZÉSE

Ebben a fejezetben a funkciós csoportok jellemzésére vonatkozó spektroszkópai eredményeinket foglaljuk össze. A vizsgálati módszerek kiválasztása során figyelembe vettük a különböző katalizátorrendszerek irodalomból ismert és korábban alkalmazott módszereit. Számos esetben végeztünk olyan vizsgálatokat, melyeket az adott katalizátorrendszer tanulmányozása során korábban nem végeztek.

4.2.1. Diffúz reflexiós infravörös (DRIFT) és Raman spektroszkópia

Az MCM-41, HMS és SBA-15 szilikát szerkezetű katalizátorok DRIFT spektrumai alapján megállapíthatjuk, hogy minden esetben sikerült a funkciós csoportok kiépítése. A **43. ábrán**, reprezentatív spektrumokon keresztül bemutatjuk a két különböző funkciós csoport karakterisztikus elnyeléseit.

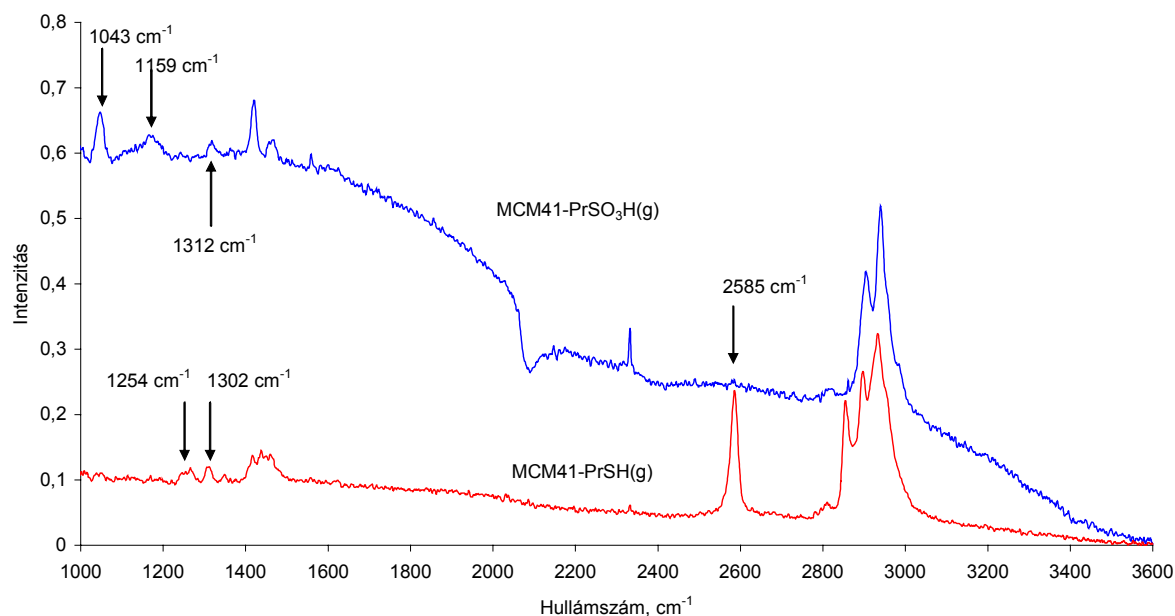


43. ábra: Az MCM41-PrSO₃H(g), MCM41-PhSO₃H(co) és MCM-41 váz DRIFT spektrumai

Az MCM-41 váz propánszulfonsav-csoporttal történő módosítása során azonosíthatjuk a 2850–2950 cm⁻¹ tartományban megjelenő (2868, 2905 és 2943 cm⁻¹), a metilén-csoportokra jellemző nyújtó rezgéseket [183]. A megfelelő deformációs rezgéseket az 1410–1470 cm⁻¹ tartományban figyelhetjük meg. Az 1415 cm⁻¹ hullámszámnál megjelenő intenzív csúcs a szilíciumhoz közvetlenül kapcsolódó metilén-csoportra jellemző, míg az 1462 cm⁻¹ hullámszámú csúcs az alkánok metilén-csoportjára jellemző [183]. A kénatomhoz kapcsolódó, a metilén-csoportra jellemző csúcs egy kis intenzitású vállként jelentkezik az 1462 cm⁻¹ hullámszámú csúcsnál. Az MCM41-PhSO₃H(g) katalizátornál 1593 cm⁻¹-nél megjelenik egy intenzív csúcs, amely a fenil-csoportok jelenlétét igazolja. Az 1396 cm⁻¹ és 1417 cm⁻¹ hullámszámnál megjelenő csúcsok az SO₂ egység aszimmetrikus nyújtórezgéseire jellemzők.

A tiol-csoportok vizsgálata Raman spektroszkópiával több információt ad. A 44. ábrán reprezentatív példaként bemutatjuk az MCM41-PrSO₃H(g) katalizátornak és tiol prekursorának Raman spektrumát. Minden tiol-csoportot tartalmazó prekuzornál megfigyeltük a 2585 cm⁻¹ hullámszámnál megjelenő intenzív csúcsot, amely igazolja a propántiol sikeres beépülését. Az oxidáció során (333 K, H₂O₂) ez a csúcs eltűnik, amely igazolja az oxidáció végbemenetelét. 1043 cm⁻¹-nél egy éles, míg 1159 cm⁻¹-nél egy

szélesebb csúcs jelenik meg, amely az oxidációt követően kialakuló szulfonsavcsoportokra jellemző [57,86]. A $\text{CH}_2\text{-S}$ és $\text{CH}_2\text{-Si}$ csoportokra jellemző rezgések 1254 cm^{-1} -nél és 1302 cm^{-1} -nél [MCM41-PrSH(g)], valamint 1259 cm^{-1} -nél és 1312 cm^{-1} -nél jelennek meg [MCM41-PrSO₃H(g)]. A HMS és SBA-15 szerkezetű minták spektrális tulajdonságai szinte teljes mértékben megegyenek az MCM-41 mintáéival.

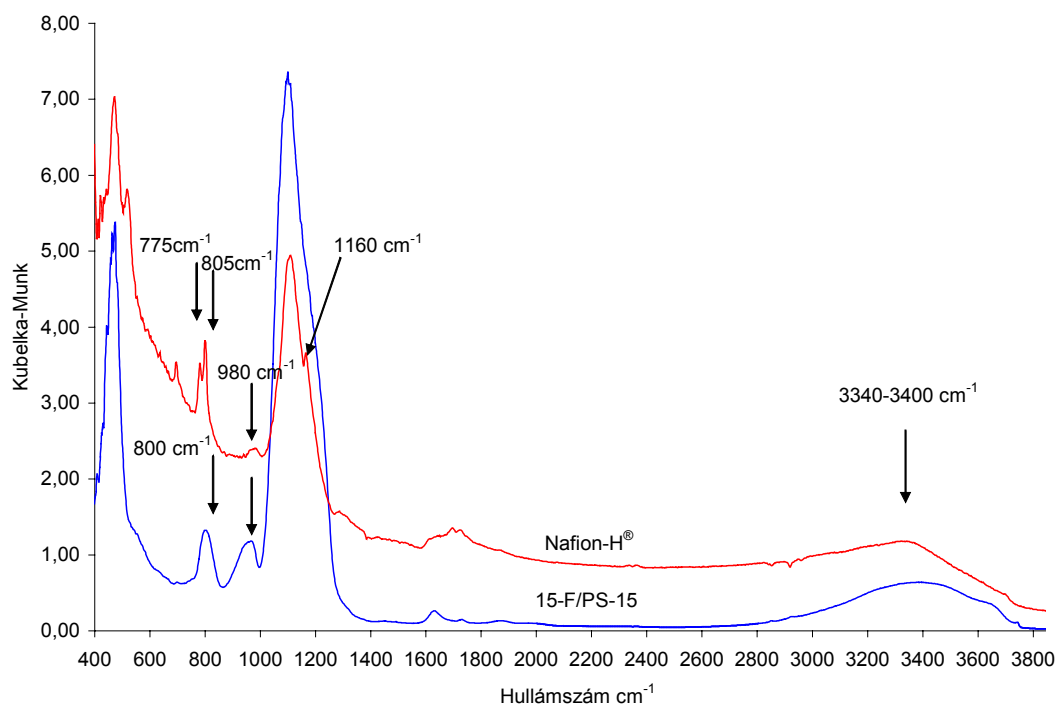


44. ábra: Az MCM41-PrSO₃H(g) és MCM41-PrSH(g) Raman spektrumai

A diszulfidhidak a tiolcsoportok oxidációja során képződhetnek, jelenlétük jelentősen csökkentheti a katalitikus aktivitást. A diszulfidhidakra jellemző rezgések a Raman spektrumoknál az $500\text{--}540\text{ cm}^{-1}$ tartományában jelennek meg [184,185]. Az általunk szintetizált katalizátorok Raman spektrumait megvizsgálva elmondhatjuk, hogy az MCM-41, HMS és SBA-15 szerkezetű katalizátorok közül kizárólag a HMS szerkezetű katalizátoroknál figyelhetjük meg diszulfidhidak képződését (kis intenzitású csúcs 509 cm^{-1} hullámszámnál). A diszulfidhidak hiánya összhangban van korábbi megfigyelésekkel [47,60-62].

A Nafion H[®] DRIFT spektrumain a fluoralkán C–F kötés jellegzetes rezgései jelennek meg $1100\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$, 805 cm^{-1} , 775 cm^{-1} és 630 cm^{-1} hullámszámnál [186]. További rezgések figyelhetők meg 1210 cm^{-1} -nél, mely az SO₃ csoportra jellemző, illetve 980 cm^{-1} -nél, amely a C–O–C kötésre jellemző. A 45. ábrán bemutatott 15-F/PS-15 katalizátor spektrumain az 1210 cm^{-1} és 1160 cm^{-1} rezgések egy kis intenzitású vállként jelennek meg az 1100 cm^{-1} -nél megfigyelhető Si–O–Si intenzív nyújtó rezgésnél. Ennek oka az, hogy a 15-F/PS-15 katalizátor Nafion H[®] tartalma csak 15 tömeg %, így a csúcsok

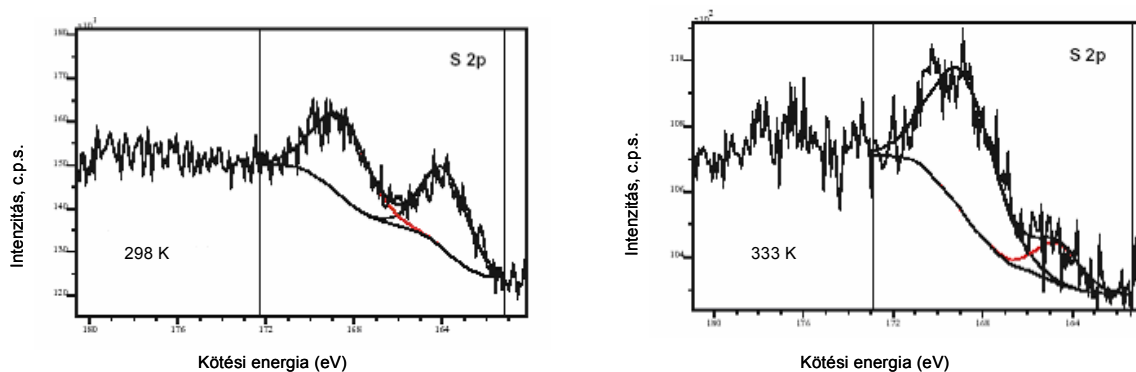
intenzitása jelentősen kisebb, mint a tömbi fázisú Nafion H[®] esetében. A 975 cm⁻¹ és 800 cm⁻¹ hullámszámnál jelentkező csúcsok azonban a 15-F/PS-15 katalizátor spektrumain is jól megfigyelhetők. A 3340–3400 cm⁻¹ hullámszámtartományban jelentkező csúcsok az adszorbeált vízre jellemzőek.



45. ábra: A Nafion H[®] és 15-F/PS-15 katalizátor DRIFT spektrumai

4.2.3. Röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS)

A tiolcsoportok oxidációját XPS spektroszkópiával vizsgáltuk annak érdekében, hogy megállapítsuk az oxidáció optimális körülményeit (298 K, 333 K). Az MCM-41 típusú katalizátorok S2p spektrumát a **46. ábra** mutatja be. Az eredmények összehasonlítása azt igazolja, hogy a 298 K-en, H₂O₂-dal történő oxidáció nem megfelelő [60,63], mert a tiolcsoportok mennyisége jelentős marad az oxidációt követően. A magasabb hőmérsékletű oxidáció során a tiolcsoportok szinte teljes mértékben szulfonsavcsoporttá alakulnak [63,168].

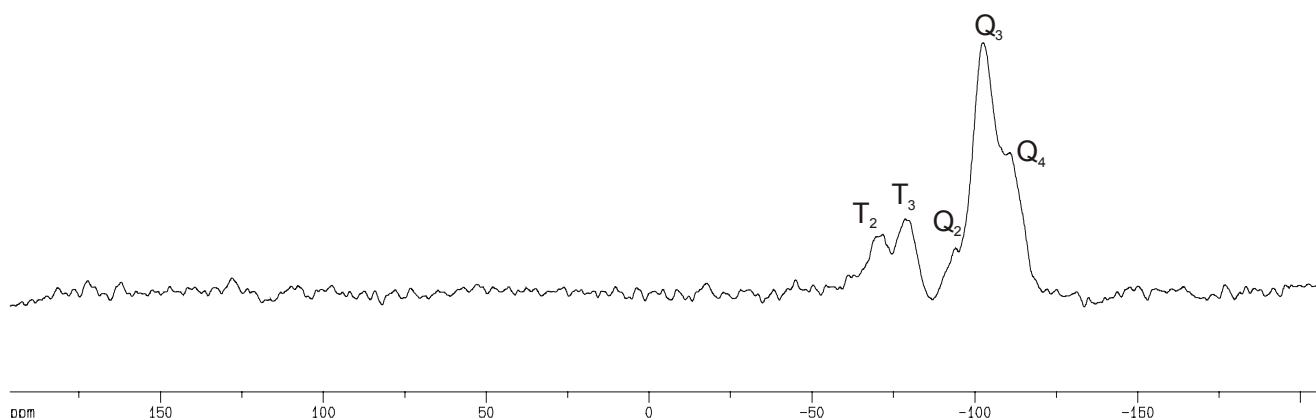


46. ábra: Különböző hőmérsékleteken oxidált MCM41-PrSO₃H(g) minták XPS spektruma

4.2.4. NMR spektroszkópia

A funkciós csoportok kiépítése után a keresztpolarizációs ²⁹Si MAS NMR spektrumokon különböző csúcsokat azonosíthatunk. Eredményeinket néhány reprezentatív spektrumon keresztül mutatjuk be (**47. ábra**), és az értelmezést korábbi irodalmi megfigyelések alapján adjuk meg [50,187].

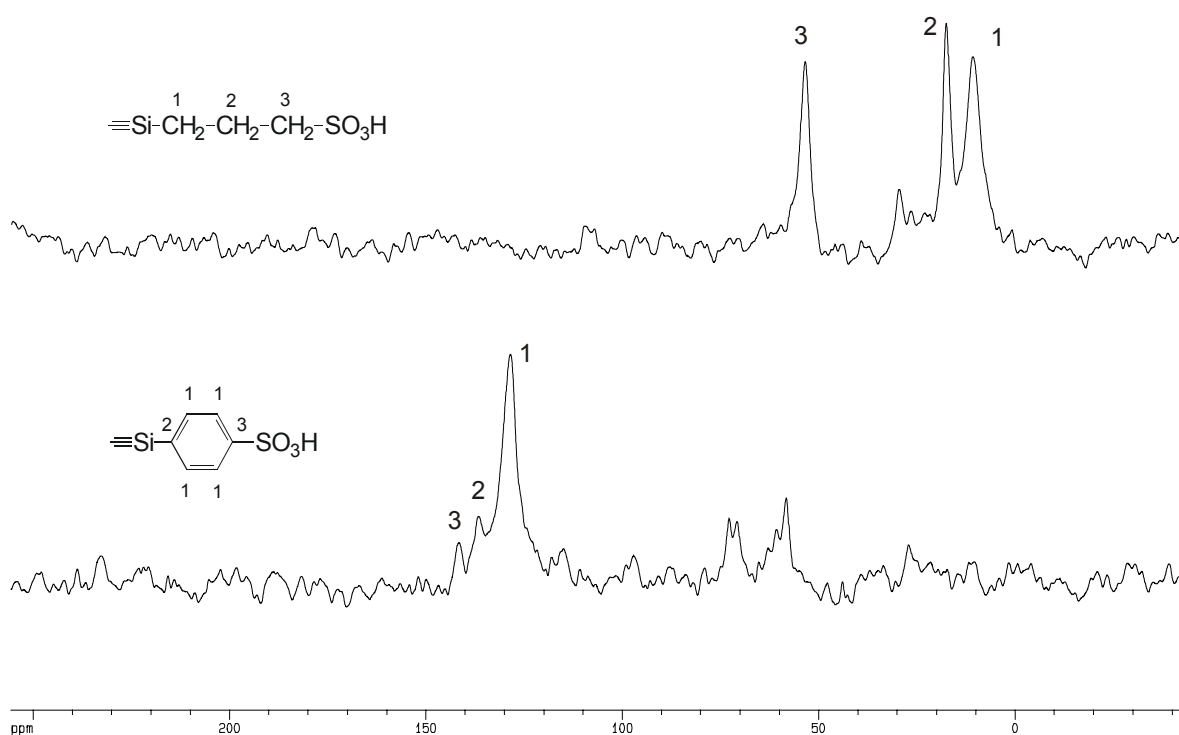
A Q₄ és Q₃ sziloxán helyek (SiO₄ egységek) aránya jelentősen megváltozik a funkcionálizálást követően. A Q₃ aránya (-102,4 ppm) jelentősen megnő, sőt megjelennek Q₂-es (-94,1 ppm) sziloxánra jellemző csúcsok is. További új rezonanciák is megfigyelhetők -78,6 ppm-nél és -71,7 ppm-nél, melyek T₃ és T₂ egységekhez rendelhetők (SiO₃ egységekhez szilíciumatomon keresztül kapcsolódó szerves csoportok).



47. ábra: Az SBA-PhSO₃H(co) katalizátor ²⁹Si CP-MAS NMR spektruma

A felülethez kapcsolódó szerves molekulák vizsgálata során ¹³C CP-MAS NMR technikát alkalmaztunk. Az MCM41-PrSO₃H(g) és MCM41-PhSO₃H(g) szilárd fázisú keresztpolarizációs ¹³C NMR spektrumokat a **48. ábrán** mutatjuk be. A propánszulfonsav

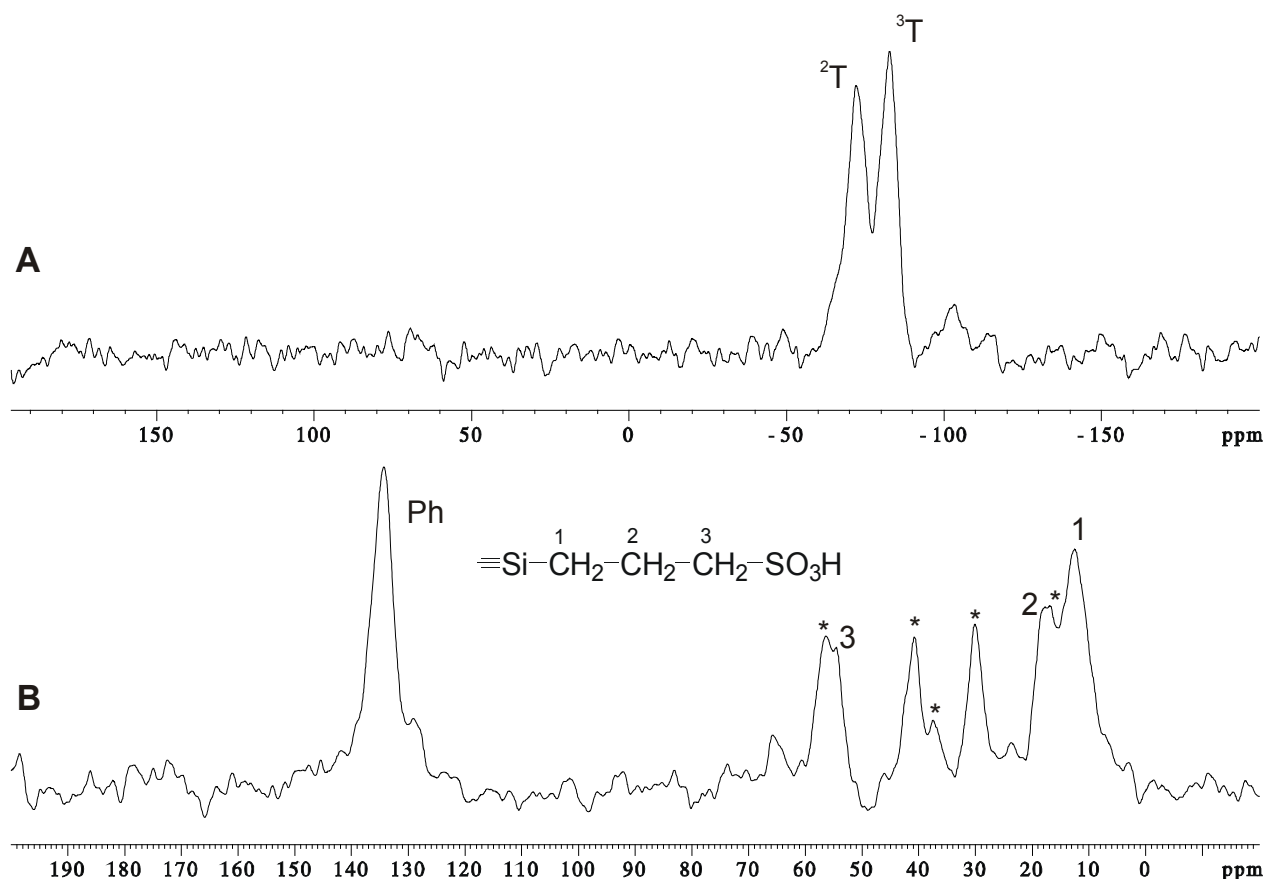
csoportra jellemző három intenzív csúcsot figyelhetünk meg és a benzolszulfonsav-csoportok aromás gyűrűjében lévő szénatomokra jellemző csúcsok szintén megjelennek.



