

ELEKTROERÓZIÓS FÉMPORLASZTÁS ALKALMAZÁSA
GRIGNARD-VEGYÜLETEK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

DOKTORI DISSZERTÁCIÓ

SZAKÁL PÁL

okleveles vegyész

József Attila Tudományegyetem
Alkalmazott Kémiai Tanszék

Szeged, 1979



TARTALOMJEGYZÉK

	Oldal
BEVEZETÉS	1.
1. Fémek szerves kémiai reakcióban történő felhasználása Szerves vegyületek reakciói fémekkel	2.
2. Grignard-vegyületek	3.
2.1. Szerves halogenid és magnézium reakciójának ill. a Grignard-kötések kialakulásának mechanizmusa	4.
2.2. A Grignard-reagensek szerkezete	6.
2.3. A Grignard-vegyületek reakciói	8.
2.4. Grignard-vegyületek előállításának nehézségei	9.
2.5. Módszerek aktív magnézium előállítására Grignard-reagensek készítése céljából	9.
2.6. Grignard-vegyületek előállítása elektromos erózióval	12.
3. Az elektromos erózió elmélete	13.
3.1. Magnézium szemcsék előállítása elektromos erózióval	14.
3.1.1. Elektroeróziós úton előállított magnézium por kristályszerkezetének vizsgálata	16.
3.1.2. A kondenzátor kapacitásának hatása a magnézium por termelékenységére	16.



	Oldal
3.1.3. A magnézium por szemcseméret eloszlása . .	19
3.2. Az elektromos erózió hatása az oldószerre, illetve a reakciókomponensekre a fémpor termelésekor	20.
3.2.1. THF krakkolódása	20.
3.2.2. Elektroeróziós uton THF-ban előállított magnézium szemcsék vizsgálata	22.
3.2.3. Halogenidek fotokémiai bomlása szikraki- sülések hatására	23.
4. Magnézium por termelésére kialakított ké- szülékek, Grignard típusu vegyületek elő- állítása céljából	25.
4.1. Laboratóriumi kétszikrahelyes készülék . .	25.
4.2. Keverős eróziós készülék	27.
4.3. Dörzseróziós készülék	28.
5. Eljárások Grignard-reagensek előállítására elektroeróziós uton	31.
5.1. Grignard-reagens előállítása laboratóriumi kétszikrahelyes készülékben	31.
5.2. Grignard-reagens előállítása keverős eró- ziós készülékben	36.
6. Eredmények	37.
6.1. Grignard típusu vegyületek előállítása alkil -, aril - kloridokkal	37
6.1.1. Oktán előállítása	37.

6.1.2. A magnézium fémpor aktivitásának vizsgálata oktil-magnézium-klorid előállításakor	40
6.1.3. Toluol előállítása	41.
6.2. Grignard típusu vegyületek előállítása alkil - ill. aril bromidokból / karbinolok előállítása/	42
6.2.1. Dietil-metil-karbinol	42.
6.2.2. Dimetil-etil-karbinol	45.
6.2.3. Pentanol-2	48.
6.2.4. Etil-fenil-karbinol	50.
6.2.5. Triklór-metil-fenil-karbinol	52.
6.2.6. Difenil-metil-karbinol	55.
6.3. Az eredmények áttekintése	56.

ÖSSZEFOGLALÁS

IRODALOMJEGYZÉK

B E V E Z E T É S

Az ipar számos területén, így a vegyiparban is, széles körben alkalmaznak fémporokat vagy fémporok felhasználásával készült termékeket. A vegyiparban főleg mint reaktánsoknak van jelentősége a fémporoknak.

A gyógyszergyártás és egyéb szerves kémiai szintézisek fontos kiindulási anyagai az igen reakcióképes fémorganikus vegyületek. Mivel a fémorganikus vegyületek képződése heterogén fázisban megy végbe, a reakció végbemenetele szempontjából döntő jelentőségű a két fázis érintkezési felületének nagysága, így ezekben a reakciókban igen előnyös a finom szemcseméretű fémporok, mint reaktánsok alkalmazása.

