

PhD. Tézisek

**SZULFONSAVCSOPORTTAL FUNKCIONALIZÁLT ELEKTROFIL  
KATALIZÁTOROK SZINTÉZISE ÉS ALKALMAZÁSA**

**RÁC BULCSÚ**

Témavezető:

Dr. Molnár Árpád

egyetemi tanár



Szegedi Tudományegyetem

Szerves Kémiai Tanszék

Szeged

2006.

## I. ELŐZMÉNYEK, CÉLKITŰZÉSEK

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

A szerves kémiai katalitikus reakciók homogén, és heterogén körülmények között egyaránt megvalósíthatók. Homogén körülmények között, az aktív centrumok eloszlása egyenletes, melynek hatására a reagáló molekulák ütközése szinte akadálymentes. A reakció gyorsan és nagy hatásfokkal játszódik le, és a sebesség meghatározó lépését a termodinamikai energiaviszonyok szabályozzák. A homogén katalitikus reakciók fő problémája azonban, a reakció lejátszódása után jelentkezik, hiszen a reakcióelegy feldolgozása során a katalizátorok nem regenerálhatók, elroncsolódnak és hulladékként felhalmozódnak, így alkalmazásuk sem gazdasági sem környezetvédelmi szempontból előnyös.

A homogén katalizátorok kiküszöbölése tehát komoly kihívást jelent a kutatók számára. Jól ismert módszer, az aktív centrumok, szilárd hordozón történő rögzítése, melynek következtében 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 reakcióelegyről és akár oldószermentes körülmények között is alkalmazhatóak. Ipari szempontokból felhasználásuk nagyon előnyös, mivel a kémiai reakciók nagy hatékonysággal, vagyis magas aktivitással és szelektivitással valósíthatók meg. A heterogén katalizátorok másik kiemelkedő tulajdonsága, hogy regenerálás után újrahasznosíthatók, így a többszöri felhasználás következtében komoly gazdasági megtakarítás érhető el. A sok előnyös tulajdonság mellett azonban meg kell említeni, hogy a heterogén katalizátorokon az aktív centrumok elosztása nem feltétlenül egyenletes, így a reagáló molekulák nem biztos, hogy minden aktív centrumhoz hozzáférnek. További problémát jelenthet az is, hogy az aktív centrumok erőssége eltérő (azaz heterogén jellegű), illetve hátrányt jelenthet a diffúziógátlás is.

A katalitikus reakciók jelentős része elektrofil katalizátorok alkalmazásával valósul meg. A katalizátorok savas karakterétől függően széles körben kerülnek alkalmazásra iparilag jelentős reakciók kivitelezésében. A homogén reakciók során alkalmazott katalizátorok (HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, triflourmetánszulfonsav) hátrányos tulajdonságairól már említést tettünk, ezen felül a savas karakterükből kifolyólag erősen korrozívak, mérgezőek is. A gyorsan fejlődő katalizátortervezés lehetővé teszi, hogy iparilag fontos elektrofil reakciókat heterogén körülmények között valósuljanak meg. Ez a kombináció nagyon előnyös, hiszen a heterogén

savkatalízis számos környezetvédelmi problémát megoldhat, bővíthetnek a technológiai lehetőségek (álló- és mozgóágyas reaktorok alkalmazási lehetősége), és a katalizátorok újrahasznosítása következtében a termékek előállítása gazdaságosabbá tehető.

A Szegedi Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszékén már régóta foglalkoznak elektrofil katalitikus reakciók tanulmányozásával. Ezen a tudományterületen számos homogén és heterogén katalitikus átalakulást vizsgáltak. Ezekbe a kutatásokba kapcsolódtam be, és disszertációm témája ennek megfelelően a különböző szerves kémiai szintézisekben széles körben alkalmazható heterogén elektrofil katalizátorok szintézise és vizsgálata volt.

Az irodalmi előzmények, valamint saját korábbi vizsgálatok alapján célul tűztük ki szulfonsavcsoportokkal módosított szilárd elektrofil katalizátorok előállítását és alkalmazását különböző szerves kémiai átalakulásokban. Előállítottunk és tanulmányoztunk szulfonsavcsoportokkal módosított mezopórusos szerkezetű MCM-41, HMS, SBA-15, illetve periódusos mezopórusos szilika (PMO) rendszereket.