48. ábra: A módosított MCM-41 minták ^{13}C spektruma.

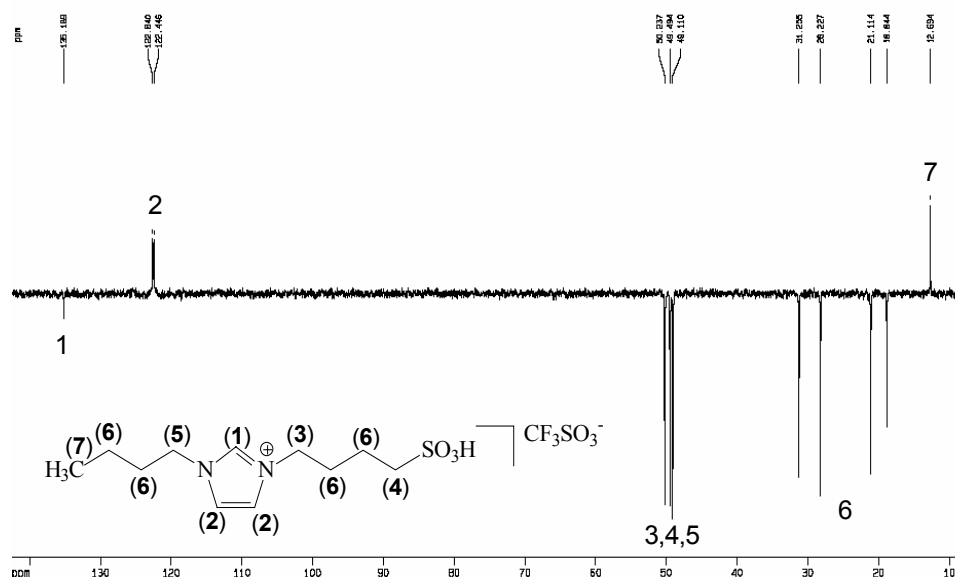
Felső: MCM41-PrSO₃H(co), csúcsok helye: -10,9 ppm (1), -17,7 ppm (2), -53,6 ppm (3);
 alsó: MCM41-PhSO₃H(g), csúcsok helye: -128,5 ppm (1), -136,5 ppm (2), -141,6 ppm (3)

A PMO(benzol) keresztpolarizációs ^{29}Si NMR spektrumán két intenzív csúcs figyelhető meg -82,7 és -72,0 ppm-nél (**49. ábra A spektrum**). Ezek a csúcsok T_2 és T_3 egységekhez rendelhetők, ahol a szilíciumatomhoz fenilcsoportok kapcsolódnak [98,108]. A Q csúcsok hiánya igazolja, hogy a szintézis során szén–szilícium kötések nem jönnek létre. A szilika szerkezet falába hídként beépülő benzol gyűrűre jellemző eltolódás 134,3 ppm-nél jelentkezik a szilárd fázisú ^{13}C -MAS spektrumon [49. ábra B spektrum, PMO(benzol)-PrSO₃H(co)67 reprezentatív minta]. Az B spektrumon megfigyelhetjük a propilcsoportokra jellemző három csúcsot. A 12,5 ppm-nél és 17,7 ppm-nél megjelenő rezonancia jelek a szilíciumatomhoz kapcsolódó C1, valamint a C2 szénatomhoz tartoznak [98,102,103,108]. Az 54,5 ppm-nél megjelenő rezonancia jel a C3 számú szénatomhoz rendelhető, amelyhez közvetlenül a szulfonsavcsoport kapcsolódik [98,103,108].



49. ábra: A PMO(benzol) ^{29}Si CP-MAS spektruma (A) és a PMO(benzol)-PrSO₃H(co)67 ^{13}C spektruma (B)

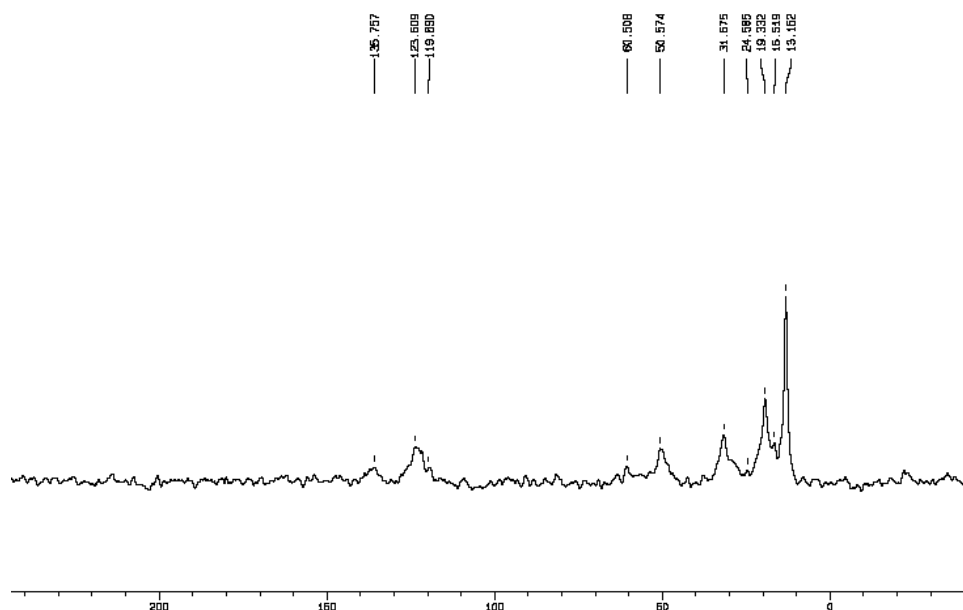
A PMO(benzol)-PrSH(co)67 spektrumán 22,1 ppm-nél jelentkező C3-as szénatom rezonancia jele kismértékben eltolódik az oxidált mintán, amely szintén igazolja, hogy a H₂O₂-dal végrehajtott oxidáció sikeres. A **49. ábrán** csillaggal jelölt csúcsok 30–40 ppm



51. ábra: Az IL-BuSO₃H (**40**) ionos folyadék ¹³C-MAS spektruma

Hasonlóképpen jártunk el a ¹³C-MAS NMR spektrum (**51. ábra**) elemzése során, vagyis itt is hozzárendeltük az 1–7-ig jelölt szénatomokhoz a megfelelő eltolódásokat [135,19 ppm (C-1), 122,84 ppm és 122,45 ppm (C-2), 50,23 ppm, (C-3) 49,49 ppm (C-4), 49,11 ppm (C-5), 31,23 ppm, 26,23 ppm, 21,11 ppm, 18,84 ppm (C-6) 12,69 ppm (C-7)]. Az NMR spektrumok eredményei alapján igazoltuk az általunk szintetizált ionos folyadék szerkezetét.

A szilikába zárt ionos folyadék (SiO₂-IL-40) ¹³C NMR spektrumát az **52. ábrán** tüntettük fel. A spektrumon megfigyelhetők az ionos folyadékra jellemző karakterisztikus rezonancia jelek [135,76 ppm (C-1), 123,61 ppm (C-2) 50,57 ppm (C-3, C-4, C-5) 31,68 ppm–16,51 ppm között (C-6) 13,61 ppm (C-7)]. Ezek az eredmények igazolják az ionos folyadék sikeres beépítését a szilikaszerkezetbe.



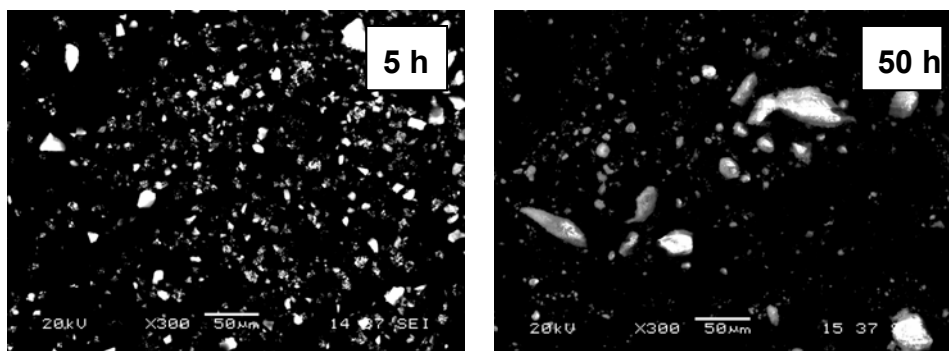
52. ábra: A szilikába zárt ionos folyadék (SiO₂-IL-40) ¹³C NMR spektruma

4.2.5. Savkapacitás és szervesanyag-tartalom

Az **15., 16. és 17. táblázatban** feltüntettük a katalizátorok savkapacitását, valamint az elemanalízis során meghatározott szervesanyag-tartalmat. Az eredmények alapján elmondhatjuk, hogy az együttes kondenzációval nagyobb mennyiségű funkciós csoportot tudunk kiépíteni, mint az utólagos felületmódosítással. Az a tény, hogy az *X*-PrSO₃H(co) típusú katalizátorok esetében a kéntartalom és a tényleges savkapacitás jelentősen eltér, azt igazolja, hogy a funkciós csoportok jelentős része a szilika szerkezetbe épül be. A PMO rendszerek savkapacitását elemezve megállapíthatjuk, hogy a klórszulfonsavval történő szulfonálás bizonyul hatásosabbnak, hiszen közel annyi savas centrum alakul ki, mint a magasabb MPTMS-tartalmú katalizátornál.

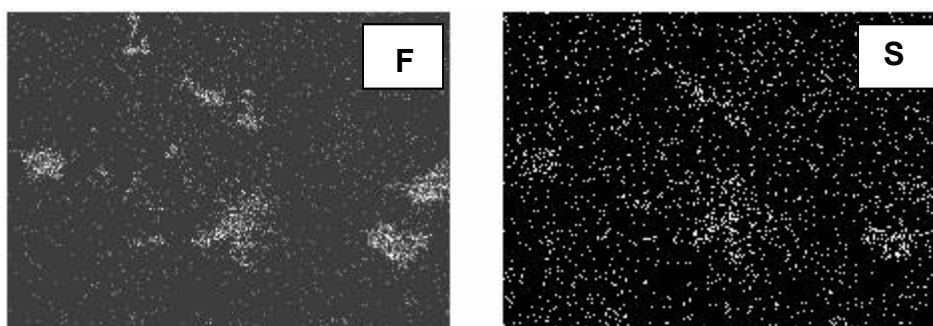
4.2.6. SEM és EDX jellemzés

A Nafion-szilika rendszerekről készült pásztázó elektronmikroszkópos felvételek alapján (**53. ábra**) megállapíthatjuk, hogy az őrlési idő jelentősen befolyásolja a katalizátorok szerkezetét. A 15-F/PS-5 katalizátor esetében a részecskék átmérőjének eloszlása szűk (a maximális részecskeméret kisebb, mint 10 μm). A 15-F/PS-50 katalizátor esetében teljesen más képet figyelhetünk meg: a hosszabb őrlési idő következtében a közepes méretű részecskék szinte teljes mértékben eltűnnek és nagyobb (80 μm körüli), hosszúkás részecskék jelennek meg.



53. ábra: A 15-F/AS-5 és 15-F/AS-50 katalizátorok pásztázó elektronmikroszkópos felvétele

Az EDX felvételek alapján megállapíthatjuk, hogy a katalitikusan aktív fázis eloszlása a szilika mátrixban nem homogén (**54. ábra**). Ezek a felvételek valamint a többi fizikai paraméter igazolják, hogy a Nafion H[®] részecskék hosszabb őrlési idő során aggregálódnak, amely hátrányos a katalitikus aktivitás szempontjából.



54. ábra: A 15-F/AS-50 katalizátor EDX felvételei

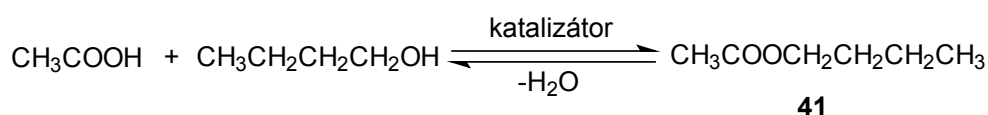
4.3. A KATALITIKUS VIZSGÁLATOK EREDMÉNYEI

Ebben a fejezetben részletesen tárgyaljuk a katalizátorok aktivitását igazoló reakciók eredményeit és – figyelembe véve a katalizátorok szerkezetében megfigyelt különbségeket – magyarázatot adunk a különböző eredményekre.

4.3.1. Mezopórusos rendszerek

4.3.1.1. Észteresítési reakció

Amint azt az irodalmi összefoglalóban már leírtuk, észteresítési reakciókat széles körben alkalmaznak savas karakterű katalizátorok jellemzésére. Munkánk során egy kis molekulájú észter (**41**) szintézisét vizsgáltuk (**55. ábra**) és az eredmények alapján összehasonlítottuk a mezopórusos szerkezetű katalizátorok aktivitását (**19. táblázat**).



55. ábra: Bután-1-ol észteresítése ecetsavval

A TOF értékek alapján megállapíthatjuk, hogy a két szintézismódszer közül általában az utólagos módosítással készült katalizátoroknál tapasztaltunk nagyobb fajlagos aktivitást. Hasonló következtetésekre jutott Macquarrie is a nitro-Michael-reakcióban és a nitroaldol kondenzációban tesztelt aminopropilcsoporttal funkcionizált MCM-41 és HMS rendszerekkel [53]. Feltételezzük, hogy az együttes kondenzáció során a funkciós csoportok egy része beépül a szilikaváz szerkezetébe, és ennek következtében az aktív centrumok egy része a reakció során nem hozzáférhető. Utólagos módosítás során a felületen kiépült katalitikus centrumok teljes mértékben hozzáférhetők a reagáló molekulák számára annak ellenére, hogy a szintézis során pórusméret csökkenés lép fel (MCM-41 és HMS). A különböző savas funkciós csoportok aktivitását összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy az utólagos módosítással készült propánszulfonsav-csoportok és benzolszulfonsav-csoportok közül az utóbbiak bizonyulnak aktívabbnak. Hasonlóan magas aktivitás figyelhető meg más észteresítési reakcióknál is [77], valamint Fries-átrendeződésnél [188]. Az együttes kondenzációval készült katalizátoroknál azonban ellentétes hatást látunk, hiszen az eredmények alapján a propánszulfonsav-csoportok hatékonyabbnak bizonyultak. Ez azzal magyarázható, hogy a szintézis során a funkciós csoportok egy része

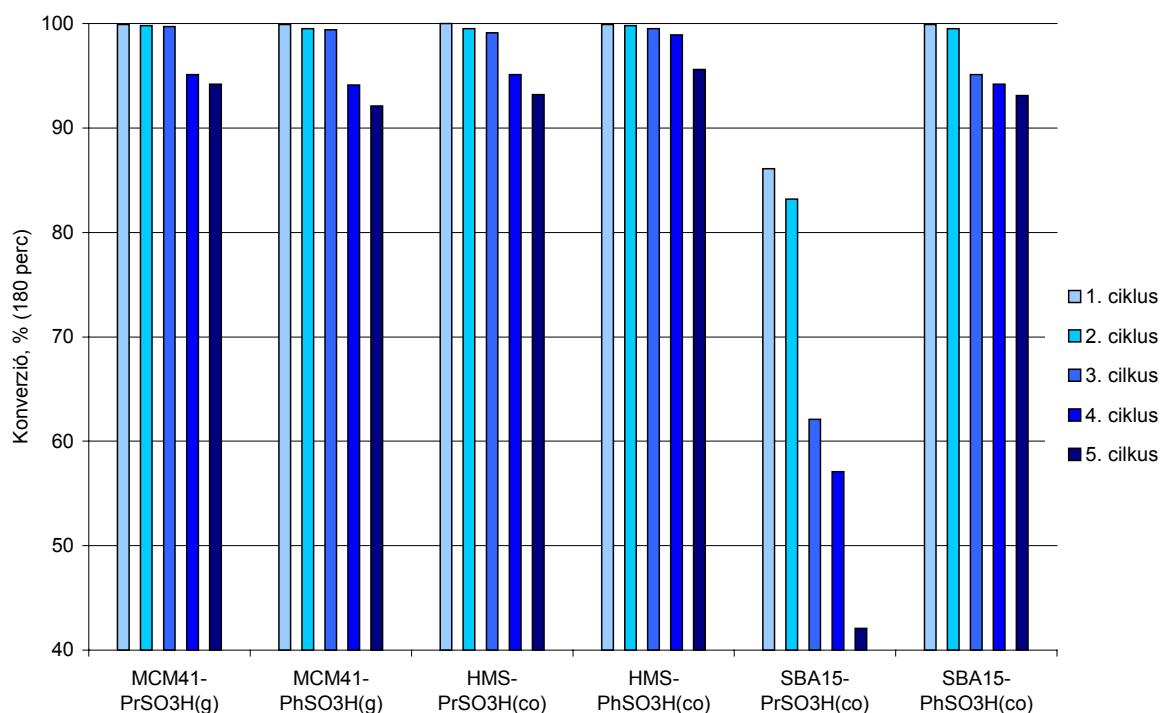
elérhetetlenné válik és ennek következtében az erősebb savas karakterű benzolszulfonsav-csoportok hatása nem érvényesül. Az eredmények alapján megállapítottuk, hogy a pórusméret hatása nem tükröződik az aktivitásban, ugyanis a reagáló molekulák a pórusmérethez képest kis méretűek. Ennek következtében a pórusméretnek ennél a reakciónál nincs meghatározó szerepe.

19. táblázat: Észteresítési reakciók eredményei

Katalizátor	TOF ^a , h ⁻¹	Savkapacitás ^b	Pórusátmérő ^c
MCM41-PrSO ₃ H(co)	264	1,1 (0,9)	3,9
MCM41-PrSO ₃ H (g)	401	1,1	3,9
MCM41-PhSO ₃ H (co)	247	1,5 (1,2)	4,1
MCM41-PhSO ₃ H (g)	261	1,6	4,0
HMS-PrSO ₃ H(co)	573	0,7 (0,6)	3,6
HMS-PrSO ₃ H(g)	315	0,6	2,6
HMS-PhSO ₃ H(co)	258	1,1	3,7
HMS-PhSO ₃ H(g)	409	1,1	2,4
SBA15-PrSO ₃ H(co)	278	1,1 (0,4)	3,4
SBA15-PrSO ₃ H(g)	280	0,4	7,0
SBA15-PhSO ₃ H(co)	144	1,2 (1,0)	3,4
SBA15-PhSO ₃ H(g)	793	0,5	5,4

Reakciókörülmények: 0,11 mol bután-1-ol, 0,10 mol ecetsav, 0,200 g katalizátor, 393 K, 30 perces reakcióidő. ^a TOF: $\frac{\text{mol}_{\text{átalakult}}}{\text{mmol H}^+ \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}}$, 30 min reakcióidő.
^b mmol H⁺ g⁻¹. ^c nm

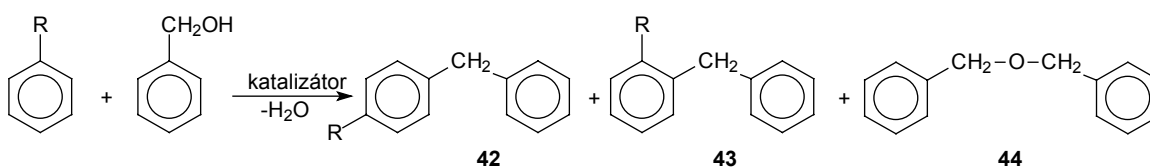
A katalizátorokat ismételt katalitikus ciklusokon keresztül többször is felhasználtuk. Az eredmények alapján (**56. ábra**, reprezentatív mintákkal) megállapíthatjuk, hogy a vizsgált katalizátorok többsége még az 5. katalitikus ciklus után is jelentős aktivitást mutat (>90 %-os konverzió), azaz a katalizátorok észteresítési reakcióban újrahasznosíthatók. Az ismételések után megvizsgáltuk a katalizátorok szerkezetét (XRD), valamint a savas centrumok számát (**19. táblázat**, zárójelben feltüntetett értékek) annak érdekében, hogy az aktivitás csökkenésére magyarázatot találjunk. Az XRD eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy a katalizátorok szerkezete a reakciók után változatlan maradt és a katalitikus aktivitás csökkenését a savas centrumok csökkenése okozza.