A fémek aprítására, a fémporok előállítására ma már sok módszer ismeretes. Ezek közül az elektromos erózió alapuló fémdiszpergáló eljárások, mint új típusú módszerek, jó eredménnyel alkalmazhatók fémorganikus vegyületek előállítására, oly módon, hogy a fémporlasztást magában a reakcióelegyben végezzük.

Jelen dolgozatomban az elektromos eróziós magnéziumporlasztásnak a Grignard típusu vegyületek előállításában való alkalmazásával kívánok foglalkozni.

1. Fémek szerves kémiai reakcióban történő felhasználása

Szerves vegyületek reakciói fémekkel

A szerves kémia tárgykörében fontos és nagy fejezetet alkotnak a szerves vegyületek fémekkel alkotott vegyületei, a fémorganikus vegyületek, valamint a fémorganikus vegyületekből származtatott szerves vegyületek.

A következő összeállításban a fémorganikus vegyületek néhány fontosabb típusát ismertetem [1] :

$R-Mg-X$	Grignard-reagens
$X-Zn-CH_2-COO-R$	Reformatszkij-reagens
$R \cdot Na \cdot$	Wurtz-reakció
C_4H_9-Li	Butil-litium
Et_3Al	Trietil-aluminium
Et_4Pb	Ólom-tetraetil
Me_4Si	Tetrametil-szilán
Me_2SiCl_2	Diklór-dimetil-szilán
Me_2Zn	Dimetil-cink

A fémorganikus vegyületek kutatása igen széleskörű. Ipari jelentőségük is viszonylag nagy, különösen a gyógyszeriparban.

A fémorganikus vegyületek többnyire igen reakcióképesek. Reakcióképességük annál nagyobb, minél polárosabb a szén-fém kötés, illetve amennyiben

ionos szerkezetű vegyületekről van szó - minél kevésbé stabilis a szerves anion.

Oldószereik olyan szénhidrogének, éterek és nem feszült gyűrűt tartalmazó gyűrűs éterek /pl. a tetrahydro-furán/ lehetnek, melyek indifferensek a fémorganikus vegyületekkel szemben. Az éterek szobahőmérsékleten a nagyon reakcióképes fémorganikus vegyületekkel mint alkilező szerekkel reagálhatnak, a nemkívánatos reakció alacsony hőmérsékleten azonban visszaszorítható. Az is problémát okozhat, hogy egyes szénhidrogének és a fémorganikus vegyületek között cserebomlási reakciók / $RM + R'H = RH + R'M$ M=fém / lehetnek végbe.

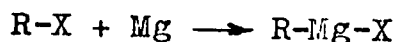
A fémorganikus vegyületek többsége gyulékony, robbanékony ill. mérgező, így kezelésük megfelelő körülményt igényel [1, 2] .

2. GRIGNARD-VEGYÜLETEK

A Grignard-vegyületek nemcsak az alap kutatásnak /pl. új vegyületek szintézisének/ egyik legfontosabb ágensei, hanem a vegyiparnak is nélkülözhetetlen alapanyagai.

A Grignard-vegyületek szerves magnézium vegyületek. A legfontosabb előállítási módszerük az alkil- vagy aril-halogenideknek /RX/ fém-magnéziummal tör-

ténő reagáltatásán alapul, melyet a következőképpen írhatunk le:



A reakció általában vízmentes dietil-éterben megy végbe, de más nukleofil oldószerek, pl. a nagyobb molekulájú éterek /dibutil-éter, anizol, tetrahidrofurán/ is alkalmasak erre a célra. A keletkező, igen reakcióképes és sokoldalúan felhasználható szerves magnézium-vegyületeket felfedezőjükről: Grignard francia kémikusról nevezzük Grignard-vegyületeknek [1] :