Úgy véltük, szervesen illeszkednek ezekhez a vizsgálatokhoz a Nafion H<sup>®</sup> rendszerek is. A Nafion H<sup>®</sup> gyanta ismert alacsony fajlagos aktivitásának növelése céljából mechanokémiai őrléssel szintetizáltunk és vizsgáltunk fluoralkánszulfonsav tartalmú Nafion H<sup>®</sup>-szilika rendszereket és katalitikus tulajdonságaikat összehasonlítottuk a kereskedelmi forgalomban kapható SAC-13 Nafion H<sup>®</sup> szupersavas rendszerrel. Végül szintetizáltunk és tanulmányoztunk egy szintén szulfonsavcsoportot tartalmazó ionos folyadékot, melyet sikeresen amorf szilika szerkezetben zártunk és így szilárd savas rendszerré alakítottuk.

## II. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

Az MCM-41, HMS és SBA-15 szerkezetű katalizátorok szintézise során két eltérő módszert alkalmaztunk. A katalizátorok egy részét együttes kondenzációval (*co-condensation*) állítottuk elő, míg a másik részét utólagos módosítással (*grafting* technika) szintetizáltuk. Sikeresen megvalósítottuk a külső felületen fenilcsoportokkal blokkolt, különböző pórusméretű MCM-41 rendszerek szintézisét is alakszelektív átalakulások megvalósítása céljából. A fluoralkánszulfonsavas rendszerek szintézise során mechanokémiai őrlést alkalmaztunk, míg a szilikába zárt ionos folyadékokat szol–gél módszerrel állítottuk elő.

A katalizátorok vizsgálata során röntgendiffrakciót (XRD), az adszorpciós–deszorpciós izotermák elemzését (BET), diffúz infravörös (DRIFT), Raman és röntgenfotoelektron spektroszkópiát (XPS), <sup>29</sup>Si MAS NMR és <sup>13</sup>C CP-MAS NMR technikát alkalmaztunk. A katalizátorok szerves anyag tartalmát CHNS analízátorral, míg az aktív centrumok számát sav–bázis titrálással határoztuk meg. A mechanokémiai őrléssel készült fluoralkánszulfonsavas katalizátorokról pásztázó elektronmikroszkópos felvételek (SEM és EDX) is készültek.

A folyadékfázisú savkatalizált reakciókat atmoszférikus nyomáson gömblombikban, visszafolyós hűtő felhasználásával hajtottuk végre mágneses keverő segítségével. A reakcióelegyekből az 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 konverziós értékek ismételhetősége ±5 % volt. A termékek azonosítása során Hewlett Packard 5970 tömegszelektív detektorral ellátott Hewlett Packard 5890 gázkromatográfot, illetve számos esetben Bruker DRX 500 típusú NMR spektroszkópot használtunk, és a folyadékfázisú <sup>1</sup>H spektrumok alapján azonosítottuk a termék molekulákat.

### III. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

#### A. MEZOPÓRUSOS RENDSZEREK

1. Megállapítottuk, hogy az együttes kondenzációval, illetve utólagos módosítással szintetizált propánszulfonsav- illetve benzolszulfonsav-csoportokat tartalmazó MCM-41, HMS és SBA-15 szerkezetű katalizátorok bután-1-ol–ecetsav észteresítésnél és a benzol, illetve toluol benzil-alkohollal történő Friedel–Crafts-alkilezési reakciójában aktívak, és néhány kivételtől eltekintve az aktivitásokban megjelenő különbségek a katalizátorok savas centrumainak sűrűségével jól magyarázhatók.
2. Megállapítottuk, hogy a 2-fenilpropén dimerizációs reakciójában és a 2,6,6-trimetilciklohex-2-én-1,4-dion átrendeződéssel aromatiszálásában az erősebb savas karakterű, aromás szulfonsavcsoporttal funkcionizált katalizátorok bizonyulnak aktívabbnak.
3. Megállapítottuk, hogy a különböző mezopórusos szerkezetek (MCM-41, HMS és SBA-15) nem befolyásolják a katalitikus aktivitást és szelektivitást. Ugyanakkor nem jelenthetjük ki egyértelműen, hogy az együttes kondenzáció vagy az utólagos módosítás vezet-e aktívabb katalizátorokhoz. Úgy gondoljuk, hogy egy adott reakciónál több tényező együttes hatása dönti el, melyik szintézismódszerrel lehet aktívabb katalizátorokat előállítani.