56. ábra: A katalizátorok újrahasznosítása észteressítési reakcióban, 5 katalitikus cikluson keresztül

4.3.1.2. Friedel–Crafts-alkilezés

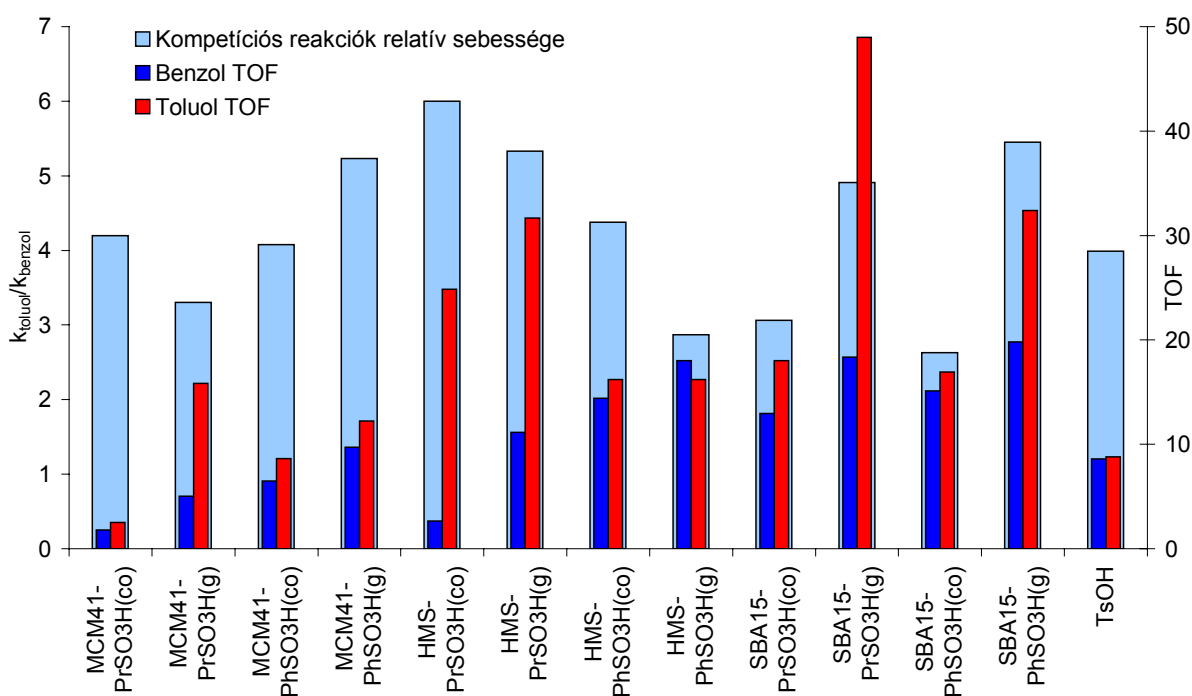
Friedel–Crafts-acilezési reakciókban már számos esetben alkalmaztak mezopórusos rendszereket [84,189,190], azonban Friedel–Crafts-alkilezésben csak néhány SBA-15 szerkezetű katalizátort vizsgáltak [91]. Ezért választottuk tesztreakciónak a benzol és toluol Friedel–Crafts-alkilezését benzil-alkohollal (57. ábra). A termékek difenilmetán ($R = H$), valamint fenil-*para*-tolilmetán (42) és fenil-*orto*-tolilmetán (43) ($R = CH_3$), illetve dibenzil-éter (44) melléktermék is képződött néhány esetben.



57. ábra: Friedel–Crafts-alkilezés benzil-alkohollal

Eredményeinket az 58. ábrán foglaltuk össze. Jól látható, hogy ugyanazon a katalizátoron a két molekula eltérő sebességgel lép reakcióba. A toluol aktivált aromás vegyület (piros oszlopok), és minden esetben gyorsabban reagál a benzolnál (sötétkék

oszlopok) [kivétel a HMS-PhSO₃H(g)]. A katalitikus aktivitás még jobban összehasonlítható, ha a reakciókat mindkét kiindulási anyag jelenlétében úgynevezett kompetíciós reakcióban hajtjuk végre. Így a két molekula reakciósebességének aránya ($k_{\text{toluol}}/k_{\text{benzol}}$), az alkilezett termékeket figyelembe véve 2,6 és 6 között változott. A toluol alkilezése során képződő regioizomerek (*orto*- és *para*-szubsztituált termékek) aránya közel 1. A reakciók sebessége valamint az alkilezett termékek szelektivitása összhangban van az irodalomban ismert Friedel–Crafts-alkilezési reakciók hasonló eredményeivel [191]. A reakciót homogén körülmények között *para*-toluolszulfonsavval is megvalósítottuk (58. ábra, TsOH), és hasonló eredményeket kaptunk, mint amikor heterogén körülmények között hajtottuk végre a reakciót.



58. ábra: Friedel–Crafts-alkilezési reakciók eredményei.

Reakcióidő: 30 min. TsOH: homogén reakció *para*-toluolszulfonsav jelenlétében.

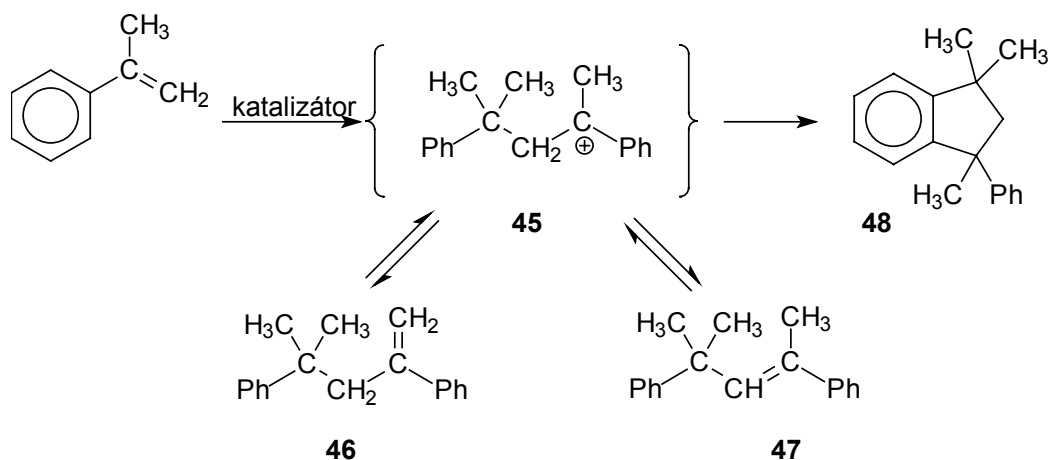
Sötétkék és piros oszlopok: egyedi reakciók TOF értékei,
világoskék oszlopok: kompetíciós reakciók relatív sebessége

A mellékreakcióban képződő dibenzil-éterről (44) érdemes említést tenni. Homogén körülmények között *para*-toluolszulfonsav jelenlétében képződése nem volt megfigyelhető, azonban heterogén körülmények között néhány esetben akár 30 %-os szelektivitással is képződött. A dibenzil-éter megjelenését kétféle módon magyarázhatjuk:

(i) a poláris hidroxilcsoportot tartalmazó benzil-alkohol eltérő módon adszorbeálódik a heterogén katalizátorok savas centrumain; (ii) a benzil-alkohol az aromás reaktánsokkal együtt versenyre lép az elektrofil benzilkationért, melynek következtében dibenzil-éter képződhet. A benzil-alkohol tehát nem alakul teljes mértékben benzilkationná a reakció során. A dibenzil-éter képződése nagymértékben csökkenthető a katalizátor mennyiségének növelésével. Abban az esetben, ha az alkilezés során 0,300 g SBA15-PhSO₃H(co) katalizátort alkalmazunk 0,100 g helyett, az alkilezett termékek/dibenzil-éter szelektivitása 61/39-ről 73/21-re változik.

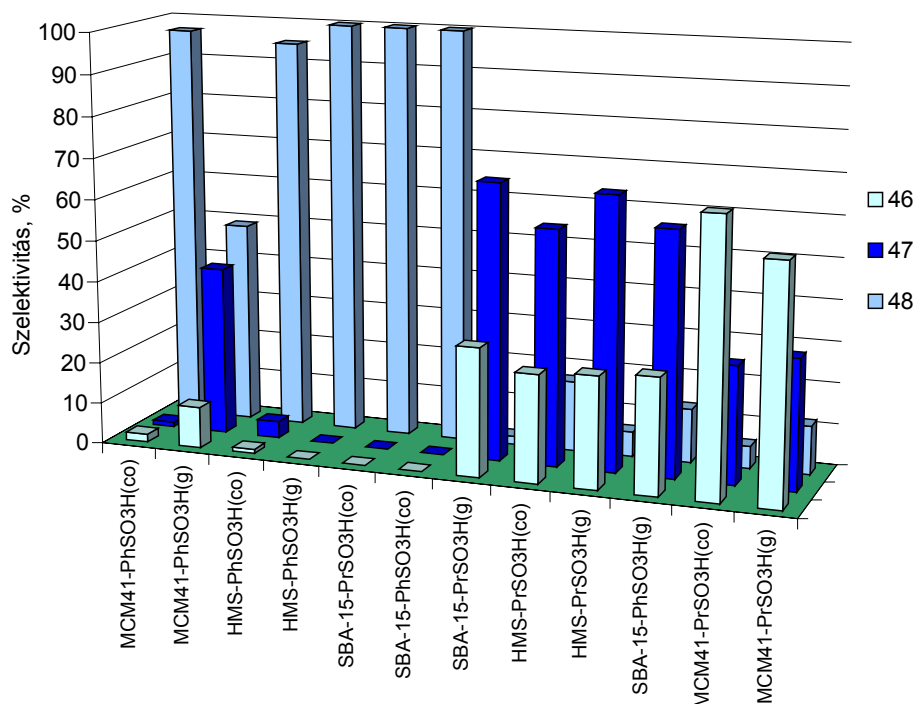
4.3.1.3. A 2-fenilpropén dimerizációja

A 2-fenilpropén dimerizációját az **59. ábrán** mutatjuk be. Ez a reakció alkalmas nyílt láncú és ciklikus dimerek előállítására, melyek a polimeriparban és az elektronikai iparban [192] fontos alapanyagok. A reakciót számos katalizátorral megvalósították már annak érdekében, hogy a szelektivitását optimalizálják [126,127,193,194]. Mi is végeztünk ilyen irányú kísérleteket Nafion-H[®] szilika rendszerekkel (ld. 4.3.3.2. fejezet) [195].



59. ábra: A 2-fenilpropén dimerizációja

Az irodalmi előzmények alapján ismeretes, hogy az intermediér dimer karbokation (**45**) fontos szerepet játszik a reakció során. A karbokation egyensúlyi reakcióban, két izomer penténszármazékká alakul, míg a gyűrűs dimer 1,1,3-trimetil-3-fenilindán irreverzibilis reakcióban képződik [192]. A szelektivitás időbeli változásából kiderül, hogy a 4-metil-2,4-difenilpent-1-én (**46**) az elsődleges termék, mely izomerizálódik 4-metil-2,4-difenilpent-2-énné (**47**) és végül az indánszármazék (**48**) képződik.



60. ábra: A 2-fenilpropén dimerizációja

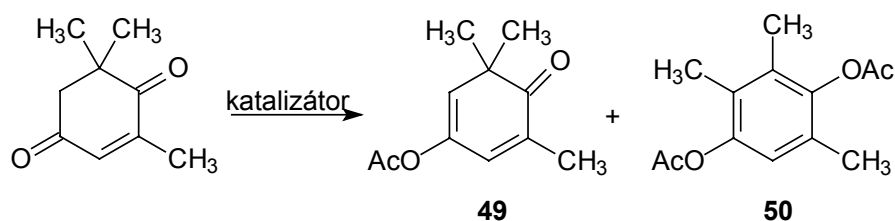
A funkcionizált mezopórusos katalizátorokkal szinte minden esetben magas aktivitást sikerült megvalósítani rövid időn belül [a konverzió 1–3 óra alatt 90 %-ot meghaladó, kivétel a HMS-PrSO₃H(g), 62 %-os konverzióval]. A szelektivitásnál azonban már jelentős különbségek fedezhetők fel 24 óra elteltével (**60. ábra**). Figyelembe véve a katalizátorok fizikai tulajdonságait és katalitikus aktivitásait, két csoportot különböztethetünk meg. Az első csoportba sorolható hat katalizátor esetében **48** keletkezik főtermékként, míg a másik csoportba tartozó hat katalizátor esetében a főtermék a **46** és **47** alkén. Kivételt csak az MCM41-PhSO₃H(g) képez, alacsonyabb szelektivitásértékekkel. Az első csoporthoz tartozó hat katalizátorból öt esetében a funkciós csoport a nagyobb savi erősséggel rendelkező benzolszulfonsav-csoport. Ezzel magyarázható, hogy a katalitikus aktivitás ezeknél a katalizátoroknál kiemelkedő. Továbbá magas a savas centrumok sűrűsége is (**15. táblázat**, 49. old.), melynek következtében az alkén dimerek gyorsan gyűrűs indánszármazékká alakulnak. A második csoportba sorolt hat katalizátor esetében kettő propánszulfonsav-csoporttal funkcionizált MCM-41 [MCM41-PrSO₃H(co), MCM41-PrSO₃H(g)]. Ezekkel a katalizátorokkal a **46** alkén képződik főtermékként. Ez azzal magyarázható, hogy mindkét katalizátor közepesen erős savas centrumokkal rendelkezik, azonban fajlagos felületük nagyon nagy (> 1000 m² g⁻¹), ennek következtében az aktív centrumok sűrűsége alacsony. A további négy katalizátor esetében a **47** alkén a

főtermék. Ezeknél a katalizátoroknál a közepes fajlagos savas centrum sűrűség, valamint az alacsony savkapacitás ($0,4\text{--}0,7 \text{ mmol H}^+ \text{ g}^{-1}$) okozhat alacsonyabb aktivitást. Megállapíthatjuk továbbá, hogy a különböző szilika szerkezetek nem befolyásolják a reakció sebességét és szelektivitását.

Korábbi megfigyelések alapján tudjuk, hogy a dimerizációs reakció szelektivitását a hőmérséklet nagymértékben befolyásolja [192,194]. Az MCM41- PhSO_3H katalizátort vizsgálva a reakció hőmérsékletét 333 K -ről csökkentettük 318 K -re, melynek hatására a **48** termék hozama drasztikusan változott, 76% -ról 8% -ra csökkent. A szelektivásban is jelentős változás következett be, ugyanis az izomer alkének mennyisége 24% -ról 92% -ra nőtt (7% **46** és 17% **47**, összehasonlítva a 39% és 53% értékekkel).

4.3.1.4. A 2,6,6-trimetilciklohex-2-én-1,4-dion átrendeződéses aromatizációja

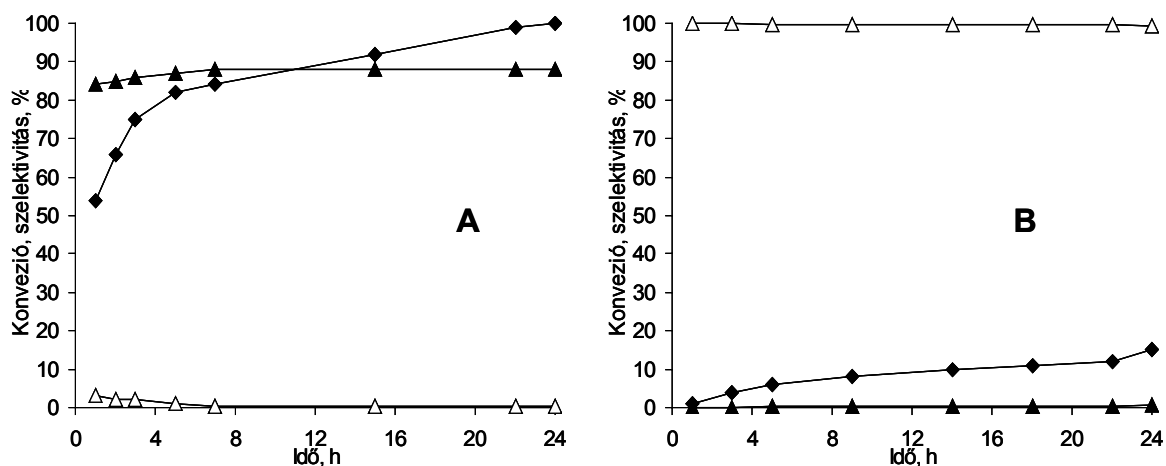
A dimerizációs reakciónál szigorúbb reakciókörülményeket igényel a 2,6,6-trimetilciklohex-2-én-1,4-dion (ketoizoforon) átrendeződéses aromatizációja (**61. ábra**), melynek következtében a katalizátorok közötti különbség jobban érvényesül [196].



61. ábra: A ketoizoforon átrendeződéses aromatizációja

A ketoizoforon Brønsted-savak jelenlétében reakcióba lép ecetsavanhidriddel és 2,3,5-trimetilhidrokinon-diacetát (**50**) képződik, amely az α -tokoferol gyártás fontos intermediere. A Nafion H[®] rendszerekről korábban már bizonyították, hogy magas aktivitást mutatnak ebben a reakcióban [197].

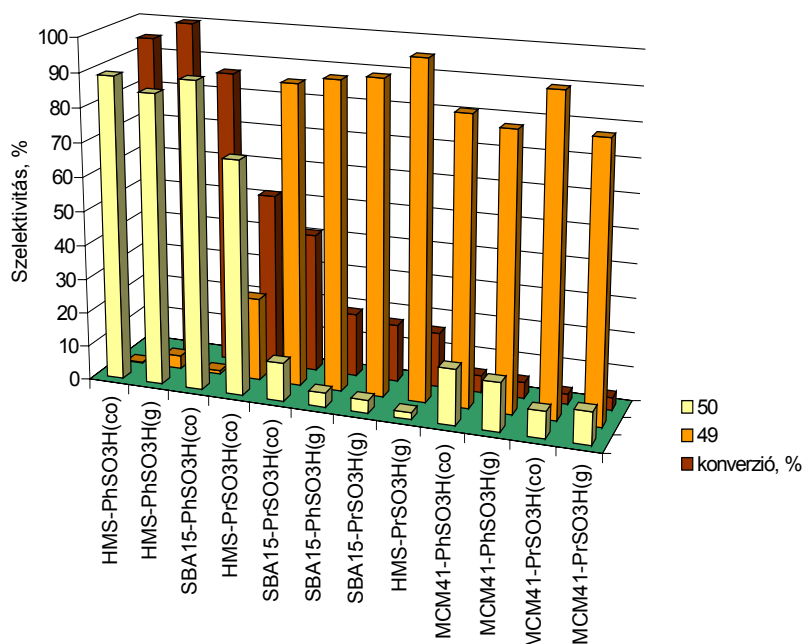
A 12 különböző katalizátor esetében jelentős különbség figyelhető meg a katalitikus aktivitásban és szelektivásban. A legaktívabb katalizátorok alkalmazása során a reakció első lépésében karbokation képződik, majd a második lépésben 1,2-metilvándorlással kialakul az **50** termék. A kevésbé aktív katalizátorok esetében egy acetilezési lépésben enol-monoacetát képződik főtermékként. A **62. ábrán** két jelentősen eltérő katalitikus aktivitást mutatunk be.



62. ábra: A ketoizoforon átrendeződéses aromatizációja.

A: HMS-PhSO₃H(g), B: HMS-PrSO₃H(g), Δ 49, ▲ 50, ♦ konverzió

Megfigyeltük, hogy a katalitikus aktivitás összefüggésben van a szelektivitással. Az alacsony aktivitású katalizátorok esetén 49, míg a magasabb aktivitású katalizátorok esetén 50 a főtermék. A termékeloszlást 24 órás reakcióidő után a **63. ábrán** mutatjuk be. Az eredmények elemzése után hasonló következtetéseket vonhatunk le, mint az előző fejezetben, ugyanis a három legaktívabb katalizátorból kettő benzolszulfonsav-csoporttal módosított mezopórusos rendszer. Az aktív centrumok savi erősségében megjelenő különbség ennél a reakciónál is megfigyelhető. A három aktív katalizátorból kettőnél a savas centrumok sűrűsége nagy (**15. táblázat**, 49. old.).



További négy, propánszulfonsav-csoporttal módosított katalizátor [MCM41-PrSO₃H(g), MCM41-PrSO₃H(co), HMS-PrSO₃H(g) és SBA15-PrSO₃H(g)], valamint a legalacsonyabb savas centrum sűrűséggel rendelkező katalizátorok az ábra másik oldalán helyezkednek el. A többi katalizátor [MCM41-PhSO₃H(g), MCM41-PhSO₃H(co) és HMS-PrSO₃H(co)] teljesítményét már nehezebb értelmezni, és feltehetően más folyamatokat is figyelembe kell venni ahhoz, hogy megfelelő magyarázatot adhassunk.