2.1. Szerves halogenid és magnézium reakciójának
ill. a Grignard-kötések kialakulásának
mechanizmusa [3]

Az $RX + Mg$ reakciójával kialakuló Mg-organikus kötések Lewis bázisok jelenlétében már lényegesen alacsonyabb hőmérsékleten is elégséges sebességgel alakulnak ki. A zavaró mellékreakciók, pl. a Wurtz-Fitting jellegű reakciók, nagymértékben visszaszorulnak, mivel a képződés aktiválási energiája a Lewis bázisok hatására csökken, és a létrejövő kötések stabilisak lesznek [4] . A Lewis bázisok és a Grignard-reagens közti kölcsönhatást az éteres oldat IR spektrumából bizonyították. A reakció tanulmányozásakor kimutatták, hogy a fellépő mellékreakciók

- eltekintve a HX lehasadásától - a Magnézium-szén kötések gyökös bomlásán alapulnak [3].

A bomlás első lépéseként szerves halogenidek kapcsolódnak a magnézium-szén kötésre [5].

A magnézium-szén kötés képződését részletesen úgy lehet elképzelni, hogy a halogenid molekulák a fém felületi oxidrétegen keresztül a fémrácshoz diffundálnak, és azokon a rácshelyeken, ahol a felületi potenciál a legnagyobb, megkötődnek, majd a magnézium-szén kötés létrejötte után megindul a termék kifelé irányuló diffúziója. Így megy végbe a magnézium atomok "kioldása".

Vastag oxidréteg esetén a termék diffúziója az egész folyamat sebességének meghatározó lépése lehet.

A fémfelületről eldiffundáló magnézium - organikus vegyület reakcióba léphet a felület felé diffundáló halogenid vagy éter molekulákkal is. Az éter molekulákkal történő ütközések során kialakuló komplex feltételezhetően további támadások ellen védett. A nem védett $R - Mg - X$ molekula és a halogenid molekula ütközésekor - valószínűleg egy ennek megfelelő komplex vegyületen keresztül - Wurtz szerinti dimerek keletkezhetnek. Bizonyított, hogy a dimerek képződésénél nem lehet jelen éter molekula [6].

Ha Mg - gőzt és RX -et cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén / 77 K/ kondenzáltatnak, akkor a magnézium atomok a

halogenidekkel mélyen színezett töltés-átviteli komplexeket / charge - transfer - komplex / képeznek, melyek ezen a hőmérsékleten stabilisak. Magasabb hőmérsékleten a magnézium atomok elvonják az RX-ből az X-et; szénhidrogén gyökök hatására szintelen magnézium - szén kötés jön létre. Tömbi magnézium fémnel mindeztideig nem sikerült töltés-átviteli-komplexet létrehozni [3].

A fémfelület tisztítását halogénnel is végezhetjük. Ekkor a szabad halogén /pl. jód / megkötődik a felületen, miután vagy $Mg/II/$ - vagy $Mg/I/$ - jodid szakad le. Ilyen módon eltávolítható az oxidréteg, miközben a halogén azzal reagál.

A reakciómechanizmus értelmében tehát a következő tényezőktől függ a magnézium - szén kötés képződése:

1. A halogenid és az éterek diffúziósebességének a viszonya
2. Az éterek elektronleadási hajlama /bázicitása/ a halogénnel szemben.
3. A reakciótermékek oldhatósága, diffúziója a fém felületéről.

2.2. A Grignard - reagensok szerkezete

A Grignard - reagensok szerkezete igen bonyolult. A bennük levő magnéziumorganikus vegyületeket $R - Mg - X$ szerkezetűeknek szokták tekinteni, ez azonban csak durva közelítés. A valóságban a szerves - magnézium-

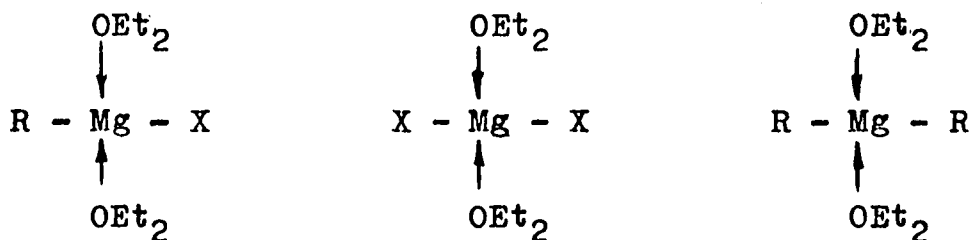


halogenid a Grignard-reagensben egyensúlyban áll diszproporcionált termékeivel:

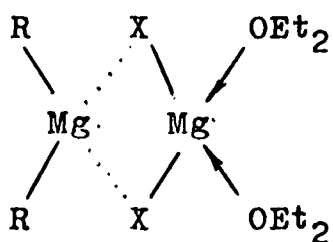


Ezek a "monomer" molekulák egymással asszociátumot képeznek, és az éter molekulával még koordinatív kapcsolatba is lépnek /a Grignard-reagens Mg-atomja koordinative telítetlen/ [2,3,7].

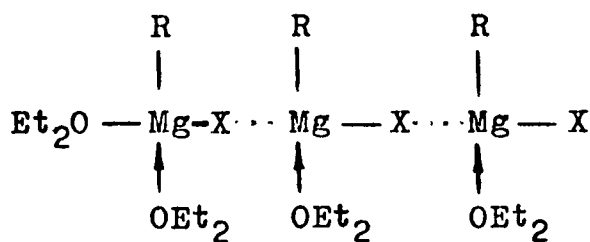
A Grignard-reagensben többek közt a következő típusú szpecieszek jelenlétével számolhatunk:



szolvatált monomerek



vegyes szolvatált dimer



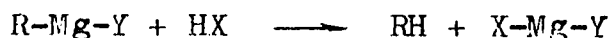
szolvatált trimer

A különböző monomerek és az oligomer asszociátumok egymással egyensúlyban állnak. A Grignard-vegyületek reakcióikban általában karbanion forrásként, nukleofil reagensként viselkednek. Mivel a szén-magnézium kötés erősen polarizált, a kötőelektronpár erősen el van tolva a szénatom irányába [1], amit a

$\text{C} \leftarrow \text{Mg}$ vagy a $\overset{\curvearrowright}{\text{C}} - \overset{\curvearrowright}{\text{Mg}}$ szimbólummal jelölhetünk.

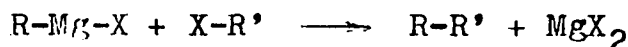
2.3. A Grignard-vegyületek reakciói

- 1/ Aktiv hidrogént tartalmazó vegyületekkel /vizzel,
alkoholokkal, karbonsavakkal stb./ a Grignard-vegyü-
letek szénhidrogén képződés közben reagálnak.



Ezt a reakciót aktiv hidrogén mennyiségi meghatározá-
sára is fel lehet használni /Zerevitinov-reakció/ [2] .

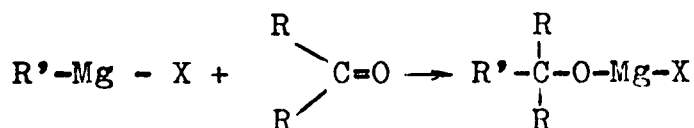
- 2/ Az alkil-halogenidek Grignard-vegyületekkel a Wurtz-
szintézissel rokon reakcióban szénhidrogéneket ad-
nak [2] .



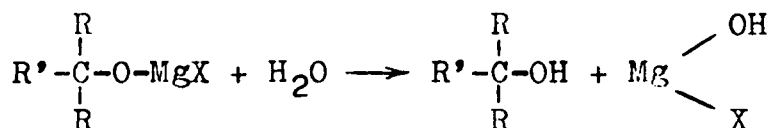
- 3/ A Grignard-vegyületek olyan fém-halogenidekkel, me-
lyek pozitívabbak a magnéziumnál, úgy reagálnak,
hogy a halogén kicserélődik alkilcsoportra pl.:



- 4/ A Grignard-vegyületek és karbonil vegyületek reakciói
során a Grignard-vegyületek mint nukleofil reagensek
az elektrofil karbonil csoportra addicionálódnak:



A keletkező magnézium-alkoholátot végül vizzel,
hidrolitikusan elbontjuk.



A reakciók gyűrűs komplex vegyület képződése útján
játszódnak le [7] .