#### B. ALAKSZELEKTÍV KATALIZÁTOROK

4. Szűk (~1,6 nm) pórusméretű MCM-41 szerkezetű katalizátort szintetizáltunk, melynek funkcionizálását utólagos módosítással valósítottunk meg, miután a csatornarendszer külső felületét fenilcsoportokkal blokkoltuk. A katalizátor eredeti hexagonális mezopórusos szerkezete a külső felületet blokkolása következtében csak kismértékben torzult.
5. A fenti katalizátor katalitikus reakciókban történő alkalmazásával bizonyítottuk, hogy a katalizátorok szerkezetének alkalmas és előre megtervezett módosítása – megfelelő molekulaméretű esetén – mezopórusos rendszereknél is lehetőséget nyújt alakszelektív átalakulások megvalósítására.

- A fenol–2-metilpropán-2-ol reakció eredményei is alátámasztják feltételezésünket, ebben az esetben a monoalkilezett termékek szelektivitásának (*orto/para* arány) változását figyeltük a szűk pórusméretek és a blokkolt külső felület alkalmazásával.
- A *mezo*-hidrobenzoin gyűrűnyitása során a nagyobb térigényű – a fenilcsoport vándorlásával járó – átalakulás lassabban megy végbe.
- Aromás metilketonok acetáلكépzése esetén inverz összefüggést találtunk a molekulaméret és átalakulási sebesség között, kompetíciós reakciókban pedig megfigyeltük, hogy a kisebb méretű molekula jelenléte csökkenti, sőt akár teljesen gátolhatja a nagyobb molekula átalakulását.

### C. PERIÓDUSOS MEZOPÓRUSOS RENDSZEREK

6. Először valósítottuk meg szulfonsavval módosított benzol-szilika periódusos mezopórusos rendszer (PMO) szintézisét oly módon, hogy klórszulfonsavval szulfonáltuk a falrendszerbe beépült benzolgyűrűket. A katalizátor szerkezete megegyezik az irodalomban leírt hasonló katalizátorok szerkezetével.
7. A funkcionalizált benzol-szilika katalizátorok aktívnak bizonyultak toluol és benzol Friedel–Crafts-alilezési reakciójában, és a korábbi megfigyelésekkel összhangban, az erősebb savas karakterű, benzolszulfonsav-csoporttal módosított PMO katalizátor bizonyult a legaktívabbnak.
8. Fenol–propán-2-ol gőzfázisú reakciója során a kevesebb propánszulfonsav-csoporttal módosított katalizátor rendelkezik a legnagyobb fajlagos aktivitással. A monoalkilezett termékek szempontjából ez a katalizátor a legszelektívebb is, ez azonban a szűkebb pórusmérettel magyarázható.
9. Mindhárom mezopórusos katalizátorunk (MCM-41, HMS és SBA-15) esetén igazoltuk azt a korábban csak MCM-41-re tett megállapítást, hogy a PMO rendszerek hidrotermális stabilitás nagyobb, így ezek alkalmasabbak gőzfázisú reakciók végrehajtására.
10. Funkcionalizált benzol-szilika rendszerek vizsgálatánál megállapítottuk, hogy

- a. Fries-átrendeződésben a legtöbb savas centrumot tartalmazó katalizátor bizonyul a legaktívabbnak és megnő a *para*-szubsztituált termék mennyisége is, melyhez valószínű hozzájárul a katalizátor szűkebb pórusmérete,
- b. a 2-fenilpropén dimerizációja és a 2,6,6-trimetilciklohex-2-én-1,4-dion átrendeződéses aromatiszációja során az erősebb savas karakterű, benzolszulfonsav-csoporttal funkcionizált katalizátor a legaktívabb, melynek következtében az erősebb savas körülményeket igénylő termék képződik főtermékként.