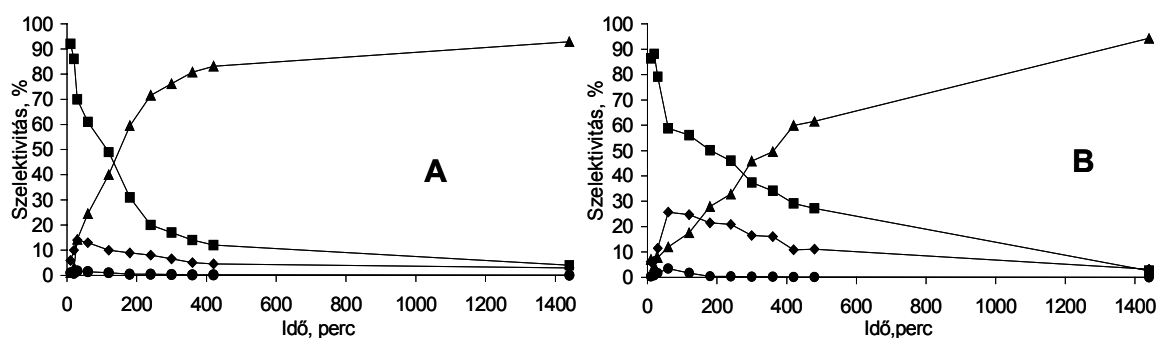
Számos tanulmány foglalkozik szulfonsavtartalmú rendszerekkel, és sokan megfigyelték, hogy a szulfonsavcsoportok között fellépő kölcsönhatás erősíti a savas karaktert [85,198]. A szomszédos szulfonsavcsoportok közötti kölcsönhatás következtében megnövekedett savas karakter az izolált szulfonsavcsoportoknál nem figyelhető meg. Dufaud és Davis szintetizált páros elrendezésű szulfonsavcsoportokkal funkcionizált rendszereket [73], melyeknél szintén megfigyelhető a megnövekedett savas jelleg. Koujout és Brown polisztirol és mezopórusos (HMS és SBA-15) szulfonsavas rendszereket vizsgált különböző oldószerekben és azt tapasztalták, hogy a savas jelleg jelentősen eltérő [84]. Tapasztalataikat – különös figyelmet fordítva az oldószerek hatására –, a szulfonsavcsoportok egyenetlen eloszlásával magyarázták. Jól ismert tény, hogy az utólagos módosítással készült katalizátorok aktív centrumainak eloszlása sem egyenletes. Brunel és munkatársai [51] bebizonyították, hogy a felületen található izolált szilanolcsoportok valamint a sziloxánhidak aktívan részt vesznek az utólagos módosítás folyamatában. A hidrogénkötéssel összekapcsolt szilanolcsoportok ilyen esetben túlnyomórészt érintetlenek maradnak. Utólagos módosítással tehát az aktív centrumok szigetszerűen jönnek létre, így lehetőség van a szulfonsavcsoportok közötti kölcsönhatás kialakulására. Együttes kondenzáció során ezzel szemben az aktív centrumok eloszlása véletlenszerű.

Ilyen és hasonló hatások természetesen a mi katalizátorainknál is megfigyelhetők és befolyásolják a katalitikus hatást. Az együttes kondenzációval készült katalizátorok általában hatékonyabbnak bizonyulnak a ketoizoforon átalakulásában. Eredményeink alapján a hat kevésbé aktív rendszer közül öt utólagos módosítással készült és csak enol-acetát képzésére alkalmas. A ketoizoforon reakciójában nagyon poláris molekulák lépnek reakcióba, azonban a köztitermékként képződő enol-acetát erősen adszorbeálódik a szulfonsavas centrumokon, illetve a hidrofil területeken, melynek eredményeként további reakcióra nincs lehetőség. Az együttes kondenzáció során véletlenszerűen elrendeződő aktív centrumok könnyebben hozzáférhetők a reaktánsok számára, így hatékonyabban

A szűkebb pórusméret, feltételezéseinknek megfelelően, kedvezőtlenül befolyásolja a nagyobb térigényű csoport vándorlásával járó termék képződését. Az **52** képződési sebessége csak kismértékben csökken a $C_{16}MCM41-PrSO_3H(g)$ és $C_{10}MCM41-PrSO_3H(g)$ katalizátorok alkalmazásával, hiszen a reakció ez esetben főleg a katalizátorok külső felületén megy végbe, így a csatornarendszer pórusmérete kevésbé befolyásolja a reakciót. Amennyiben blokkoljuk a katalizátor külső felületét, vagyis a $C_{16}MCM41-PrSO_3H-ex(g)$ katalizátort alkalmazzuk, az **52** képződési sebessége nő, amely a szintézis során kialakuló nagyobb pórusmérettel magyarázható. A blokkolt külső felületű, szűkebb pórusméretű katalizátort vizsgálva [$C_{10}MCM41-PrSO_3H-ex(g)$] megállapíthatjuk, hogy jelentősen csökken a reakciósebesség. Ez jól magyarázható azzal a ténnyel, hogy blokkolt külső felület hatására a csatornarendszer arányaiban nagyobb mértékben járul hozzá a reakció sebességéhez. Ennek következtében előtérbe kerül a pórusméret (1,6 nm) hatása melynek következtében jelentősen csökken az **52** képződési sebessége. A *mezo*-hidrobenzoin reaktivitása alapján megállapíthatjuk, hogy a nagyobb térigényű csoport vándorlásával járó átalakulás döntően a katalizátor külső felületén megy végbe azonban a pórusméret is komoly hatást gyakorol a szelektivitásra.

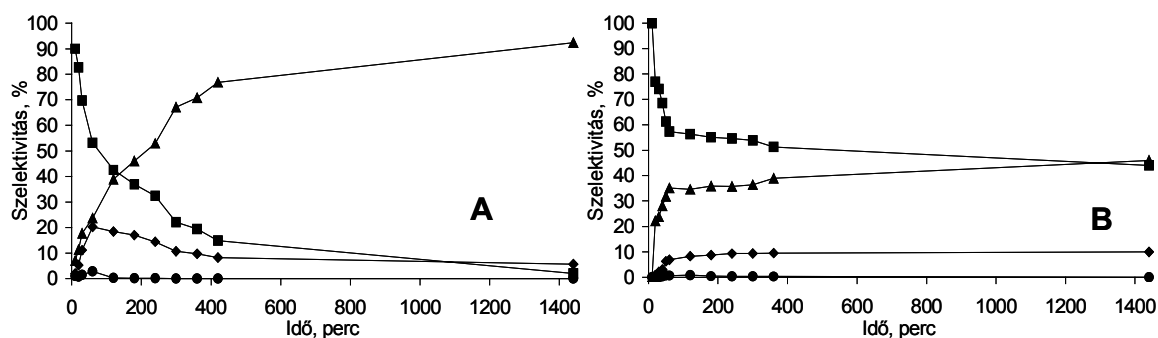
A katalizátorokat vizsgáltuk fenol–2-metilpropán-2-ol Friedel–Crafts-alkilezési reakcióban. A fenol savas körülmények között 2-metilpropán-2-ollal végzett alkilezése (**22. ábra**, 35. old.) során először *orto-terc*-butilfenol (**35**) és *para-terc*-butilfenol (**36**) képződik, melyek tovább alkileződve 2,4-di-*terc*-butilfenolt és 2,6-di-*terc*-butilfenolt adnak (**37**: diszubsztituált termékek).

A reakció során először főtermékként **35** vegyület képződik és izomerizáció eredményeként **36**-tá alakul, azonban a szterikus gátlás következtében (szűk pórusméret) ez az átalakulás lassú. A tágabb pórusméretű katalizátor [$C_{16}MCM41-PrSO_3H(g)$, 2,9 nm] esetében **35** gyorsan továbbalakul (**66. ábra A ábrarész**). Amennyiben a külső felületet fenilcsoportokkal blokkoljuk [$C_{16}MCM41-PrSO_3H-ex(g)$] **35** átalakulása lassabb, hiszen a reaktánsok a csatornarendszer belsejébe kényszerülnek (**66. ábra B ábrarész**).



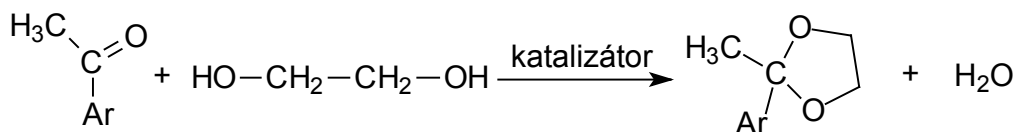
66. ábra: A fenol alkilezése 2-metilpropán-2-ollal.
 A: C₁₆MCM41-PrSO₃H(g), B: C₁₆MCM41-PrSO₃H-ex(g)
 ■ 35, ▲ 36, ◆ 2,4-DTBP, ● 2,6-DTBP

A szűkebb pórusrendszerű C₁₀MCM41 katalizátorpár esetében hasonló változásokat láthatunk (67. ábra). Jellemző módon a legkisebb pórusátmérőjű és blokkolt külső felületű C₁₀MCM41-PrSO₃H-ex(g) katalizátoron a *para*-izomer szelektivitása még hosszú reakcióidő után is éppen csak meghaladja az *orto*-izomerét (67. ábra B ábrarész).



67. ábra: A fenol alkilezése 2-metilpropán-2-ollal.
 A: C₁₀MCM41-PrSO₃H(g), B: C₁₀MCM41-PrSO₃H-ex(g)
 ■ 35, ▲ 36, ◆ 2,4-DTBP, ● 2,6-DTBP

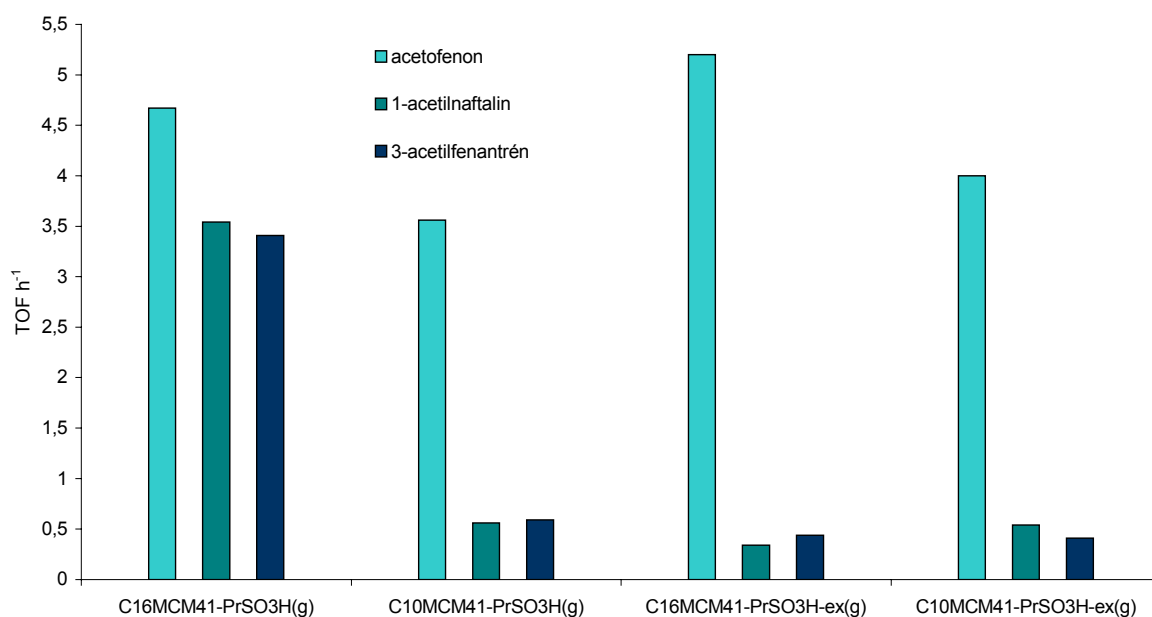
A haramdikként tanulmányozott átalakulás katalizátorok aktivitását vizsgáltuk három aromás metilketon [acetofenon (53), 1-acetilnaftalin (54), 3-acetilfenantrén (55)] acetáltképzési reakciója volt (68. ábra). Várakozásunk szerint csökkennie kellett a nagyobb méretű metilketonok átalakulási sebességének az acetofenon reakciósebességéhez képest.



Ar: fenil- (53), 1-naftil- (54), 3-fenantril- (55)

68. ábra: Aromás metilketonok acetáltképzési reakciója

Vizsgálva a négy katalizátor esetén tapasztalt reakciósebességet (**69. ábra**) megállapíthatjuk, hogy három esetben [$C_{10}MCM41-PrSO_3H(g)$, $C_{16}MCM41-PrSO_3H-ex(g)$ és $C_{10}MCM41-PrSO_3H-ex(g)$] a nagyobb térkitöltésű 1-acetilnaftalin és 3-acetilfenantrén reakciósebessége jelentősen kisebb, és csak a $C_{16}MCM41-PrSO_3H(g)$ katalizátorral valósítható meg mindhárom modellvegyület átalakulása.

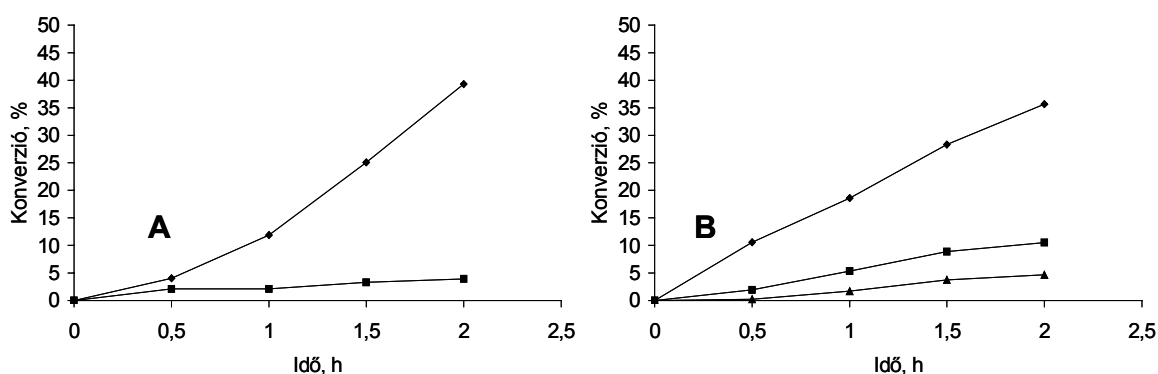


69. ábra: Aromás metilketonok reaktivitása acetáلكépzési reakcióban

Hasonlóan az előző két reakciónál tapasztaltakhoz, ezekből az eredményekből is látható a pórusméret, ill. a felület előkezelésének jelentős hatása a reakciósebességre. A $C_{10}MCM41-PrSO_3H(g)$, $C_{16}MCM41-PrSO_3H-ex(g)$ és $C_{10}MCM41-PrSO_3H-ex(g)$ katalizátorok alkalmazásával a nagyobb térigényű 1-acetilnaftalin és 3-acetilfenantrén molekulák nehezebben jutnak el az aktív centrumokig, melynek következtében lassan reagálnak. Az acetofenon azonban, kisebb méretének köszönhetően, szinte akadálymentesen reagál bármelyik katalizátor alkalmazásával. Amennyiben a külső felületet fenilcsoportokkal blokkoljuk [$C_{16}MCM41-PrSO_3H-ex(g)$ és $C_{10}MCM41-PrSO_3H-ex(g)$], a nagyobb térigényű molekulák reakciósebessége szintén csökken. A $C_{16}MCM41-PrSO_3H-ex(g)$ katalizátor pórusmérete azonban nagyobb (3,5 nm), mint a $C_{16}MCM41-PrSO_3H(g)$ katalizátoré (2,9 nm), mégsem alkalmas a nagyobb térigényű 1-acetilnaftalin és 3-acetilfenantrén átalakítására. Ez a megfigyelés szintén alátámasztja azt a feltételezést, mely szerint a nagyobb térkitöltésű molekulák átalakulásához a külső felület nagymértékben hozzájárul. A katalizátor külső felületére kiépülő funkciós csoportok a

nagyobb molekulák számára könnyen hozzáférhetők, ám ha blokkoljuk a külső felületet, a molekulák csak a csatornarendszer belsejében tudnak átalakulni, ami szűk pórusméret esetén szinte lehetetlen.

E kedvező megfigyelések alapján végül kompetitív reakciókat hajtottunk végre, melyekkel az volt a célunk, hogy megfigyeljük a különböző méretű molekulák egymás jelenlétében mutatott reakciókészségét is. Az ábrán (**70. ábra A ábrarész**) feltüntettük a $C_{10}MCM41-PrSO_3H(g)$ katalizátorral végrehajtott reakció profilját. Jól látható különbségek fedezhetők fel, ugyanis a reakció elején az acetofenon és az 1-acetilnaftalin hasonló mértékben reagál, azonban a reakció előrehaladtával a nagyobb molekula reakciója lelassul, majd szinte teljes mértékben megszűnik. Megállapíthatjuk, hogy a szűk pórus és a külső felület kizárása nem befolyásolja az acetofenon átalakulását. Ezzel szemben az 1-acetilnaftalin átalakulása a pórusok belsejében lassúbb, a fenilcsoportokkal blokkolt külső felületen pedig nem tud elreagálni. Amint már láttuk (**69. ábra**), az 1-acetilnaftalin képes ezen a katalizátoron átalakulni, de egy kisebb molekula jelenléte gátolja az átalakulást. Hasonló következtetéseket vonhatunk le a hármaskompetíció esetén is (**70. ábra B ábrarész**), hiszen a molekulák méretbeli különbsége tükröződik az átalakulásuk mértékében: az acetofenon reagál a leggyorsabban, a 3-acetilfenantrén pedig a leglassabban.



70. ábra: Aromás metilketonok reaktivitása kompetitív acetálcépzési reakcióban $C_{10}MCM41-PrSO_3H(g)$ katalizátorral.

A : kettős kompetíció (♦: acetofenon; ■ 1-acetilnaftalin)

B: hármaskompetíció (■ acetofenon; ♦ 1-acetilnaftalin; ▲ 3-acetilfenantrén)

A kompetíciós reakciók eredményeit a **20. táblázatban** foglaltuk össze. Egyértelmű, hogy az acetofenon minden esetben gyorsabban reagál a másik két, nagyobb méretű ketonnál. Abban az esetben, ha a külső felület is rendelkezésre áll [$C_{16}MCM41-PrSO_3H(g)$], az acetofenon és az 1-acetilnaftalin hasonló sebességgel reagál. Látható tehát,

hogy a pórusokban elhelyezkedő funkciós csoportok ténylegesen fontos szerepet játszanak a reakció kimenetelében. Legnagyobb különbségeket a $C_{16}MCM41-PrSO_3H-ex(g)$ katalizátoron láthatunk, ugyanakkor a külső felületen blokkolt, legkisebb pórusméretű $C_{10}MCM41-PrSO_3H-ex(g)$ katalizátoron viszonylag kisebbek az eltérések a reakciósebességekben. Ennek valószínű oka, hogy ebben az esetben már a legkisebb molekula, az acetofenon átalakulása is gátolt lehet a szűk pórusok belsejében.

20. táblázat: A kompetíciós reakciók relatív sebessége

Katalizátor	Reagáló komponensek ekvimoláris elegye	Relatív sebesség ^a
$C_{16}MCM41-PrSO_3H(g)$	acetofenon + 1-acetilnaftalin	1,4
$C_{16}MCM41-PrSO_3H(g)$	acetofenon + 3-acetilfenantrén	3,2
$C_{16}MCM41-PrSO_3H-ex(g)$	acetofenon + 1-acetilnaftalin	43
$C_{16}MCM41-PrSO_3H-ex(g)$	acetofenon + 3-acetilfenantrén	111
$C_{16}MCM41-PrSO_3H-ex(g)$	1-acetilnaftalin + 3-acetilfenantrén	2
$C_{10}MCM41-PrSO_3H(g)$	acetofenon + 1-acetilnaftalin	24
$C_{10}MCM41-PrSO_3H(g)$	acetofenon + 3-acetilfenantrén	8
$C_{10}MCM41-PrSO_3H(g)$	1-acetonaftalin + 3-acetilfenantrén	3
$C_{10}MCM41-PrSO_3H-ex(g)$	acetofenon + 1-acetilnaftalin	15
$C_{10}MCM41-PrSO_3H-ex(g)$	acetofenon + 3-acetilfenantrén	15
$C_{10}MCM41-PrSO_3H-ex(g)$	1-acetilnaftalin + 3-acetilfenantrén	1

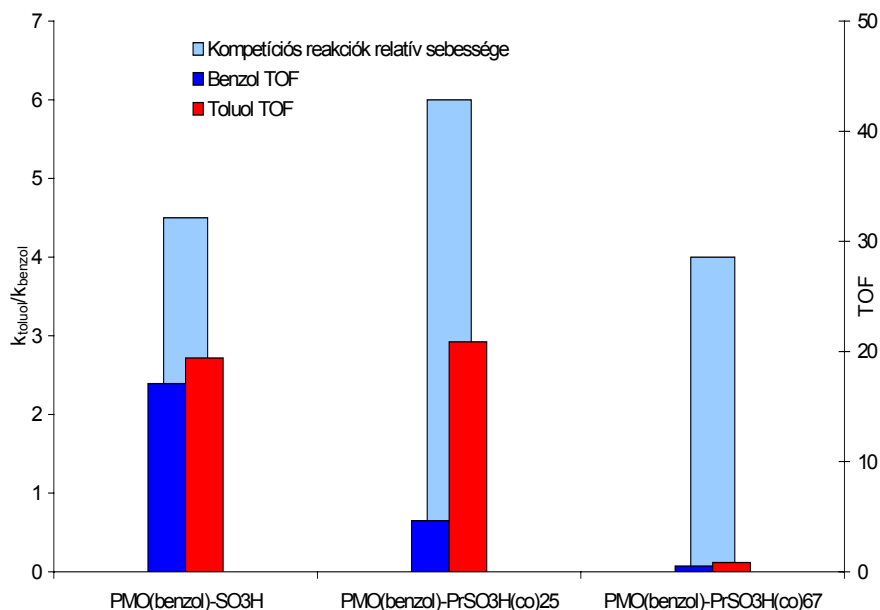
^a Kisebb molekula átalakulása/nagyobb molekula átalakulása

Eredményeink alátámasztják korábbi feltételezésünket, mely szerint a szűkebb pórusméretű katalizátor szelektíven a kisebb térigényű átalakulásokat katalizálja. A vizsgált reakciók eredményei alapján megállapíthatjuk, hogy a külső felület blokkolása [$C_{16}MCM41-PrSO_3H-ex(g)$], a pórusméret szűkítése [$C_{10}MCM41-PrSO_3H(g)$], illetve a két hatás kombinációja [$C_{10}MCM41-PrSO_3H-ex(g)$] alkalmas lehet alakszelektív katalizátorok kialakítására, hiszen a reakciók a blokkolt külső felület következtében döntően a csatornarendszer belsejében mennek végbe. A katalizátorok szerkezetének módosítása így lehetőséget ad különböző reakciók alakszelektív kivitelezésére mezopórusos rendszerek esetén is, melynek következtében molekuláris szinten befolyásolni tudjuk egyes reakciótermékek képződését.