2.4. Grignard-vegyületek előállításának nehézségei

A Grignard-reakciót víz, alkohol, peroxid stb. jelenléte erősen gátolja. Ezért vigyázni kell arra, hogy az oldószernek használt éter ne csak vízmentes, peroxidmentes, hanem alkoholmentes is legyen. Ezen kívül még oxigénre is nagyon érzékeny a reakció [7,8] .

Egyes esetekben az átalakulás csak nagyon nehezen indul meg. Ilyenkor az oldathoz katalizátorként néhány csepp brómot, vagy tetraklór-metánt adunk. Ajánlatos a magnézium jódos kezelése is /a száraz magnézium forgácsok rövid hevítése láng felett néhány szemcse jóddal/, vagy kis mennyiségű vízmentes magnézium-bromid hozzáadása [7] .

Mivel a Grignard-vegyületek még oxigénre is nagyon érzékenyek, egyes esetekben inert gáz atmoszférában kell dolgozni. Munkám során mindezeket a nehézségeket, illetve káros hatásokat igyekeztem kiküszöbölni, vagy legalábbis csökkenteni.

2.5. Módszerek aktív magnézium előállítására Grignard-reagensek készítése céljából

A Grignard-reagensek képződése néhány esetben nagyon lassu. A reakciót a következő módon gyorsíthatjuk:

- 1/ a hőmérséklet emelésével;
- 2/ erős koordinációra hajlamos oldószer használatával
[8,9,10] ;

3/ a magnézium aktiválásával [11,12,13] .

Legujabban Ashby kombinálta e három technikát, és így állított elő alkil-magnézium-fluoridot [14] .

A felsorolt lehetőségek közül a kémiai reakció gyorsítása érdekében talán legelőnyösebb az aktivált fém használata, mivel enyhébb körülmények közt jobb eredménnyel megy a Grignard-reagens előállítása.

A fém magnézium aktiválása történhet:

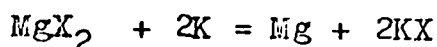
- a fém részecske nagyságának csökkentésével[13],

vagy

- alkalmas kémiai reakció által.

A Gilman katalizis szerint a magnézium aktiválása jódd hozzáadásával történik. A fém felületének az aktiválását kis mennyiségű metil-bromid, etil-bromid vagy etilén-bromid hozzáadásával is végezhetjük [3] .

Néhány esetben bizonyos átmeneti fém haloid bizonyult hasznos katalizátornak [12] . Néhány kutató részletesen vizsgálta az aktivált magnézium előállítását: fémsójának redukciója útján. E célra vizmentes $MgCl_2$ -ot redukáltak K vagy Na-olvadékkal, megfelelő oldószerben végzett refluxáltatás révén argon atmoszférában. A néhány perc alatt kiváló termék rendkívül aktiv, fekete magnézium por volt pl:



Az exoterm reakcióban keletkező 0,1 μ m-nál kisebb méretű Mg-por igen nagy felületű, és a vizsgálatok szerint polikristályos. Ezen kívül természetesen alkáli fémsó is keletkezik a redukció alatt.

A MgCl_2 feleslege rendszerint problémát jelent az elreagálatlan fémmel együtt. A reaktivitás optimumát 1-5 %-os MgCl_2 feleslegnél érték el. A kapott Mg-por aktivitása állás közben csökkent. Azokat a Mg sókat, amelyek rosszul oldódnak az oldószerben, nem lehet jól redukálni, pl. MgF_2 és MgSO_4 . A kísérleti eredmények alapján megállapították, hogy ha redukció előtt KJ-ot vagy NaJ-ot adtak a reakcióelegybe, akkor aktívabb fémport kaptak. Ilyen vizsgálatokat részletesen p-Cl-toluol Mg-mal történő reakciójánál hajtottak végre. A felhasználható sók teljesebb listáját Rieke és Bales próbálta felállítani [15].