#### **D. NAFION-SZILIKA KATALIZÁTOROK**

11. Nafion H<sup>®</sup> és szilika mechanokémiai őrlésénél megállapítottuk, hogy az őrlési idő növelésével a katalizátorok fajlagos felülete folyamatosan csökken. Ennek oka, hogy az őrlés során a felületen ható lokális nagy energiájú körülmények elősegítik az egyre kisebb részecskék aggregálódását.
12. A mechanokémiai őrléssel készült Nafion H<sup>®</sup>-szilika katalizátorok Friedel–Crafts-alkilezési reakciója során megállapítottuk, hogy legnagyobb aktivitással a polisztirol malomban, 15 órás őrlés alkalmazásával, Fluka-típusú szilikagél felhasználásával készült katalizátor rendelkezett, vagyis az őrlési időnek optimuma van.
13. Ugyanez a katalizátor a legaktívabb a 2-fenilpropén dimerizációs reakciójában is, sőt aktivitása felülmúlja még a kereskedelmi fogalomban kapható, szol–gél módszerrel készült SAC-13 katalizátorét is.

#### **E. IONOS FOLYADÉKOK, SZILIKÁBA ZÁRT IONOS FOLYADÉK**

14. Sikeresen szintetizáltunk butánszulfonsav-csoportot tartalmazó, imidazólium-alapú ionos folyadékot, melyet szol–gél módszerrel sikeresen szilikába zártunk.
15. Az ionos folyadék Friedel–Crafts-alkilezési reakciókban és *orto*-Claisen átrendeződésben is rendkívül aktívak és újrahasznosíthatóak.
16. A szilikába zárt ionos folyadékok ugyancsak megfelelő aktivitásúak és újra-felhasználhatóak Friedel–Crafts-alkilezési reakcióban, illetve alkoholok tetrahidropiránil-éterre történő átalakításában.

## PUBLIKÁCIÓS JEGYZÉK

### Az értekezés anyagához kapcsolódó közlemények:

1. SiO<sub>2</sub>-supported dodecatungstophosphoric acid and Nafion-H prepared by ball-milling for catalytic application  
**B. Rác**, G. Mulas, A. Csongrádi, K. Lóki, Á. Molnár  
*Appl. Catal. A.*, **2005**, 282, 255
2. A comparative study of solid sulfonic acid catalysts based on various ordered mesoporous silica materials  
**B. Rác**, Á. Molnár, P. Forgó, M. Mohai, I. Bertóti  
*J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, 244, 46
3. Organic transformations over silica materials modified by covalently bonded surface functional groups  
Á. Molnár, **B. Rác**  
*Current Organic Chemistry* (nyomdában)
4. Sulfonic acid-functionalized phenylene-bridged periodic mesoporous organosilanes as catalyst materials  
**B. Rác**, P. Hegyes, P. Forgó, Á. Molnár  
*Appl. Catal. A*, **2006**, 299, 193
5. Shape selective application of sulfonic acid functionalized MCM-41 materials  
**B. Rác**, M. Nagy, I. Pálinkó, Á. Molnár  
*Appl. Catal. A.*, (közlésre benyújtva)

### Egyéb közlemények:

1. M. Pisarek, M. Janik-Czachor, P. Kedzierzawski, Á. Molnár, **B. Rác**, A Szummer  
Modification of catalytic Activity of Cu-Ti amorphous alloy ribbons by cathodic hydrogen charging  
*Polish J. Chem*, **2004**, 78, 1379
2. M. Pisarek, M. Janik-Czachor, A. Gebert, Á. Molnár, P. Kedzierzawski **B. Rác**  
Effect of cathodic hydrogen charging on catalytic activity of Cu-Hf amorphous alloys  
*Appl. Catal. A.*, **2004**, 267, 1
3. D. Méhn, Z. Kónya, J. Halász, J. B. Nagy, **B. Rác**, Á. Molnár and I. Kiricsi  
Flexibility of the MCM-41 structure: pore expansion and wall-thickening in MCM-41 derivatives  
*Appl. Catal. A.*, **2002**, 232, 67



Az értekezés anyagához kapcsolódó előadások, poszterek:

1. **Á. Molnár, B. Rác, V. Matits, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi**  
Characterization of acidic solids prepared by postsynthetic modification or immobilization  
*14<sup>th</sup> Int. Symposium on Reactivity of Solids*, Budapest, 2000  
Program and Abstracts, p. 161
2. **A. Papp, B. Rác, Á. Molnár**  
Organic transformations with functionalized solids  
*6<sup>th</sup> Pannonian Int. Symposium on Catalysis*, Obergurgl, Austria, 2002  
Book of Abstracts, P-44, p. 176.
3. **Rác Bulcsú, Csongrádi Anikó, Molnár Árpád**  
Mechanokémiai szintézissel készült SiO<sub>2</sub> hordozós heterofoszforvolfrámsav katalizátorok vizsgálata  
*Vegyészkonferencia*, Hajdúszoboszló, 2003  
Program és előadásösszefoglalók, P-91, 139. old.
4. **B. Rác, A. Csongrádi, Á. Molnár**  
The study of mechanochemically synthesized 12-tungstophosphoric acid catalysts  
*EUROPACAT VI*, Innsbruck, 2003  
Programme, A1.021.
5. **B. Rác, G. Mulas, A. Csongrádi, K. Lóki, Á. Molnár**  
Mechanochemical synthesis of heteropoly acid/silica and Nafion/silica composite materials and their use as catalysts in electrophilic transformations  
*7<sup>th</sup> International Symposium on New Methods of Reactivity Modification of Amorphous and Nanocrystalline Materials*, Warsaw, 2003  
Programme, P1, 28. old.
6. **B. Rác, M. Nagy, Á. Molnár**  
Synthesis and catalytic application of sulfonic acid functionalized MCM-41 with various pore sizes  
*7<sup>th</sup> Pannonian Int. Symposium on Catalysis*, Srní (Czech Republic), 2004  
Abstracts, p. 82.

Egyéb előadások, poszterek:

7. **M. Pisarek, M. Janik-Czachor, P. Kadzierzawski, A. Szummer, Á. Molnár, B. Rác, S.M. Filipek, P. Mack**  
Modification of catalytic activity of Cu-based amorphous alloys by hydrogen charging  
*7<sup>th</sup> International Symposium on New Methods of Reactivity Modification of Amorphous and Nanocrystalline Materials*, Warsaw, 2003  
Programme, 14. old.

8. M. Pisarek, M. Janik-Czachor, A. Gebert, A. Molnar, P. Kędzierzawski, **B. Rác**  
Effect of cathodic hydrogen charging on catalytic activity of Cu-Hf amorphous alloys  
*7<sup>th</sup> International Symposium on New Methods of Reactivity Modification of Amorphous and Nanocrystalline Materials*, Warsaw, 2003  
Programme, P5, 32. old.
9. M. Pisarek, M. Janik-Czachor, A. Gebert, Á. Molnár, P. Kadzierzawski, **B. Rác**  
Modification of catalytic activity of Cu-based amorphous alloys by cathodic hydrogen charging  
*17th School on Physics and Chemistry of Solids*, Bialowieza (Poland), 2005  
Program & Abstracts, p. L16
10. M. Janik-Czachor, M. Pisarek, A. Molnar, **B. Rac**  
Cathodic hydrogen charging as a tool to activate Cu-Ti amorphous alloy catalysts  
*208<sup>th</sup> ECS Meeting*, Los Angeles, 2005  
Meeting Program, 375, PS-73.
11. Á. Mastalír, **B. Rác**, Z. Király, Á. Molnár, I. Dékány  
In situ generation of Pd nanoparticles in MCM-41  
*3<sup>rd</sup> Zsigmondy Colloquim*, Berlin, Germany, 2006  
Book of Abstracts, Talk 21, p.37

## A FOLYÓIRATOK HATÁSTÉNYEZŐINEK [IMPACT FACTOR (i)] JEGYZÉKE

### A disszertáció alapját képező közlemények:

1. közlemény	$i = 2,378$
2. közlemény	$i = 2,316$
3. közlemény	$i = 2,775$
4. közlemény	$i = 2,378$
5. közlemény	$i = 2,378$

---

**$\Sigma i = 12,225$**

### Egyéb közlemények:

1. közlemény	$i = 0,640$
2. közlemény	$i = 2,378$
3. közlemény	$i = 1,915$

---

**$\Sigma i = 4,933$**