4.3.2. Periódusos mezopórusos rendszerek

4.3.2.1. Friedel–Crafts típusú reakciók

A katalizátorokat először a toluol és benzol benzil-alkohollal végzett Friedel–Crafts-alkilezési reakciójában vizsgáltuk (57. ábra, 71. old.). A reakciókat egyedi és kompetíciós körülmények között is végrehajtottuk, eredményeinket a 71. ábrán foglaltuk össze.

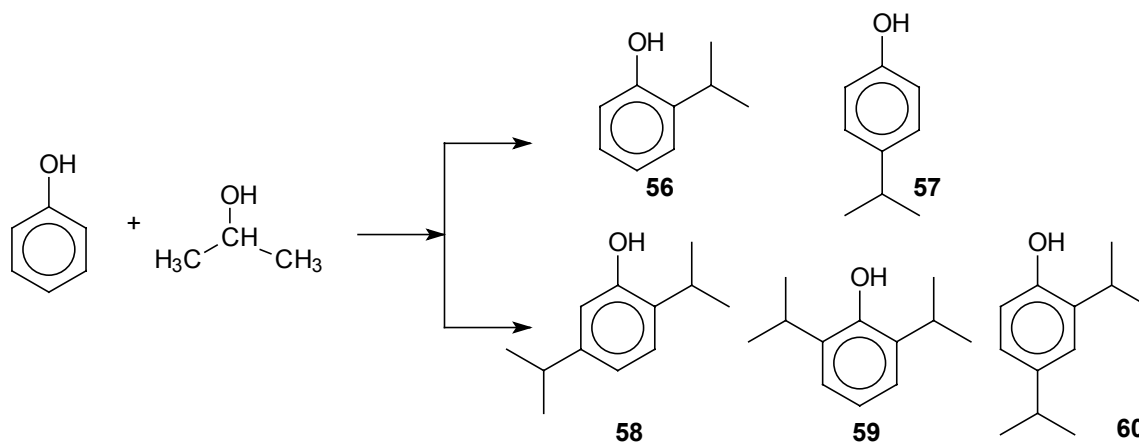


71. ábra: Benzil-alkohollal végzett Friedel–Crafts-alkilezési reakciók eredményei

Az eredmények alapján az aromás szulfonsavcsoporttal funkcionizált PMO(benzol)-SO₃H katalizátor bizonyul a legaktívabbnak és nem a legtöbb savas centrummal rendelkező PMO(benzol)-PrSO₃H(co)₆₇ (1,29 mmol H⁺ g⁻¹). Figyelembe véve az egyedi reakciók eredményeit és a $k_{\text{toluol}}/k_{\text{benzol}}$ értékeket, mely 4–6 között változott, megállapíthatjuk, hogy a PMO szerkezetű katalizátorok hasonlóan viselkednek, mint más, szulfonsavcsoporttal módosított mezopórusos rendszerek [58], hiszen ez esetben is az erősebb savas karakterű szulfonsavcsoportok az aktívabbak.

Egy másik gyakran alkalmazott Friedel–Crafts-alkilezési reakció, a fenol és propán-2-ol reakciója, melyet gőzfázisba hajtottunk végre (72. ábra). Összehasonlítás céljából több mezopórusos, propánszulfonsav-csoporttal módosított katalizátorral elvégeztük ezt a reakciót. Eredményeinket a 21. táblázatban foglaltuk össze. A legaktívabb és a monoalkilezett termékek szempontjából a legszelektívebb katalizátor a PMO(benzol)-

PrSO₃H(co)25. Ez azonban csak a reakció korai szakaszára érvényes (2 h). Az idő előrehaladtával változik a szelektivitás és a mono- és dialkilezett termékek aránya közel azonossá válik minden katalizátornál.



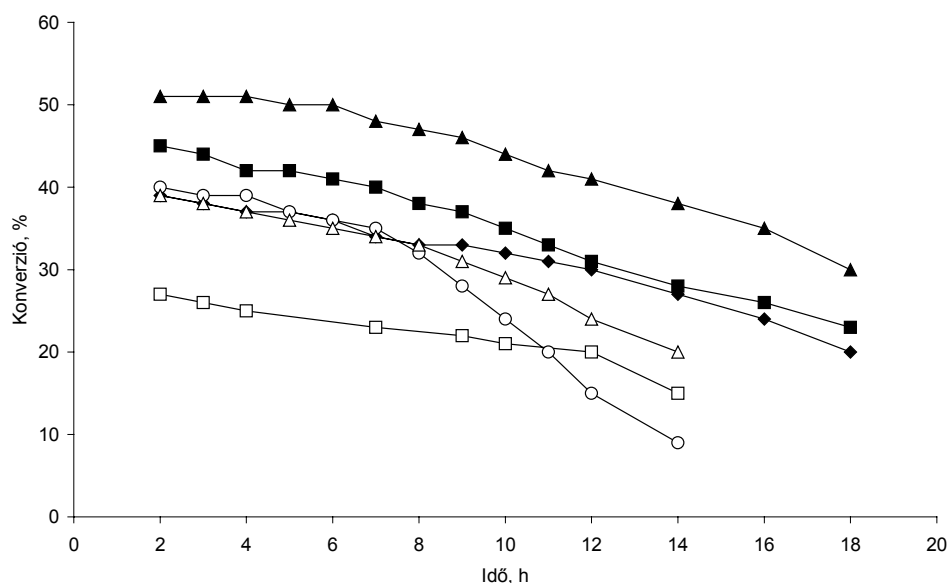
72. ábra: A fenol gőzfázisú Friedel–Crafts-alkilezése propán-2-ollal

21. táblázat: A fenol propán-2-ollal végzett Friedel–Crafts-alkilezésének eredményei

Katalizátor	Savkapacitás ^a	TOF ^b	mono/di ^c
PMO(benzol)-SO ₃ H	1,03	3,95 (2,95)	0,7 (0,6)
PMO(benzol)-PrSO ₃ H(co)25	0,68	5,28 (3,29)	13,5 (1,3)
PMO(benzol)-PrSO ₃ H(co)67	1,29	2,41 (1,67)	1,4 (0,4)
MCM41-PrSO ₃ H(co)	1,10	2,90 (0,58)	0,13 (0,19)
HMS-PrSO ₃ H(co)	0,74	2,90 (1,29)	2,5 (1,4)
SBA15-PrSO ₃ H(co)	1,07	2,90 (1,26)	0,2 (0,2)

^a mmol H⁺ g⁻¹. ^b mmol_{átalakult} aktív centrum⁻¹ h⁻¹ [reakcióidő: 2 h és 12 h (zárójelben)].

^c Mono- és diizopropilezett termékek aránya [reakcióidő: 2 h és 12 h (zárójelben)]



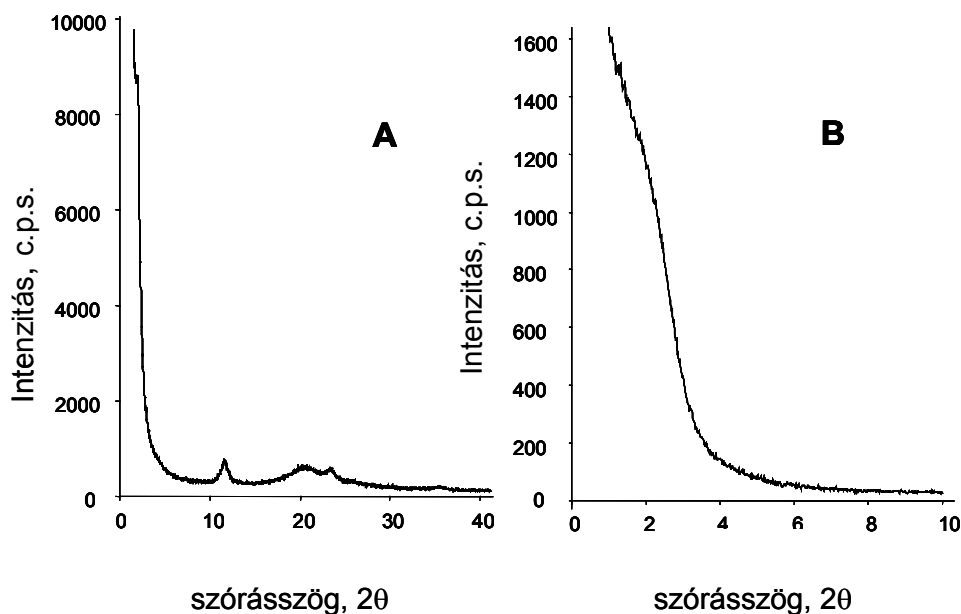
73. ábra: A fenol gőzfázisú Friedel–Crafts-alkilezése propán-2-ollal.

▲ PMO(benzol)-SO₃H; ■ PMO(benzol)-PrSO₃H(co)25; ◆ PMO(benzol)-PrSO₃H(co)67;
 Δ, SBA15-PrSO₃H(co); ○ MCM41-PrSO₃H(co) □ HMS-PrSO₃H(co)

A PMO rendszerek több szempontból is alkalmasabbak gőzfázisú alkilezésre.

Összehasonlítva a többi mezopórusos rendszerrel (MCM-41, HMS és SBA-15), a kezdeti konverzió ezeknél a katalizátoroknál magasabb. Ugyanakkor stabilitásuk is nagyobb, hiszen több mint 14 órás reakcióidő után is még mindig jelentősen aktívabbak a hasonló mezopórusos rendszerekkel összehasonlítva (**73. ábra**).

Fenti jelenségre, vagyis a PMO rendszerek más mezopórusos rendszerekhez viszonyított nagyobb hidrotermális stabilitására vonatkozóan van egy irodalmi megfigyelés [102]. Ezért 14 órás reakcióidő után mi is megvizsgáltuk a katalizátorok szerkezetét. Két jellemző XRD spektrumot bemutatunk a **74. ábrán**.

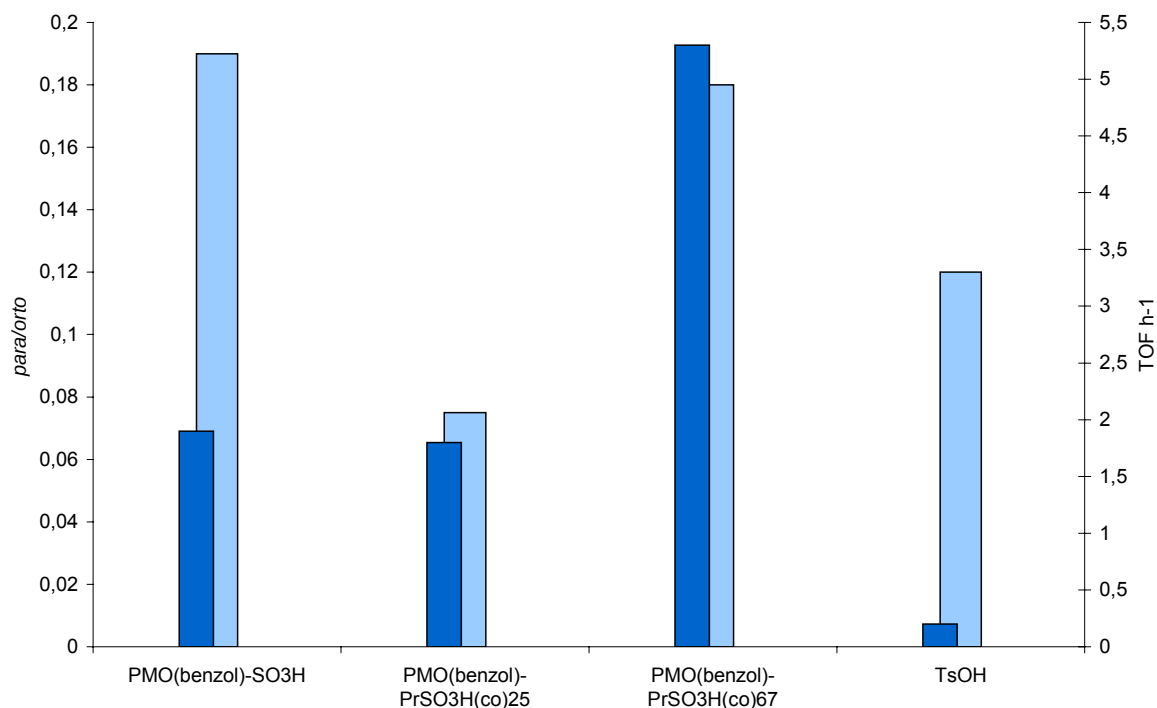


74. ábra: A PMO(benzol)-SO₃H(co)25 (**A**) és MCM41-PrSO₃H(co) (**B**) XRD spektruma reakció után

A PMO(benzol)-SO₃H(co)25 katalizátor XRD spektrumán (**74. ábra A ábrarész**) jól látható, hogy szerkezete teljesen azonos a reakció előtti minta spektrumával (**35. ábra A ábrarész**, 53. old.). Ezzel szemben az MCM41-PrSO₃H(co) katalizátor mezopórusos szerkezete teljesen összeomlott a hosszú reakcióidő után (**74. ábra B ábrarész**). A katalizátorok fajlagos felületének változása is összhangban van a fentiekkel. A PMO rendszereknél a fajlagos felület, a pórusméret és a pórustérfogat csak kismértékben változott [egy kivétel: PMO(benzol)-PrSO₃H(co)25] (**17. táblázat**, 52. old.). Ugyanakkor a többi mezopórusos minta esetében a fajlagos felület és a pórustérfogat jelentősen lecsökkent. Például az MCM41-PrSO₃H(co) esetén az eredeti 1145 m² g⁻¹ és 0,83 cm³ g⁻¹ értékek 255 m² g⁻¹ és 0,31 cm³ g⁻¹-re csökkentek, bár a pórusátmérő változatlan maradt.

4.3.2.2. Fries-átrendeződés

A PMO katalizátorok aktivitását és szelektivitását a fenil-acetát Fries-átrendeződésben (**15. ábra**, 25. old.) vizsgáltuk és összehasonlítottuk a homogén katalizátorral (TsOH) kapott eredményekkel.

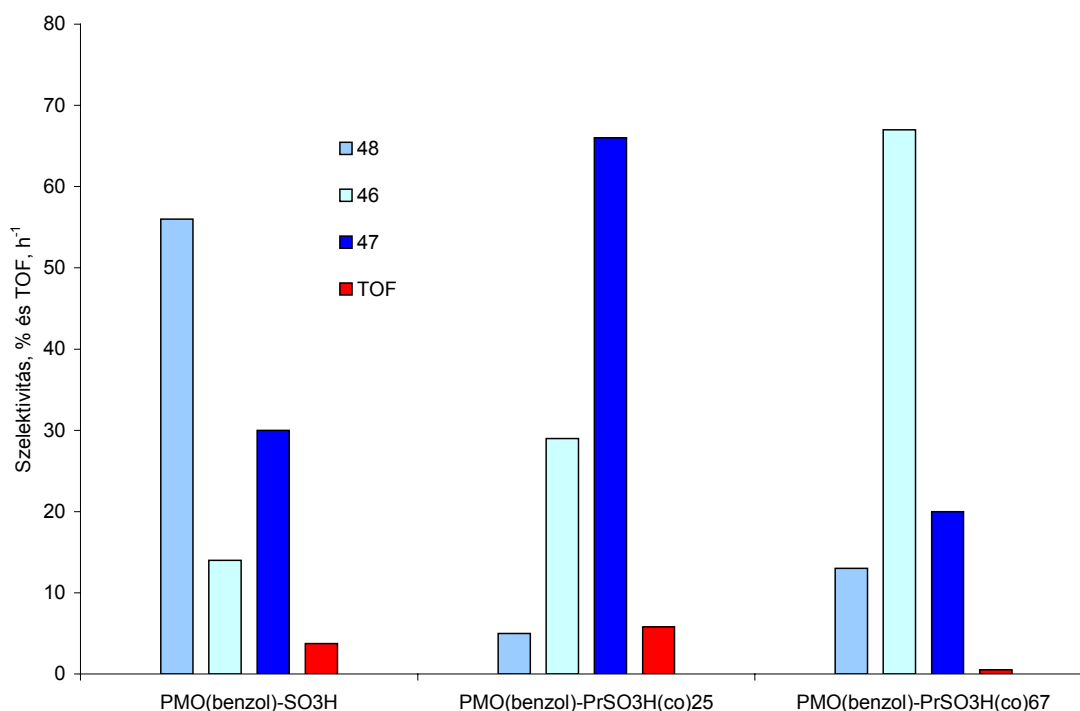


75. ábra: A fenil-acetát Fries-átrendeződésének eredményei (reakcióidő: 24 h).
Világoskék oszlopok: *para/orto* arány, sötétkék oszlopok: TOF értékek

A három katalizátor közül a legtöbb savas centrummal rendelkező PMO(benzol)-SO₃H és PMO(benzol)-PrSO₃H(co)67 bizonyultak a legaktívabbnak (**75. ábra**). A savas centrumok sűrűsége közötti különbség ez esetben nem mutatkozik meg. A regioszelektivitásban azonban jelentős különbségeket fedezhetünk fel. Homogén körülmények között az *orto*-izomer (**19**) izomer dominál, azonban a szilárd savas katalizátorok alkalmazásával az izomerek aránya nagymértékben függ a reakcióidőtől, ugyanis a reakció elején **19** képződik, hosszabb reakcióidő után viszont **20** válik főtermékké.

4.3.2.3. A 2-fenilpropén dimerizációja

A katalizátorokat 2-fenilpropén dimerizációjában is vizsgáltuk (**59. ábra**, 73. old.). A reakció során pentén izomerek (**46** és **47**) képződnek főtermékként a propánszulfonsav-csoporttal funkcionizált katalizátorokon, ugyanakkor az erősebb savas benzolszulfonsav-csoporttal funkcionizált PMO(benzol)-SO₃H esetében az indánszármazék (**48**) képződik nagyobb mennyiségben (**76. ábra**). Ahogy azt már bemutattuk (4.3.1.3. fejezet), hasonló eredményeket kaptunk mezopórusos rendszerekkel is [58].

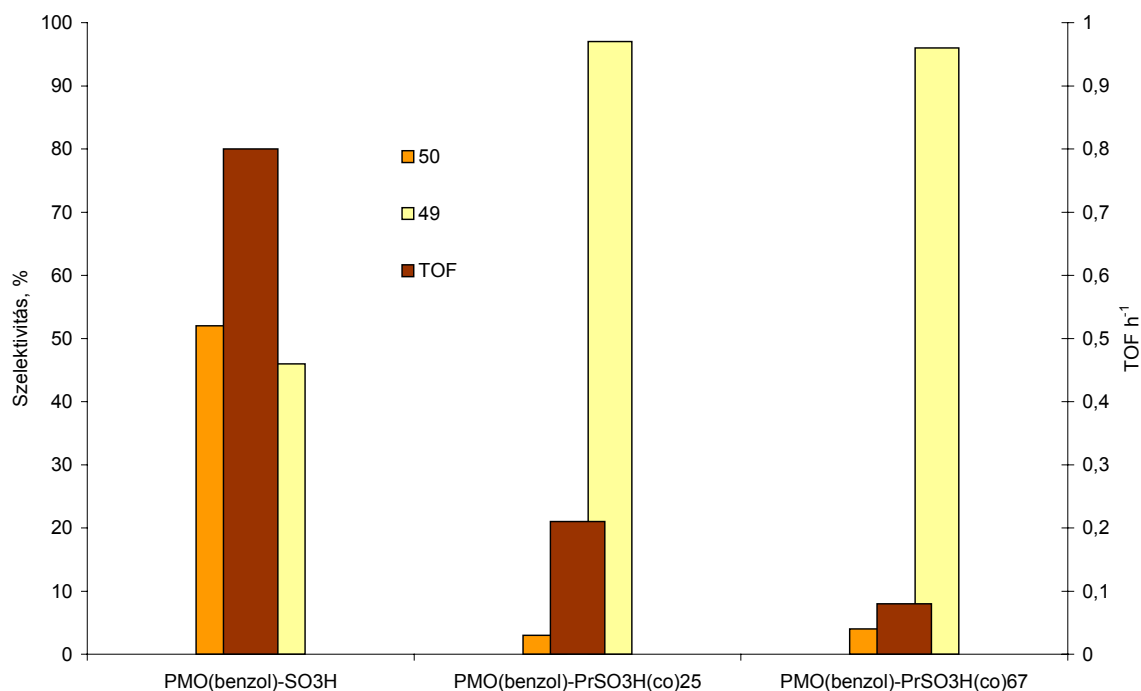


76. ábra: A 2-fenilpropén dimerizációs reakciójának eredményei

4.3.2.4. A 2,6,6-trimetilciklohex-2-én-1,4-dion átrendeződéses aromatizációja

Korábbi megfigyeléseink alapján tudjuk, hogy a 2,6,6-trimetilciklohex-2-én-1,4-dion átrendeződéses aromatizációja során (**61. ábra**) a két termék (**49** és **50**) képződése más-más aktív savas centrumokon valósul meg. **50** képződéséhez erősen savas centrumokra van szükség, míg **49** képződése egyszerű acetilezési lépés és könnyen képződik akár kevésbé savas karakterű centrumokon is.