Fémpárologtatás

Ismeretes, hogy a fémgőzölögtető technikával néhány olyan fémorganikus és szervetlen anyagot is sikerült előállítani, amely eddig ismeretlen, vagy nehezen előállítható volt [16]. E területen végzett kiemelkedő vizsgálatokat Timms [17]. Az ivfénnyel, lézerrel stb. elpárologtatott fémet kondenzáltatják, majd a kívánt halogeniddel reagáltatják.

E módszerrel ugyan nagy reaktivitású fémet állíthatunk elő, de közel sem érhetünk el vele olyan eredményt /termelést, teljesítményt/, mint a fémsó redukciójával kapott fémmel.

2.6. Grignard-vegyületek előállítása elektromos erózióval

Az Alkalmazott Kémiai Tanszéken kifejlesztett elektroeróziós eljárással -egy új eljáróstechnikával- is előnyösen állíthatunk elő Grignard-reagenst. Elektroeróziós eljárással az éter és a szerves halogén vegyület elegyébe 0,1-200 μm -es magnézium szemcséket vihetünk be [18]. Ezek a nagy aktivitással rendelkező szemcsék igen gyorsan elreagálnak.

A Grignard-vegyületek eróziós úton történő előállításának előnyei:

- 1/ A reakcióelegyben levő szennyező anyagok /viz, oxigén, peroxid stb./ a folyamatos fémportermelés közben a nagy aktivitású magnézium porral reakcióba lépnek. A szennyező anyagok így módon történő eltávolítása után a folyamatosan leváló fémpor szemcsék a reakciókomponensekkel könnyen reakcióba léphetnek.
- 2/ A reakcióidő lerövidül /a nagy aktivitású, nagy felületű fémpor hatására/.
- 3/ A folyamatosan történő fémportermelés lehetővé teszi az átalakulási sebesség szabályozását, mert a fémfelület nagyságrenddel nagyobb, mint a Grignard-reakció hagyományos végrehajtásánál, és a fém felületén nincs oxidréteg, így elmarad a diffúziós gátlás. Az automatizálás és a folyamatos termelés biztosítható e módszerrel.
- 4/ A tűz- és robbanásveszély csökkenthető a reakció könnyű irányításával.

Hátránya:

Ha közvetlenül a reakció elegyében végezzük a fémpor-kiválasztást, akkor az ivkисülésnek a magas hőmérséklete az anyagok /oldószer és reakciókomponensek/ krakkolását is létrehozza.

3. Az elektromos erózió elmélete

Az elektromos erózió során létrejövő kisülés úgy képzelhető el, hogy a negatív elektródból /alaguteffektus következtében/ elektronok lépnek ki, melyek az erőterben felgyorsulva az anyag /és esetleg az elektródokat körülvevő folyékony közeg/ molekuláit, illetve atomjait ionizálják. A keletkezett ionokat a térerő felgyorsítja, ami újabb ionizációt - ionlavinát - indít el az anód /vagy mindkét/ elektród felé. Az ionlavinát felfogó polikristályos elektródfelületek az ütközés és az ezzel járó hőhatás következtében elroncsolódnak, illetve a fém egy része megolvad. Az elektródtól leváló nagy hőmérsékletű fém-csepp forrásba jön és elgőzölög. A gőz lehűlésével előáll a fémpor [19] .

A két elektród közti kisülés folyamán lejátszódó elemi fizikai folyamatokat nehéz meghatározni. A kisülés során az elektronok kinetikus energiája és a felszabaduló hő hatásai a leglényegesebbek. Az ezzel kapcsolatos vizsgálatokat Penning végezte el [20] .