Megfigyelhetjük, hogy a három PMO(benzol) szerkezetű katalizátor közül itt is a legerősebb savas karakterű benzolszulfonsav-csoporttal módosított katalizátor bizonyul a legaktívabbnak (**77. ábra**, TOF $\sim 0,8 \text{ h}^{-1}$). A másik két propánszulfonsav-csoporttal funkcionizált katalizátor kevésbé aktív (TOF $< 0,2 \text{ h}^{-1}$), és **49** képződik nagy szelektivitással. Ezek az eredmények tehát összhangban vannak korábbi megfigyelésekkel, és a szelektivitásokban tapasztalható különbségek az aktív centrumok savas karakterének erősségével jól magyarázhatók. A katalizátorok pórusmérete (**41. ábra**) nem befolyásolja egyik vizsgált reakció szelektivitását sem.



77. ábra: A 2,6,6-trimetilciklohex-2-én-1,4-dion átrendeződéses aromatizációjának eredményei

4.3.3. Fluoralkánszulfonsavas katalizátorok

4.3.3.1. Friedel–Crafts-alkilezés

A Friedel–Crafts-alkilezési reakciók alapján (**22. táblázat**) megállapíthatjuk, hogy az Aldrich típusú SiO₂ (amely kis fajlagos felülettel rendelkezik) és a saválló acél malomban történő őrlés nem alkalmas arra, hogy mechanokémiai szintézissel aktív katalizátorokat készítsünk.

Ugyanakkor Fluka típusú SiO₂-ot használva, a polisztirol malomban szintetizált katalizátorok aktívak az alkilezésben. Megállapítható az is, hogy rövidebb reakcióidőnél az őrlési idő hosszával arányosan változik a katalizátorok kezdeti aktivitása. Hosszabb őrlési időt alkalmazva bekövetkezik az aktív részecskék agglomerációja, melynek következtében a kezdeti aktivitás jelentősen csökken. A SAC-13, amely szol–gél módszerrel készült, alacsonyabb kezdeti aktivitást mutat, azonban a többi katalizátorhoz hasonlóan 100 %-os átalakulást lehet megvalósítani 60 perc alatt. A katalizátorok szelektivitását összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy egyik esetben sincs jelentős eltérés a **42** és **43** izomerek arányában, és az eredmények hasonlóak azokhoz, amelyeket mezopórusos rendszereknél megfigyeltünk.

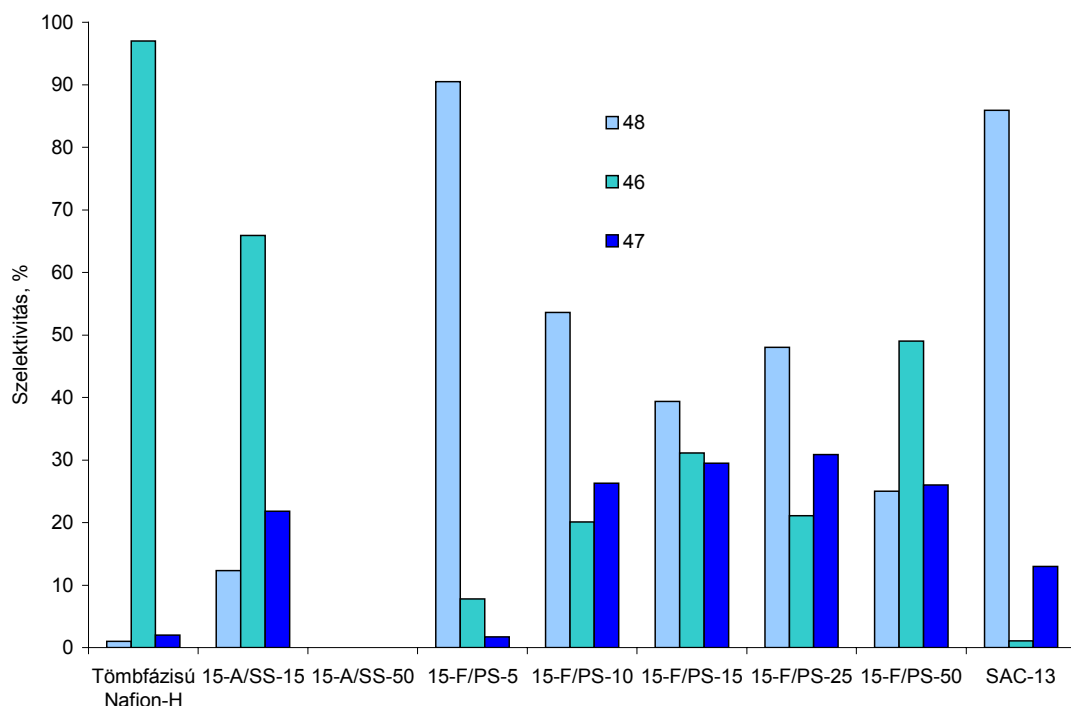
22. táblázat: Toluol benzil-alkohollal végzett Friedel–Crafts-alkézési reakciója

Katalizátor	Konverzió, %		
	15 min	30 min	60 min
Tömbfázisú Nafion H [®]	48	99	99
15-A/SS-15	1	1	2
15-A/SS-50	0	0	1
15-F/PS-5	16	43	100
15- F/PS-10	88	100	100
15- F/PS-15	95	98	100
15- F/PS-25	38	62	100
15- F/PS-50	73	100	100
SAC-13	9	18	100

4.3.3.2. A 2-fenilpropén dimerizációja

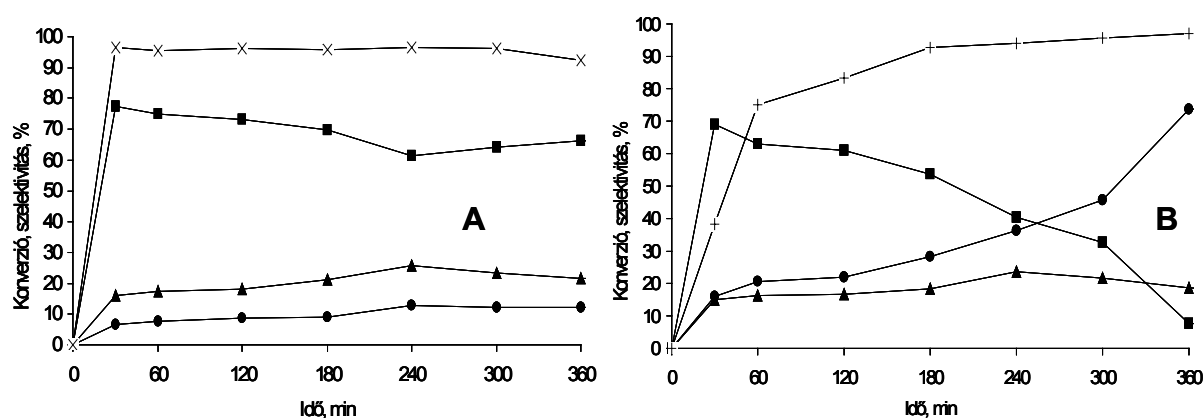
Ahogy azt már korábban is bemutattuk (4.3.1.3 és 4.3.2.3. alfejezet), a 2-fenilpropén reakciója során (**59. ábra**, 73. old.) a katalizátoroktól függően különböző termékeket lehet szelektíven előállítani.

A **78. ábrán** bemutatott eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy a 15-A/SS-15 aktivitása és szelektivitása jelentősen eltér a többi katalizátorétól, hiszen ez esetben **46** képződik főtermékként.

**78. ábra:** A 2-fenilpropén dimerizációja Nafion H[®]-szilika katalizátorokkal

A 15-F/PS-5 katalizátoron ezzel szemben **48** képződik a legmagasabb hozammal, az őrlési idő növelésével azonban a hozam jelentősen csökken. Fontos megállapítani, hogy a 15-F/PS-5 katalizátor szelektivitása még a SAC-13 szelektivitásánál is nagyobb.

Mindkét vizsgált reakciónál megfigyelhetjük, hogy az aktivitás jelentős mértékben függ a savkapacitástól és a katalizátorok fajlagos felületétől. Az őrlési idő növelésével azonban a fajlagos felület csökken, márpedig a katalizátor felülete döntő az aktivitás szempontjából. A hosszabb őrlési idő kedvezőtlen folyamatokat indít el, melynek eredményeként a Nafion H[®] részecskék aggregálódnak. Ennek megfelelően az aktív centrumok megközelítése egyre nehezebbé válik. Ezt támasztja alá a katalizátorok ellentétes viselkedése is. Korábbi eredményeink alapján tudjuk, hogy **46** mennyisége az idő függvényében maximum görbe szerint változik és végül **48**-cá alakul (**79. ábra B ábrarész**). A 15-A/SS-15 katalizátor esetén **46** mennyisége azonban nagyon lassan csökken (**79. ábra A ábrarész**), ami azzal magyarázható, hogy a katalizátor nem alkalmas **48** kialakításához, mert a katalitikusan aktív centrumok a reakció számára nem elérhetőek.



79. ábra: A 2-fenilpropén dimerizáció reakcióprofilja Nafion H[®]-szilika katalizátorokkal.

A: 15-A/SS-15, B: 15-F/PS-5. x konverzió; szelektivitások: ■ 46, ▲ 47, ● 48

4.4.1. Ionos folyadék és szilikába zárt ionos folyadékok

4.4.1.1. Friedel–Crafts típusú reakciók

Az IL-BuSO₃H katalizátort először Friedel–Crafts-alkilezési reakcióban (**57. ábra**, 71. old., R = CH₃) vizsgáltuk a korábban alkalmazott körülmények között. Az eredmények alapján (**23. táblázat**) megállapíthatjuk, hogy a katalizátor nagyon aktív és regenerálás

után újrahasznosítható, sőt még az ötödik ismétléskor is teljes konverzió valósul meg. Fontos megjegyezni, hogy a katalizátort minden reakció után regeneráltuk (többszöri éteres mosás után súlyállandóságig kezeltük vákuumban) és csak ezután ismételtük meg a reakciót. Először nem tapasztaltunk lényeges változást (2. reakció), ezért módosítottuk a reakciókörülményeket. Első lépésben csökkentettük a reakció hőmérsékletét (3. reakció), majd a következő lépésnél ötszörösére növeltük a kiindulási anyagmennyiséget (4. reakció). A katalizátor továbbra is nagyon aktívnek bizonyult, bár melléktermékként az 5. reakcióban már megjelent dibenzil-éter is. Ez azt jelenti, hogy a benzilkation képes reakcióba lépni a benzil-alkohollal is, ami nem meglepő, hiszen nagy mennyiségben van jelen és könnyen elérhető a benzilkation számára. A további ismétléseknél visszatértünk az eredeti mennyiségű benzil-alkoholra, azonban a dibenzil-éter képződését már nem lehetett kiküszöbölni. Ez azzal magyarázható, hogy az ionos folyadék aktivitása csökken (elszennyeződés, kémiai károsodás), illetve az éteres regenerálás már nem megfelelő.

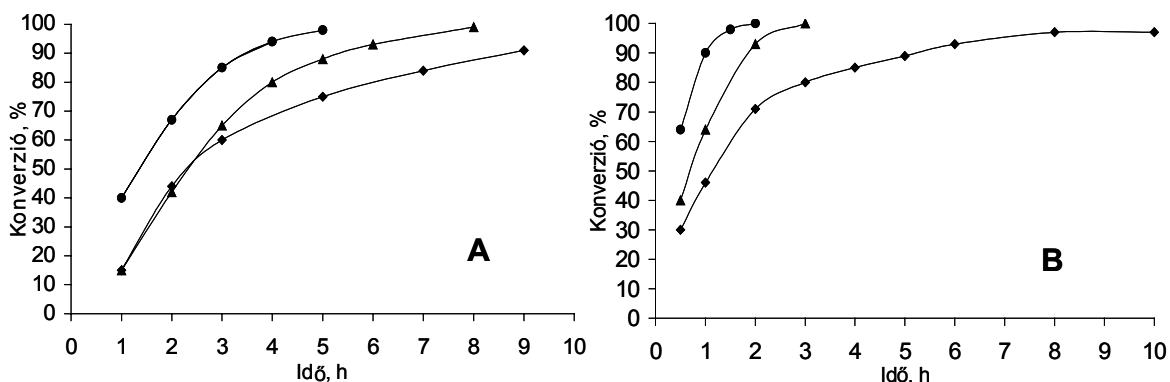
23. táblázat: A toluol Friedel–Crafts-alkilezése benzil-alkohollal IL-BuSO₃H jelenlétében

Reakció száma	Hőmérséklet, K	Reaktáns, mol	Konverzió, ^a %	Szelektivitás, %		
				42	43	44
1	384	0,001	100	67	33	0
2	384	0,001	100	65	35	0
3	298	0,001	100	62	38	0
4	298	0,005	100	53	33	14
5	298	0,001	100	53	29	18
6	298	0,001	100	52	30	18

^a Reakciókörülmények: az ionos folyadék mennyisége: 6,0 g, reakcióidő: 30 min.

^b 42, 43, 44: 57. ábra, (71. old.) R = CH₃

A toluol–benzil-alkohol alkilezési reakcióban vizsgáltuk a szilikába zárt ionos folyadékokat is [SiO₂-IL-10 és SiO₂-IL-40]. A katalizátorok aktivitása, összehasonlítva az IL-BuSO₃H katalizátorral, jelentősen kisebb, hiszen a szilikába zárt katalizátorok esetében jelentősen kevesebb a katalitikusan aktív szulfonsavcsoportok száma. A SiO₂-IL-10 katalizátor (80. ábra B ábrarész) érdekes módon aktívabbnak bizonyul a SiO₂-IL-40 katalizátornál. (80. ábra A ábrarész). Mindkét katalizátor esetében az alkalmazott katalizátor mennyiségének növelésével a konverzió értelemszerűen nő (80. ábra).

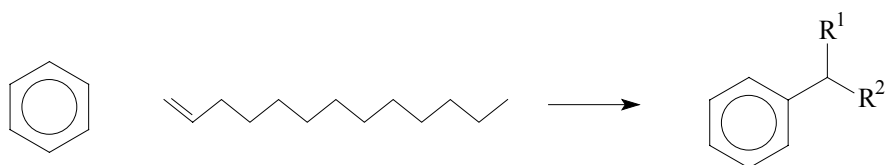


80. ábra: Friedel–Crafts-alkilezés szilikába zárt ionos folyadékokkal.

A: SiO₂-IL-40, B: SiO₂-IL-10 (♦ 0,050 g, ▲ 0,100 g, ● 0,200 g katalizátor)

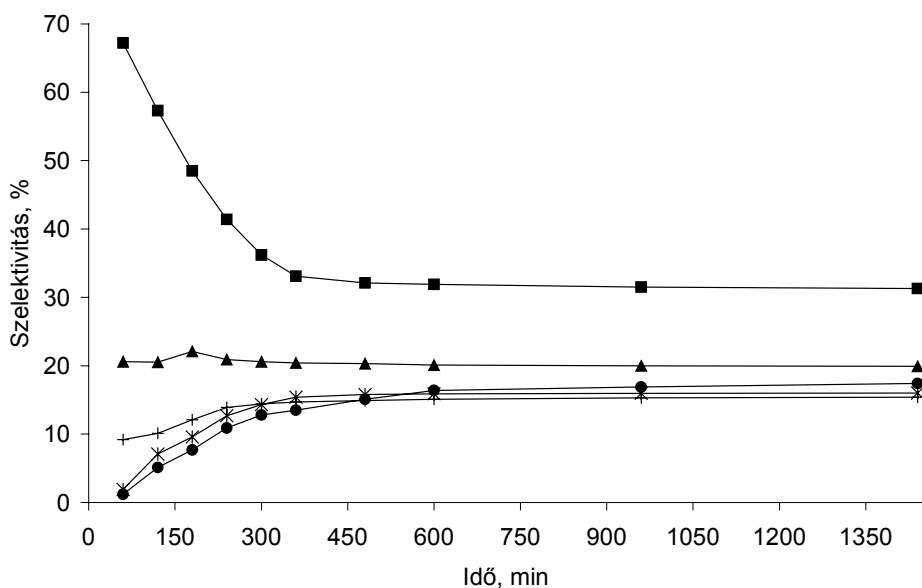
Tanulmányoztuk a szilikába zárt ionos folyadékok újrafelhasználási lehetőségét is. Ennek során visszanyertük a SiO₂-IL-10 katalizátort, majd toulolos mosás után új reakcióban használtuk. Megállapítottuk, hogy 5 egymás utáni felhasználás során, 3 óras reakcióidő mellett mindig 100 %-os konverzióval és változatlan szelektivitással (55 % **42**, 35 % **43**, 10 % **44**) katalizálta a fenti reakciót.

Az IL-BuSO₃H katalizátort vizsgáltuk benzol dodec-1-énnel végzett Friedel–Crafts-alkilezési reakciójában is. A reakció során különböző fenildodekán-származékok keletkeznek (**81. ábra**). Számos savas karakterű ionos folyadékot vizsgáltak már korábban ebben a reakcióban és a mi eredményeinkhez hasonló eredményeket értek el.



$R^1=CH_3$	$R^2=(CH_2)_9CH_3$	2-fenildodekán, 61
$R^1=CH_2CH_3$	$R^2=(CH_2)_8CH_3$	3-fenildodekán, 62
$R^1=(CH_2)_2CH_3$	$R^2=(CH_2)_7CH_3$	4-fenildodekán, 63
$R^1=(CH_2)_3CH_3$	$R^2=(CH_2)_6CH_3$	5-fenildodekán, 64
$R^1=(CH_2)_4CH_3$	$R^2=(CH_2)_5CH_3$	6-fenildodekán, 65

81. ábra: Benzol alkilezése dodec-1-énnel



82. ábra: Fenildodekán-származékok szelektivitása az idő függvényében a benzol dodec-1-énnel végzett alkilezésben
 ■ 61, ▲ 62, + 63, * 64 • 65

A **24. táblázatban** látható, hogy a reakció 298 K-en nem játszódik le, azonban 353 K-en már 86 %-os konverzió valósul meg és döntően **61** képződik. Az idő előrehaladtával megfigyelhető **63**, **64** és **65** képződése is, azonban **62** szelektivitása állandó értéken marad (~20 %) (**82. ábra**). Az 1-fenildodekán a Markovnyikov-szabálynak megfelelően nem képződik. A termékek összetétele 6 órás reakcióidő után is változatlan, ugyanakkor a konverzió a négyszeresére nő a következő 18 óra alatt. A katalizátort regenerálás után (többszöri éteres mosás, majd súlyállandóságig kezelve vákuumban) ismét felhasználtuk (**24. táblázat**). Megállapíthatjuk, hogy a katalizátor aktivitás és szelektivitása még a 4. reakció után sem változott, tehát az IL-BuSO₃H jól működő és újrahasznosítható katalizátornak bizonyul ennél a reakciónál is.

24. táblázat: A benzol Friedel-Crafts-alkilezése dodec-1-énnel IL-BuSO₃H jelenlétében

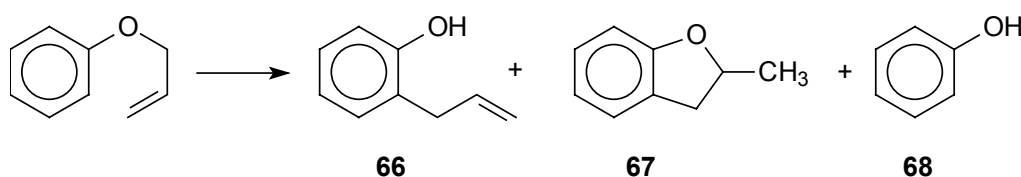
Reakció száma	Hőmérséklet, K	Konverzió, ^a %	Szelektivitás, %				
			61	62	63	64	65
1	298	0	-	-	-	-	-
2	353	86	32	20	15	16	17
3	353	77	32	20	15	16	17
4	353	82	31	21	16	16	16

^a 24 órás reakcióidő

A SiO₂-IL-10 és SiO₂-IL-40 katalizátorok ebben az alkilezési reakcióban inaktívak voltak.

4.4.1.2. *orto*-Claisen-átrendeződés

Az IL-BuSO₃H katalizátort allil-fenil-éter átrendeződési reakciójában vizsgáltuk. Az átalakulás során először 2-allilfenol (**66**) képződik, majd továbbalakul 2-metil-2,3-dihidrobenzofuránná (**67**), és melléktermékként fenol és különböző oligomer származékok képződése is megfigyelhető (**83. ábra**).



83. ábra: *orto*-Claisen-átrendeződés

Az eredményeket a **25. táblázatban** foglaljuk össze. Minden katalitikus reakció után a katalizátort a fent ismertetett módon regeneráltuk. A reakciót először 298 K-en hajtottuk végre, eredménytelenül (1. és 2. reakció), ugyanakkor 353 K-en, benzol jelenlétében jó hozammal kizárólag **67** képződik (3. reakció). Oldószermentes körülmények között már **68** és oligomerek képződése is megfigyelhető. Az 5. reakcióban a konverzió további csökkenése és a melléktermékek mennyiségének növekedése figyelhető meg. A katalizátor aktivitásának csökkenését feltehetően a kémiai károsodása okozhatja, illetve az, hogy regenerálás során a reakciótermékeket nem lehet maradéktalanul eltávolítani, így azok zavarják a következő katalitikus ciklust.

25. táblázat: Az allil-fenil-éter *orto*-Claisen átrendeződése IL-BuSO₃H jelenlétében

Reakciók száma	Hőmérséklet, K	Konverzió, ^a %	Szelektivitás, %			
			66	67	68	oligomerek
1	298	0	-	-	-	-
2	298 + benzol	0	-	-	-	-
3	353 + benzol	80	-	100	-	-
4	353	84	-	83	16	1
5	353	67	-	75	20	5

^a Reakcióidő: 6 h

4.4.1.3. *Alkoholok tetrahidropiranyl-éterének előállítás*

Mivel az alkoholfunkció védeése szintetikus szerves kémiai szempontból fontos reakció, vizsgáltuk a szilikába zárt ionos folyadék (SiO₂-IL-40) ilyen irányú felhasználási lehetőségét alkoholok tetrahidropiranyl-éterének (THP-éter) előállítását tanulmányozva. A vegyületeket úgy válogattuk, hogy különböző jellegű alkoholos hidroxilcsoportok reaktivitására kapjunk információt. Ennek megfelelően primer és szekunder alkoholokat, benzil- és allil-alkoholt, valamint nyílt láncú és gyűrűs alkoholokat is vizsgáltunk.