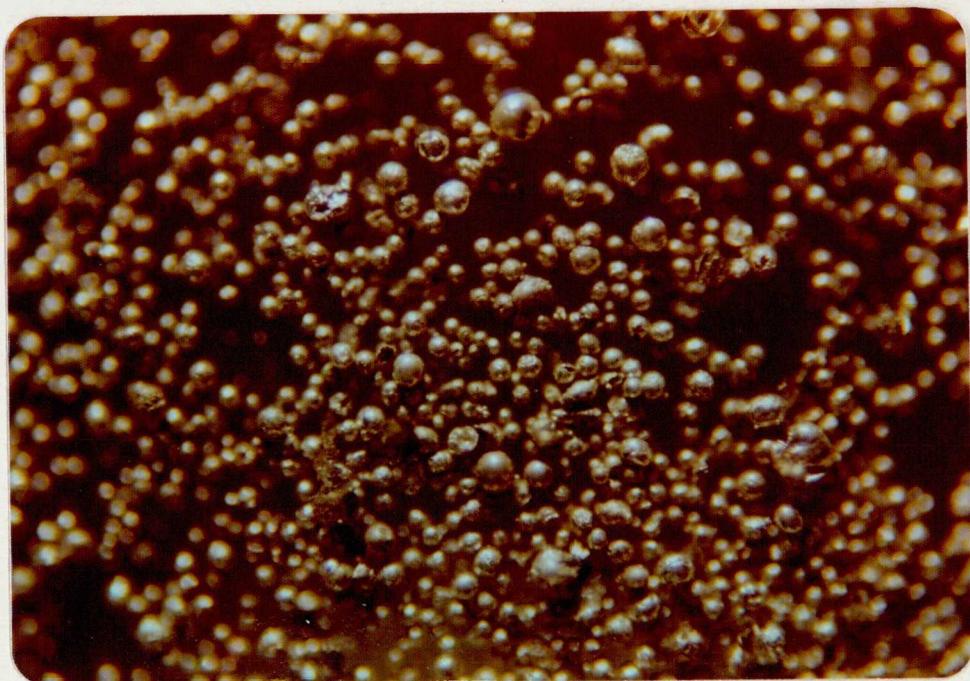
Az elektromos eróziós uton előállított fémpor szemcse nagyságát, időegység alatt termelt mennyiségét meghatározó tényezők az elektromos kisülés folyamán keletkező energiaimpulzus paraméterei és a fém fizikai tulajdonságai. A kérdés részletesebb kifejtése több helyen megtalálható [21,27] .

3.1. Magnézium szemcsék előállítása elektromos erózióval

Az előzőek alapján látszik, hogy elektromos erózióval a fém magnézium tömbből finom szemcsés fémpor készíthető, melynek nagy a fajlagos felülete, és így kiválóan alkalmas magnéziumorganikus vegyületek előállítására. Az eróziós uton előállított fémpor szemcsék mérete 0,1-200 μm között változhat /az alkalmazott kondenzátor kapacitásától és a feszültségtől függően / [21] .

A kb. 1 μm -nál nagyobb szemcsék fénymikroszkópos felvételén látható, hogy a szemcsék gömb alakúak, és színük a fém magnézium színével azonos / 1. ábra /.

A kb. 1 μm alatti /0,02-0,5 μm / magnézium szemcsék fekete színűek, ami valószínűleg a felületükön megkötött széntartalommal magyarázható. A gömb alakú szemcsék egymáshoz tapadva hosszú láncot alkotnak, ahogy ezt a 2. ábra szemlélteti [22] .



1. ábra

Magnézium fénymikroszkópos felvétele,
a folyadékközeg: THF; $C = 50 \mu F$



2. ábra

Magnézium elektromikroszkópos felvétele,
a folyadékközeg: THF; $C = 50 \mu F$

3.1.1. Elektroeróziós uton előállított magnézium por kristályszerkezetének vizsgálata

A magnézium hatszöges /hexagonális/ rendszerben kristályosodik. Az atomok a legszorosabb illeszkedésben helyezkednek el; egy részecskének 12 szomszédja van azonos távolságban [23]. A rácshállandó: $2,453 \text{ \AA}$.