A **26. táblázat** adatai szerint a vizsgált alkoholoknál a katalizátor enyhe körülmények között, gyors reakcióban, közel teljes konverzióval adja a megfelelő THP-éter származékot. Egyetlen kivétel az adamantán-1-ol, amelynél az átalakulást a fenti körülmények között nem lehetett teljes konverzióig végrehajtani. Ennek nyilvánvaló oka a merev gyűrűhöz kapcsolódó funkciós csoport térgátlása lehet, illetve ezt eredményezheti a termék esetleges gátolt diffúziója is.

26. táblázat: Alkoholok tetrahidropiranyl-éterének előállítás és a THP-éter védőcsoport eltávolítása SiO₂-IL-40 katalizátor jelenlétében

Alkohol	THP-éter képzés		A védőcsoport eltávolítása	
	Reakcióidő, min	Konverzió, %	Reakcióidő, min	Konverzió, %
Oktán-1-ol	75	100	120	83
Oktán-2-ol	60	98	75	94
	150 ^a	97 ^a		
	150 ^b	0 ^b		
1-Feniletanol	15	100	15	99
	15 ^a	99 ^a		
	150 ^b	0 ^b		
2-Feniletanol	15	100	60	85
Ciklopentanol	45	96		
Ciklohexanol	75	94	45	92
Adamantán-1-ol	45	79 ^c		
Metallil-alkohol	15	99	75	95
Tetrahidrofurfuril-alkohol	15	100		

^a Első újrafelhasználás. ^b Második újrafelhasználás. ^c A konverzió hosszabb reakció során sem változik.

Fentiek mellett néhány származéknál (oktán-1-ol és oktán-2-ol THP-étere, 1-feniletanol és 2-feniletanol THP-étere, ciklohexanol és metallil-alkohol THP-étere) vizsgáltuk a védőcsoport eltávolítási lehetőségét is, metil-alkohollal végzett átcetálozási

reakció révén. Megállapítható, hogy az $\text{SiO}_2\text{-IL-40}$ katalizátor ebben a reakcióban is hatékonyan működik (**26. táblázat**), azonban – ahogy az más katalizátorok esetén is ismert –, a reakció lassúbb és teljes konverziót általában nem tudunk elérni. Ez azonban nem meglepő, hiszen itt eltérő átalakulás-típusról van szó.

Végül tanulmányoztuk a katalizátor újrafelhasználását is az oktán-2-ol és az 1-feniletanol esetén. Látható, hogy a katalizátor ismételt reakcióban csak az első újrafelhasználáskor mutat – az eredeti alkalmazással közel azonos – aktivitást (**26. táblázat**). A harmadik felhasználáskor azonban már egyik esetben sem tapasztalható átalakulás.

Megállapíthatjuk, hogy az $\text{IL-BuSO}_3\text{H}$ katalizátor az általunk vizsgált savkatalizált reakcióban aktív és új lehetőséget biztosíthat különböző szerves kémiai szintetikus lépések alternatív megvalósítására. A katalizátor jól működik oldószermentes körülmények között is és regenerálás után többször is felhasználható. A katalitikus aktivitás csökkenését okozhatja kémiai károsodás, illetve olyan anyagok felhalmozódása, amely az általunk alkalmazott regenerálási módszerrel nem távolíthatók el.

A szol–gél módszerrel szilikába zárt ionos folyadékok ($\text{SiO}_2\text{-IL-10}$, $\text{SiO}_2\text{-IL-40}$) mind a toluol Friedel–Crafts-alkilezési reakciójában, mind alkoholok tetrahidropirani-éterképzési reakciójában aktívnak bizonyultak, így megállapíthatjuk, hogy a folyadék fázisú savkatalizátort sikeresen szilárd savas rendszerré alakítottuk.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Eredményeinket összefoglalva megállapíthatjuk, hogy sikeresen szintetizáltunk különböző, rendezett és amorf szilika szerkezetű heterogén elektrofil katalizátorokat, melyek szerkezetét számos műszeres módszerrel igazoltuk. A katalizátorok aktív centruma minden esetben alifás vagy aromás szénatomhoz kapcsolódó szulfonsavcsoport, melynek következtében savkatalizált (elektrofil) reakciókat alkalmaztunk tesztreakciókként. Igyekeztünk olyan modellreakciókat választani, melyek feltételezésünk szerint jól tükrözik a katalizátorok szerkezetében megfigyelhető eltéréseket. Vizsgálataink során olyan tesztreakciókat is tanulmányoztunk, melyekkel az adott katalizátorokat még nem vizsgálták, így értékes új eredményekhez jutottunk.

A vizsgált katalizátorok egy részének pórusmérete a mezopórusos tartományba esik (MCM-41, HMS és SBA-15). Ezeknél a rendszereknél az aktív centrumok (propánszulfonsav- és benzolszulfonsav-csoportok) kiépítését együttes kondenzációval és utólagos módosítással valósítottuk meg. Célunk az volt, hogy összehasonlítsuk a három különböző, funkcionizált mezopórusos szerkezet katalitikus tulajdonságait.

A vizsgálatok során megállapítottuk, hogy ezek a katalizátorok észterezésnél és Friedel–Crafts-alkilezésnél megfelelő aktivitást mutattak és az aktivitásokban megjelenő különbségek – néhány kivételtől eltekintve – a katalizátorok savas centrumainak sűrűségével jól magyarázhatók.

Megfigyeltük, hogy a 2-fenilpropén dimerizációs reakciójában és a 2,6,6-trimetilciklohex-2-én-1,4-dion átrendeződéses aromatizációjában az erősebb savas karakterű, aromás szulfonsavcsoporttal funkcionizált katalizátorok bizonyulnak aktívabbnak. Ugyanakkor megállapítottuk, hogy a különböző mezopórusos szerkezetek (MCM-41, HMS és SBA-15) nem befolyásolják a katalitikus aktivitást és szelektivitást. A kétfajta szintézismódszer – együttes kondenzáció, illetve utólagos módosítás – szempontjából nem jelenthetjük ki egyértelműen, melyik vezet aktívabb katalizátorokhoz. Úgy gondoljuk, hogy egy adott reakciónál több tényező együttes hatása dönti el, melyik szintézismódszerrel lehet aktívabb katalizátorokat előállítani.

Szintetizáltunk és jellemeztünk olyan utólagos módosítással funkcionizált MCM-41 szerkezetű katalizátorokat, melyek külső felületét fenilcsoportokkal blokkoltuk. Az MCM-41 szerkezet ilyen jellegű módosítása lehetőséget biztosíthat arra, hogy külön vizsgáljuk a csatornarendszer külső és belső felületének reakcióra gyakorolt hatását. Ezt a módszert kombináltuk egy szűkebb pórusrendszerű katalizátorral és elértük azt, hogy a

reagáló molekulák belekényszerüljenek a csatornarendszerbe, és a blokkolás következtében a katalizátor külső felületén ne tudjanak átalakulni. A *mezo*-hidrobenzoin átrendeződése alkalmas reakciónak bizonyult a nyert katalizátorok vizsgálatára, és a fenol–2-metilpropán-2-ol reakció eredményei is alátámasztják feltételezésünket, mely szerint az MCM-41 szerkezetű katalizátorok csatornarendszerének módosításával (külső felület blokkolása és szűk pórusméretek) a nagyobb térigényű átalakulások lelassulnak, illetve nem mennek végbe.

Aromás metilketonok kompetíciós acetáلكépződésénél az eredmények alapján hasonló következtetéseket vonhatunk le. A kisebb méretű molekula jelenléte ez esetben csökkenti, sőt akár teljesen gátolhatja a nagyobb méretű molekula átalakulását. Bizonyítottuk, hogy a katalizátorok szerkezetének megfelelő és előre megtervezett módosítása – megfelelő molekulaméretek esetén – lehetőséget nyújt alakszelektív átalakulások megvalósítására mezopórusos rendszerek esetén is.

A periódusos mezopórusos rendszereket a közelmúltban fedezték csak fel, ennek következtében katalitikus alkalmazásokról még keveset tudunk. Munkánk során sikeresen szintetizáltunk két, különböző mennyiségű propánszulfonsav-csoporttal módosított PMO rendszert, illetve a PMO rendszer falába beépült benzolgyűrűket szulfonálva benzolszulfonsav aktív centrumokat hoztunk létre.

A katalizátorok aktívnak bizonyultak toluol és benzol Friedel–Crafts-alkilezésében, és a korábbi megfigyelésekkel összhangban az erősebb savas karakterű, benzolszulfonsav-csoporttal módosított PMO katalizátor mutatta a nagyobb aktivitást. Fenol–propán-2-ol gőzfázisú reakciója során ugyanakkor a kevesebb propánszulfonsav-csoporttal módosított katalizátor mutatja a legnagyobb fajlagos aktivitást. A monoalkilezett termékek szempontjából szintén ez a katalizátor a legszelektívebb, ez azonban a szűkebb pórusmérettel magyarázható. E katalizátorokat a többi hasonló mezopórusos rendszerű katalizátorral összehasonlítva megállapítottuk, hogy a PMO rendszerek hidrotermális stabilitás nagyobb.

Fries-átrendeződésben ugyancsak a legtöbb savas centrumot tartalmazó katalizátor a legaktívabb. Ez esetben a reakcióidő növelésével a szelektivitás eltolódik a *para*-szubsztituált termék képződése irányába, melyhez valószínűleg hozzájárul a katalizátor szűkebb pórusmérete. A 2-fenilpropén dimerizációja és a 2,6,6-trimetilciklohex-2-én-1,4-dion átrendeződéses aromatizációja során az erősebb savas karakterű, benzolszulfonsav-csoporttal funkcionizált katalizátor mutatja a legnagyobb aktivitást, és mindkét reakciónál az erősebb savas körülményeket igénylő termék képződik főtermékként.

A Szerves Kémiai Tanszéken korábban széles körben tanulmányozott mechanokémiai őrlést sikeresen alkalmaztuk a Nafion H[®] katalizátorrendszer vizsgálatánál. A tapasztalatokat ötvözve optimalizáltuk a Nafion H[®]-szilika rendszer mechanokémiai őrlését. Megállapítottuk, hogy csak a polisztirol malom és a Fluka-típusú szilikagél alkalmas ilyen típusú Nafion-szilika katalizátorok szintézisére. A katalizátorok vizsgálata során (Friedel–Crafts-alkilezés, 2-fenilpropén dimerizáció) legaktívabbnak a 15-F/PS-15 katalizátor bizonyult (15 % Nafion, Fluka szilikagél, polisztirol malom, 15 órás őrlés). Rövidebb őrlési időnél a részecskeméret még nem megfelelő, ugyanakkor 15 óra után a Nafion H[®] részecskék aggregációját a fajlagos felület csökkenését és a katalizátorok aktivitásának csökkenését tapasztaltuk. A 15-F/PS-5 katalizátor még a kereskedelmi fogalomban kapható, szol–gél módszerrel készült SAC-13 katalizátornál is aktívabb.

Munkánk során sikeresen szintetizáltunk és vizsgáltunk egy imidazólium-alapú ionos folyadékot, amely aktív centrumként szulfonsavcsoportot tartalmaz. Sikeresen megvalósítottuk az ionos folyadék szilikába történő rögzítését szol–gél módszerrel és így katalitikusan aktív szilárd savas rendszerré alakítottuk. Az általunk vizsgált ionos folyadék Friedel–Crafts-alkilezési reakciókban és *orto*-Claisen-átrendeződésben is rendkívül aktívnak és újrahasznosíthatónak bizonyult. A szilikába zárt ionos folyadékok szintén jól működtek Friedel–Crafts-alkilezési reakcióban és alkoholok tetrahidropiranyl-éterre történő átalakításában. Ezek alapján megállapítható, hogy ez a folyadék fázisú savas rendszer sikeresen átalakítható szilárd savas rendszerré.

Céljainknak megfelelően tehát sikeresen megvalósítottuk különböző elektrofil katalizátorok szintézisét és módosítását, sikeresen alkalmaztuk ezeket a katalizátorokat számos savkatalizált szerves kémiai átalakulásban, és a katalizátorok szerkezeti és kémiai jellemzői alapján értelmeztük a megfigyelt jelenségeket.

6. SUMMARY

We have successfully performed the synthesis and subsequent functionalization of various ordered mesoporous and amorphous silica structures and applied them as heterogeneous catalysts in electrophilic transformations. Results acquired by various analytical techniques provided information of the hexagonal mesoporous and amorphous structure of the catalyst materials. The active sites of our catalysts were aliphatic and aromatic sulfonic acid groups and, therefore, acid-catalyzed reactions were studied in order to test the catalytic performance of the materials. Model reactions were selected with the aim of getting information of the structural and functional differences of the catalysts. A further important point was to apply test reactions not used before, thereby attaining important new information.

The pore size of some of our catalysts (MCM-41, HMS and SBA-15) is in the mesoporous range. Functionalization, that is formation of the active sites (propanesulfonic acid and benzenesulfonic acid groups) were performed by two synthesis methods: co-condensation and post synthetic modification or grafting. Our aim was to compare the catalytic performance of the three different mesoporous structures. The first tests showed these catalysts to be active in esterification and Friedel–Crafts alkylation. The differences in activity, in most cases, could be correlated with acid site densities.

In the dimerization of 2-phenylpropene and the rearrangement-aromatization of 2,6,6-trimethylcyclohex-2-ene-1,4-dione, catalysts with aromatic sulfonic acid groups having stronger acidic character exhibited higher activity. Furthermore, the different mesoporous structures (MCM-41, HMS, and SBA-15) had no effect on the catalytic performance (activity, selectivity). Neither co-condensation nor post synthetic modification was found to show any preferable catalytic performance. It may be concluded that various factors should be taken into account for a given reaction in order to decide, which method leads to a more active catalyst.

MCM-41 type catalysts prepared by grafting were modified by covering the external surface with phenyl groups. The active sites of the external surface, therefore, could be excluded from the reaction. The method allows to separately examine the effect of the external surface and internal wall of channels on the reaction. By combining this blocking effect with narrow pore sizes we made a set of four catalysts where the molecules are forced to enter the channels in order to reach active sites. The rearrangement of *mezo*-hydrobenzoin and the alkylation of phenol with 2-methylpropan-2-ol are suitable reactions

to examine these effects. Due to the blocked external surfaces and narrow pore sizes, reactions requiring the migration of large groups became slower and in some cases even stopped.

Similar conclusions could be drawn comparing the competitive reaction of three aromatic methyl ketones. The presence of the smaller ketone tends to hinder the reaction of the larger ketone as they compete for the available active sites. These results support our idea that tailoring the structure of catalysts in an appropriate way shape selective reactions can be carried out even in the case of mesoporous systems.

Periodic mesoporous materials were recently discovered and, therefore, only a few catalytic applications are known. We successfully synthesized two PMO structures functionalized with different amounts of propanesulfonic acid groups and another catalyst where the benzene rings incorporated in the PMO structure were sulfonated to form benzenesulfonic acid groups.

These catalysts were found to be active in the Friedel–Crafts alkylation of benzene and toluene. Benzenesulfonic acid groups are stronger in acidic character, hence the PMO with sulfonated benzene rings is the most active in alkylation. In the gas-phase reaction of phenol with propan-2-ol, the PMO with the lower amount of active sites is catalytically the most active. The same catalyst exhibits the highest selectivity in the formation of the monoalkylated products, which is attributed to the narrower pore size. Comparing these materials with other mesoporous systems (MCM-41, HMS and SBA-15), the PMO catalysts proved to be hydrothermally more stable and, therefore, they are more suitable for gas-phase reactions.

The PMO catalyst with the highest amount of active sites was the most active in the Fries rearrangement. A change in selectivity to the formation of the *para* isomer, again, is due to the narrow pore size. In the dimerization of 2-phenylpropene and the rearrangement-aromatization of 2,6,6-trimethylcyclohex-2-ene-1,4-dione PMO functionalized with benzenesulfonic acid groups is the most active. In both reactions products requiring stronger acidic sites, that is benzenesulfonic acid groups, are formed in larger amounts.

In the Department of Organic Chemistry, mechanochemical synthesis methods and Nafion H[®] catalysts have been studied extensively. On the basis of our experiences in these fields, we made various Nafion H[®]-silica systems using mechanochemical synthesis. Milling in a polystyrene mill and using Fluka silica proved to be the most effective method. The results of test reactions (Friedel–Crafts alkylation, dimerization of 2-phenylpropene) using the catalysts thus prepared showed that the 15-F/PS-15 system is the

most active (polystyrene mill, 15 h milling, Fluka silica). At shorter milling times, the particle size is not suitable for the reactions. Longer milling times, in turn, bring about the aggregation of catalytically active particles and a decrease in specific surface area, which eventually leads to decreasing activities. The most active catalyst has higher activity than commercial SAC-13 synthesized by the sol–gel method.

An imidazolium-based task-specific ionic liquid containing a sulfonic acid group as the active site was successfully synthesized. The ionic liquid was incorporated into silica by the sol–gel method, that is, a solid acidic system was prepared. The ionic liquid was extremely active and re-usable in different types of Friedel–Crafts-alkylations and also in *ortho*-Claisen-rearrangement. The ionic liquid incorporated into silica was also active in Friedel–Crafts-alkylation and the tetrahydropyranylation of alcohols. It can be concluded, therefore, that the liquid catalyst was successfully transformed into a solid acidic system.

As planned, we successfully synthesized and modified several electrophilic catalytic systems, applied them in various acid-catalyzed organic transformations, and interpreted the observations on the basis of structural and chemical characteristics of the catalysts.

7. IRODALOMJEGYZÉK

1. Cresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartuli, J.C.; Beck, J.S. *Nature*, **1992**, 359, 710.
2. Beck, J.S.; Vartuli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge, C.T.; Schmitt, K.D.; Chu, C.T.W.; Olson, D.H.; Sheppard, E.W.; McCulllan, S.B.; Higgins, J.B.; Schlenker, J.L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10834.
3. Méhn, D.; Kónya, Z.; Halász, J.; Nagy, J.B.; Rác, B.; Molnár, Á.; Kiricsi, I. *Appl. Catal., A*, **2002**, 232, 67.
4. Molnár, Á.; Rác, B. *Current Organic Chemistry*, nyomdában.
5. Brunel, D.; Blanc, A.C.; Galarneau, A.; Fajula, F. *Catal. Today*, **2002**, 73, 139.
6. Maschmeyer, T. *Curr. Opinion Solid State Mater. Sci.*, **1998**, 3, 71.
7. Tanev, P.T.; Pinnavaia, T.J. *Science*, **1995**, 267, 865.
8. Tanev, P.T.; Pinnavaia, T.J. *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 2068.
9. Zhang, W.; Pauly, T.R.; Pinnavaia, T.J. *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 2491.
10. Bagshaw, S.A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T.J. *Science*, **1995**, 269, 1214.
11. Prouzet, E.; Pinnavaia, T.J. *Angew. Chem., Intern. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 516.
12. Vartuli, J.C.; Schmitt, K.D.; Kresge, C.T.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; McCullen, S.B.; Hellring, S.D.; Beck, J.S.; Schlenker, J.L.; Olson, D.H.; Sheppard, E.W. *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 2317.
13. Huo, Q.; Margolese, D.I.; Stucky, G.D. *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1147.
14. Inagaki, S.; Fukushima, Y.; Kuroda, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 680.
15. Corma, A. *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2373.
16. Raimondi, M.E.; Seddon, J.M. *Liq. Cryst.*, **1999**, 26, 305.
17. Øye, G.; Sjöblom, J.; Stöcker, M. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **2001**, 89, 439.
18. Ciesla, U.; Schüth, F. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, 27, 131.
19. Selvam, P.; Bhatia, S.K.; Sonwane, C.G. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 3237.
20. Linssen, T.; Cassiers, K.; Cool, P.; Vansant, E.F. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **2003**, 103, 121.
21. Valkenberg, M.H.; Hölderich, W.F. *Catal. Rev.–Sci. Eng.*, **2002**, 44, 321.
22. Wight, A.P.; Davis, M.E. *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3589.
23. Clark, J.H.; Macquarrie, D.J. *Chem. Commun.*, **1998**, 853.
24. Price, P.M.; Clark, J.H.; Macquarrie, D.J. *Dalton Trans.*, **2000**, 101.
25. Brunel, D. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, 27, 329.
26. Fajula, F.; Brunel, D. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**, 48, 119.
27. Weitkamp, J.; Hunger, M.; Ryma, U. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**, 48, 255.
28. Brunel, D.; Blanc, A.C.; Galarneau, A.; Fajula, F. *Catal. Today*, **2002**, 73, 139.
29. Moller, K.; Bein, T. *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 2950.
30. Ying, J.Y.; Mehnert, C.P.; Wong, M.S. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, 38, 56.
31. Stein, A.; Melde, B.J.; Schroden, R.C. *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 1403.
32. Sayari, A.; Hamoudi, S. *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3151.
33. Lindlar, B.; Kogelbauer, A.; Kooyman, P.J.; Prins, R. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**, 44, 89.
34. Khushalani, D.; Kuperman, A.; Ozin, G.A.; Tanaka, K.; Graces, J.; Olken, M.M.; Coombs N. *Adv. Mater.*, **1995**, 7, 842.
35. Lin, H.P.; Mou, C.Y. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2002**, 55, 69.
36. Kruk, M.; Jaroniec, M.; Sayari A. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, 27, 217.
37. Kruk, M.; Jaroniec, M.; Sayari A. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2000**, 35, 545.
38. Burkett, S.L.; Sims, S.D.; Mann, S. *Chem. Commun.*, **1996**, 1367.
39. Fowler, C.E.; Burkett, S.L.; Mann, S. *Chem. Commun.*, **1997**, 1769.

40. Hall, S.R.; Fowler, C.E.; Lebeau, B.; Mann, S. *Chem. Commun.*, **1999**, 201.
41. Macquarrie, D.J. *Chem. Commun.*, **1996**, 1961.
42. Macquarrie, D.J.; Jackson, D.B. *Chem. Commun.*, **1997**, 1781.
43. Lim, M.H.; Blanford, C.F.; Stein, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 4090.
44. Macquarrie, D.J. *Green Chem.*, **1999**, *1*, 195.
45. Macquarrie, D.J.; Jackson, D.B.; Mdoe, J.E.G.; Clark, J.H. *New J. Chem.*, **1999**, *23*, 539.
46. Richer, R.; Mercier, L. *Chem. Commun.*, **1998**, 1775.
47. Margolese, D.; Melero, J.A.; Christiansen, S.C.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D.; *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 2448
48. Unger, K.K. *Porous Silica—Its Properties and Use as Support in Column Liquid Chromatography*, Elsevier: Amsterdam, **1979**.
49. Faramawy, S.; El-Fadly, A.M.; El-Naggar, A.Y.; Youssef, A.M. *Surf. Coat. Technol.*, **1997**, *90*, 53.
50. Vansant, E.F.; Van Der Voort, P.; Vrancken, K.C. *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*, Elsevier: Amsterdam, **1997**; 9. fejezet.
51. Brunel, D.; Cauvel, A.; Di Renzo, F.; Fajula, F.; Fubini, B.; Onida, B.; Garrone, E. *New J. Chem.*, **2000**, *24*, 807.
52. Sayari, A. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, *39*, 2920.
53. Macquarrie, D.J.; Maggi, R.; Mazzacani, A.; Sartori, G.; Sartorio, R. *Appl. Catal., A*, **2003**, *246*, 183.
54. Chong, A.S.M.; Zhao, X.S.; Kustedjo, A.T.; Qiao, S.Z. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, *72*, 33.
55. Van Rhijn, W.M.; De Vos, D.E.; Sels, B.F.; Bossaert, W.D.; Jacobs, P.A. *Chem. Commun.*, **1998**, 317.
56. Lim, M.H.; Blanford, C.F.; Stein, A. *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 467.
57. Das, D.; Lee, J.-F.; Cheng, S. *J. Catal.*, **2004**, *223*, 152.
58. Rác, B.; Molnár, Á.; Forgó, P.; Mohai M.; Bertóti, I. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, *244*, 46.
59. Shen, J.G.C.; Herman, R.G.; Klier, K. *J. Phys. Chem. B.*, **2002**, *106*, 9975.
60. Bossaert, W.D.; De Vos, D.E.; Van Rhijn, W.M.; Bullen, J.; Grobet, P.J.; Jacobs, P.A. *J. Catal.*, **1999**, *182*, 156.
61. Díaz, I.; Márquez-Alvarez, C.; Mohino, F.; Pérez-Pariente, J.; Sastre, E. *J. Catal.*, **2000**, *193*, 283.
62. Wilson, K.; Lee A.F.; Macquarrie, D.J.; Clark, J.H. *Appl. Catal., A*, **2002**, *228*, 127.
63. Cano-Serrano, E.; Blanco-Brieva, G.; Campos-Martin, J.M.; Fierro, J.L.G. *Langmuir*, **2003**, *19*, 7621.
64. Choi, J.S.; Kim, D.J.; Chang, S.H.; Ahn, W.S. *Appl. Catal., A*, **2003**, *254*, 225.
65. Clark J.H.; Elings S.; Wilson K. *C.R. Acad. Sci Paris, Série IIC, Chimie/Chemistry*, **2000**, 399.
66. Díaz I.; Mohino F.; Pérez-Pariente J.; Sastre E. *Appl. Catal., A*, **2003**, *242*, 161.
67. Boveri M.; Agúndez J.; Díaz I.; Pérez-Pariente J.; Sastre E. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **2003**, *68*, 1914.
68. Shyles S.; Sharma S.; Mirajkar, S.P.; Singh, A.P. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, *212*, 219.
69. Bigi, F.; Carloni, S.; Maggi, R.; Mazzacani, A.; Sartori, G.; Tanzi, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, *182*, 533.
70. Kim, K.-S.; Song, J.H.; Kim, J.-H.; Seo, G. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2003**, *146*, 505.
71. Gong, Y.; Li, Y.; Wu, D.; Sun, Y. *Catal. Lett.*, **2001**, *74*, 213.

72. Dijs, I.J.; van Ochten, H.L.F.; van Walree, C.A.; Geus, J.W.; Jenneskens, L.W. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, *188*, 209.
73. Dufaud, V.; Davis, M.E. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 9403.
74. Shimizu, K.; Hayashi, E.; Hatamachi T.; Kodama, T.; Kitayama, Y. *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 5135.
75. Melero, J.A.; van Grieken, R.; Morales, G.; Nuño, V. *Catal. Commun.*, **2004**, *5*, 131.
76. Corma, A. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 559.
77. Mbaraka, I.K.; Radu, R.D.; Lin, V.S.-Y.; Shanks, B.H. *J. Catal.*, **2003**, *219*, 329.
78. Pérez-Pariente, J.; Díaz, I.; Mohino, F.; Sastre, E. *Appl. Catal., A*, **2003**, *254*, 173.
79. Díaz, I.; Mohino, F.; Pérez-Pariente, J.; Sastre, E. *Appl. Catal., A*, **2001**, *205*, 19.
80. Díaz, I.; Mohino, F.; Pérez-Pariente, J.; Sastre, E.; Wright, P.A.; Zhou, W. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2001**, *132*, 1284.
81. Díaz, I.; Mohino, F.; Sastre, E.; Pérez-Pariente, J. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2001**, *132*, 1383.
82. Das, D.; Lee, J.-F.; Cheng, S. *Chem. Commun.*, **2001**, 2178.
83. Sartori, G.; Ballini, R.; Bigi, F.; Bosica, G.; Maggi, R.; Righi, P. *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 199.
84. Koujout S.; Brown D.R. *Catal. Lett.*, **2004**, *98*, 195.
85. Arnett, E.M.; Haaksma, R.A.; Chawla, B.; Healy, M.H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *109*, 4888.
86. Jones, C.W.; Tsapatsis, M.; Okubo, T.; Davis, M.E. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**, *42*, 21.
87. Rohan, D.; Canaff, C.; Fromentin, E.; Guisnet M. *J. Catal.*, **1998**, *177*, 296.
88. Fromentin, E.; Coustrad, J.-M.; Guisnet, M. *J. Catal.*, **2000**, *190*, 433.
89. Gutierrez, E.; Aznar, A.J.; Ruiz-Hitzky, E. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1988**, *41*, 211.
90. Wang, X.; Chen, C.-C.; Chen, S.-Y.; Mou, Y.; Cheng, S. *Appl. Catal., A*, **2005**, *281*, 47.
91. Herman, R.G.; Khouri, F.H.; Klier, K.; Higgins, J.B.; Galler, M.R.; Terenna C.R. *J. Catal.*, **2004**, *228*, 347.
92. Inagaki, S.; Guan, S.; Fukushima, Y.; Ohsuna, T.; Terasaki, O.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9611.
93. Melde, B.J.; Holland, B.T.; Blanford; C.F. Stein; A. *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 3302.
94. Burleigh, M.C.; Markowitz, M.A.; Spector, M.S.; Gaber, B.P. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *1059*, 635.
95. Asefa, T.; MacLachlan, M.J.; Coombs, N.; Ozin, G.A. *Nature*, **1999**, *402*, 867.
96. Yoshina-Ishii, C.; Asefa, T.; Coombs, N.; MacLachlan, M.J.; Ozin, G.A. *Chem. Commun.* **1999**, 2539.
97. Inagaki, S.; Guan, S.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. *Nature*, **2002**, *416*, 304.
98. Yang, Q.; Kapoor, M.P.; Inagaki, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 9694.
99. Kapoor, M.P.; Yang, Q.; Inagaki, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 15176.
100. Kapoor, M.P.; Yang, Q.; Goto, Y.; Inagaki, S. *Chem. Lett.*, **2002**, 914.
101. Burleigh, M.C.; Markovitz, M.A.; Spector, M.S.; Graber, B.P. *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 4760.
102. Yuan, X.; Lee, H.I.; Kim, J.W.; Yie, J.E.; Kim, J.M. *Chem. Lett.*, **2003**, 650.
103. Yang, Q.; Liu, J.; Yang, J.; Kapoor, M.P.; Inagaki, S.; Li, C. *J. Catal.*, **2004**, *228*, 265.
104. Hamoudi, S.; Royer, S.; Kaliaguine, S. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, *71*, 17.
105. Al-Haq, N.; Ramnauth, R.; Kleinebiekel, S.; Ou, D.L.; Sullivan, A.C.; Wilson, J. *Green Chem.*, **2002**, *4*, 239.
106. Sun, Q.; Harmer, M.A.; Farneth, W.E. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, *36*, 5541.

107. Yang, Q.; Kapoor, M.P.; Shirokura, N.; Ohashi, M.; Inagaki, S.; Kondo, J.N.; Domen, K. *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 666.
108. Yang, Q.; Kapoor, M.P.; Inagaki, S.; Shirokura, N.; Kondo, J.N.; Domen, K. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, *230*, 85.
109. Olah, G.A.; Prakash, G.K.S.; Sommer, J. *Superacids*, Wiley Interscience, New York, **1985**, 5. fejezet.
110. Olah, G.A.; Iyer, P.S.; Prakash, G.K.S. *Synthesis*, **1986**, 513.
111. Harmer, M.A.; Farneth, W.E.; Sun, Q.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 7708.
112. Ledneczki, I.; Darányi, M.; Fülöp, F.; Molnár, Á. *Catal. Today*, **2005**, *100*, 437.
113. Heidekum, A.; Harmer, M.A.; Hoelderich, W.F. *J. Catal.*, **1999**, *181*, 217; **1999**, *188*, 230.
114. Török, B.; Kiricsi, I.; Molnár, Á.; Olah, G.A. *J. Catal.*, **2000**, *193*, 132.
115. Wabnitz, T.C.; Yu, J.-Q.; Spencer, J.B.; *Synlett* **2003**, 1070.
116. Beltrame, P.; Zuretti, G.; *Appl. Catal., A*, **2003**, *248*, 75.
117. Ledneczki, I.; Molnár, Á. *Synth. Commun.*, **2004**, *34*, 3683.
118. Cocco, G.; Mulas, G.; Schiffrini, L.; *Mater. Trans. JIM.*, **1995**, *36*, 150.
119. Gayraud, P.-Y.; Essayem, N.; Védrine, J.C. *Catal. Lett.*, **1998**, *56*, 35.
120. Harmer, M.A.; Sun, Q. *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 1255.
121. Harmer, M.A.; Sun, Q.; Vega, A.J.; Farneth, W.E.; Heidekum, A.; Hoelderich, W.F. *Green Chem.*, **2000**, *2*, 7.
122. Wang, H.; Xu, B.Q.; Han, M.H.; Xu, C.; Min, E.Z. *Chinese Chem. Lett.*, **2002**, *13*, 1121.
123. Macquarrie, D.J.; Tavener, S.J.; Harmer, M.A. *Chem. Commun.*, **2005**, 2363.
124. Beltrame, P.; Zuretti, G. *Appl., Catal., A*, **2005**, 283.
125. Beltrame, P.; Zuretti, G. *Appl., Catal., A*, **2004**, *268*, 169.
126. Sun Q.; Harmer, M.A.; Farneth, W.E. *J. Catal.*, **1996**, *164*, 62.
127. Heidekum, A.; Harmer, M.A.; Hoelderich, W.F. *Catal. Lett.*, **1997**, *47*, 243.
128. Amandi, R.; Licence, P.; Ross, S.K.; Aaltonen, O.; Poliakov, M. *Org. Proc. Res. Dev.*, **2005**, *9*, 451.
129. Welton, T. *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 2071.
130. Holbrey, J.D.; Seddon, K.R. *Clean Products Processes*, **1999**, *1*, 223.
131. Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, *39*, 3772.
132. Sheldon, R. *Green Chem.*, **2005**, *7*, 267.
133. Gordon, C.M. *Appl. Catal., A*, **2001**, *222*, 101.
134. Dupont, J.; de Souza, R.F.; Suarez, P.A.Z. *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3667.
135. Oliver-Bourbigou, H.; Magna, L. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, *182-183*, 419.
136. Jain, N.; Kumar, A.; Chauhan, S.; Chauhan, S.M.S. *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 1015.
137. Earle, M.; Forestièr, A.; Oliver-Bourbigou, H.; Wasserscheid, P. in: *Ionic Liquids in Synthesis* (szerk.: Wasserscheid, P.; Welton, T.), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, *5*. fejezet, 174–288.
138. Sheldon R., *Chem. Commun.*, **2001**, 2399.
139. Zhao, D.; Wu, M.; Kou, Y.; Min, E. *Catal. Today*, **2002**, *74*, 157.
140. Holbry, J.D.; Visser, A.N.; Rogers, R.D. in: *Ionic Liquids in Synthesis* (szerk.: Wasserscheid, P.; Welton, T.), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, *3.3. fejezet*, 71., 75., 79. old.
141. Lee, S.-G. *Chem. Commun.*, **2006**, 1049.
142. Visser, A.E.; Swatloski, R.P.; Reichert, W.M.; Mayton, R.; Sheff, S.; Wierzbicki, A.; Davis, J.H., Jr.; Rogers, R.D. *Chem. Commun.*, **2001**, 135.
143. Cole, A.C.; Jensen, J.L.; Ntai, I.; Tran, K.L.T.; Weaver, K.J.; Forbes, D.C.; Davis, J.H., Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 5962.

144. Fraga-Dubreuil, J.; Bourahla, K.; Rahmouni, M.; Bazureau, J.P.; Hamelin, J. *Catal. Commun.*, **2002**, 3, 185.
145. Gui, J.; Cong, X.; Liu, D.; Zhang, X.; Hu, Z.; Sun, Z. *Catal. Commun.*, **2004**, 5, 473.
146. Gu, Y.; Shi, F.; Deng, Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 212, 71.
147. Li, D.; Shi, F.; Peng, J.; Guo, S.; Deng, Y. *J. Org. Chem.*, **2003**, 69, 3582.
148. Duan, Z.; Gu, Y.; Deng, Y. *Synth. Commun.*, **2005**, 35, 1939.
149. Gu, Y.; Shi, F.; Deng, Y. *Catal. Commun.*, **2003**, 4, 597.
150. Gu, Y.; Zhang, J.; Duan, Z.; Deng, Y. *Adv. Synth. Catal.*, **2005**, 347, 512.
151. Gui, J.; Ban, H.; Cong, X.; Zhang, X.; Hu, Z.; Sun, Z. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, 225, 27.
152. Xing, H.; Wang, T.; Zhou, Z.; Dai, Y. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, 44, 4147.
153. Forbes, D.C.; Weaver, K.J. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 214, 129.
154. Duan, Z.; Gu, Y.; Deng, Y. *Synth. Commun.*, **2005**, 35, 1939.
155. Li, J.; Peng, Y.; Song, G. *Catal. Lett.*, **2005**, 102, 159.
156. Fraga-Dubreuil, J.; Bourahla, K.; Rahmouni, M.; Bazureau, J.P.; Hamelin, J. *Catal. Commun.*, **2002**, 3, 185.
157. Zhu, H.-P.; Yang, F.; Tang, J.; He, M.-Y. *Green Chem.*, **2003**, 5, 38.
158. Davis, H.J., Jr. *Chem. Lett.*, **2004**, 33, 1072.
159. Wu, H.-H.; Yang, F.; Cui, P.; Tang, J.; He, M.-Y. *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 4963.
160. Gu, D.-G.; Ji, S.-J.; Jiang, Z.-Q.; Zhou, M.-F.; Loh, T.-P. *Synlett*, **2005**, 959.
161. Valkenberg, M.H.; deCastro, C.; Hölderich, W.F. *Green Chem.*, **2002**, 4, 88.
162. Sasaki, T.; Zhong, C.; Tada, M.; Iwasawa, Y. *Chem. Commun.*, **2005**, 2506.
163. Mehnert, C.P.; Mozeleski, E.J.; Cook, R.A. *Chem. Commun.*, **2002**, 3010.
164. Mehnert, C.P.; Cook, R.A.; Dispenziere, N.C.; Afeworki, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12932.
165. Qiao, K.; Hagiwara, H.; Yokoyama, C. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, 246, 65.
166. Li, D.; Shi, F.; Guo, S.; Deng, Y. *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 265.
167. Shi, F.; Zhang, Q.; Li, D.; Deng, Y. *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 5279.
168. Cano-Serrano, E.; Campos-Martin, J.M.; Fierro J.L.G. *Chem. Commun.*, **2003**, 246.
169. Zhao, D.Y.; Feng, J.L.; Huo, Q.S.; Melosh, N.; Fredrickson, G.H.; Chemelka, B.F.; Stucky, G.D. *Science* **1998**, 279, 6024.
170. Shephard, D.S.; Zhou, W.; Maschmeyer, T. Matters, J.M.; Roper, C.L.; Parsons, S.; Johnson, B.F.G.; Duer, M.J.; *Angew., Chem., Int. Ed.*, **1998**, 37, 2720.
171. Johnson, B.F.G.; Raynor, S.A.; Shephard, D.S.; Maschmeyer, T.; Thomas, J.M.; Sankar, G.; Bromley, S.; Oldroyd, R.; Gladden, L.; Mantle, M.D. *Chem. Commun.*, **1999**, 1167.
172. Bleloch, A.; Johnson, B.F.G.; Ley, S.V.; Price, A.J.; Shephard, D.S.; Thomas, A.W.; *Chem. Commun.*, **1999**, 1907.
173. Inagaki, S.; Guan, S.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. *Nature*, **1999**, 402, 867.
174. Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 373.
175. Mohai, M. *Surf. Interface Anal.*, **2004**, 36, 828.
176. Mohai, M.; Bertóti, I. *Surf. Interface Anal.*, **2004**, 36, 805.
177. Evans, S.; Pritchard, R.G.; Thomas, J.M.; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1978**, 14, 341.
178. Reilman, R.F.; Msezane, A.; Manson, S.T.; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1976**, 8, 389.
179. Dijks, I.J.; van Ochten, H.F.L.; van der Heiden, A.J.M.; Geus, J.W.; Jenneskens, L.W. *Appl. Catal., A*, **2003**, 241, 185.
180. Shea, K.J.; Loy, D.A.; Webster, O.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 6700.
181. Thommes, M.; Köhn, Fröba, R. *Appl. Surf. Sci.*, **2002**, 196, 239.

182. Díaz, I.; Márquez-Alvarez, C.; Mohino, F.; Pérez-Pariente, J.; Sastre, E. *L. Catal.*, **2000**, 193, 295.
183. Colthup, N.B.; Daly, L.H.; Wiberly S.E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, Boston, **1990**.
184. Pande, J.; McDermott, M.J.; Callender, R.H.; Spector, A. *Arch. Biochem. Biophys.*, **1989**, 269, 250.
185. Kudryavtsev, A.B.; Mirov, S.B.; DeLucas, L.J.; Nicolette, C.; van der Woerd, M.; Bray T.L.; Basiev, T.T. *Acta Crystallogr., D* **1998**, 54, 1216.
186. Falk, M. *ACS Symp. Ser.* **1982**, 180, 139.
187. Sindorf, D.W.; Maciel, G.E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 3767.
188. Melero, J.A.; Stucky, G.D.; van Grieken, R.; Morales, G. *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 1664.
189. Shylesh, S.; Sarma, S.; Mirajkar, S.P.; Shingh, A.P. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 212, 19.
190. Melero, A.; van Grieken, R.; Morales, G.; Nuño, V. *Catal. Commun.*, **2004**, 5, 131.
191. Olah, G.A. *Acc. Chem. Res.*, **1971**, 4, 240.
192. Chaudhuri, M.M.; Sharma, S. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1989**, 28, 1757.
193. Fujiwara, M.; Kuraoka, K.; Yazawa, T.; Xu, Q.; Tanaka, M.; Souma Y. *Chem. Commun.*, **2000**, 1523.
194. Kurokawa, K.; Ohta, M.; Sugiyama, K.; Miura, H. *Appl. Catal., A*, **2000**, 202, 147.
195. Rác, B.; Mulas, G.; Csongrádi, A.; Lóki, K.; Molnár, Á.; *Appl. Catal., A*, **2005**, 282, 255.
196. Olah, G.A.; Prakash, G.K.S.; Sommer, J. *Superacids*, Wiley, New York, 1985, 5. fejezet, 330. oldal.
197. Schneider, M.; Zimmermann, K.; Aquino, F.; Bonrath, W. *Appl. Catal., A*, **2001**, 220, 51.
198. Koujout, S.; Kiernan, B.M.; Brown, D.R.; Edwards, H.G.M.; Dale, J.A.; Plant, S. *Catal. Lett.*, **2003**, 85, 33.
199. Shimizu, K.; Hayashi, E.; Hatamachi, T.; Kodama, T.; Higuchi, T.; Satsuma, A.; Kitayama, Y. *J. Catal.*, **2005**, 231, 131.