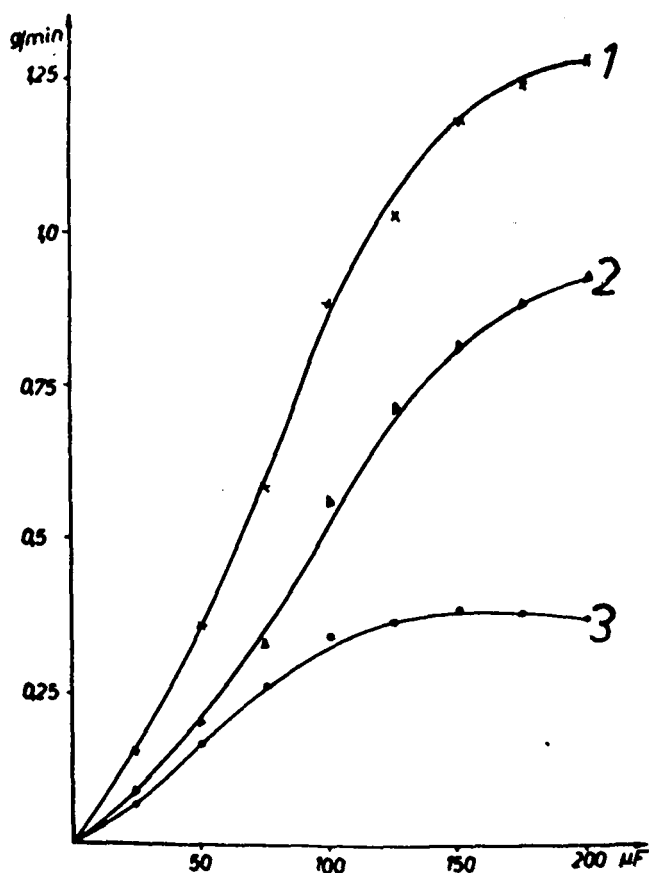
Az elektroeróziós uton THF-ban /tetrahidro-furán/ leválasztott szemcsékről röntgen-diffrakciós vizsgálat alapján megállapítható, hogy az $1, \mu\text{m}$ feletti szemcsék kristályszerkezete szabályos magnézium-fém szerkezet. /Szén nem volt kimutatható a diffratogramok alapján/.

Az $1, \mu\text{m}$ alatti magnézium szemcséket tartalmazó porok diffraktogramjai nem értékelhetők /"röntgenamorf szerkezet"/, a spektrumokon a szénrácsra jellemző reflexió viszont jól észlelhető.

3.1.2. A kondenzátor kapacitásának hatása a magnézium por termelékenységére

A 3. ábrán bemutatom az $1, \mu\text{m}$ alatti, feletti, valamint az összes termelt fém por mennyiségének változását az alkalmazott kondenzátor kapacitásának függvényében. Az $1, \mu\text{m}$ alatti / $0,02-0,5, \mu\text{m}$ / mérettartományú polikristályos fém por mennyisége a kondenzátorkapacitás növelé-

sével nő, az $1\text{ }\mu\text{m}$ feletti mérettartományu fémpor mennyiségéhez viszonyítva. E polikristályok keletkezéséről feltételezhetjük, hogy az impulzus energiája olyan nagy, hogy képes a fém egy részét elgőzöltetni.



3. ábra

Magnézium por termelékenysége a kondenzátor kapacitásának függvényében

1. összes fémpor; 2. $1\text{ }\mu\text{m}$ alatti fémpor;
3. $1\text{ }\mu\text{m}$ feletti fémpor; / $U = 220\text{ V}$ /.

A szikrakisüléskor felszabaduló hő az elektromos impulzus energiájával, tehát a kondenzátor kapacitásával nem arányosan nő.

Az erre vonatkozó elméleti ismeretek és gyakorlati tapasztalatok szerint a szikrakisülés a másodperc tört része alatt jön létre, így a fémfelület felé haladó ionok a kondenzátor kapacitásától függetlenül, mindig közel azonos felületnagyságon csapódnak be. Az itt felszabaduló hő /energia/ - a kisülés rövid ideje miatt - vezetéssel, vagy az esetleg fellépő sugárzással csak kis mértékben terjed, és jobbra a fém megolvasztása mellett a fém elpárologtatására is fordítható. / Az elektród fém felületén keletkező szikrakráterek vizsgálata is erre enged következtetni, miszerint a kondenzátor kapacitásának növelésével a kráter átmérője alig észrevehetően, a mélysége viszont már mérhetően növekedik/. Ezek a fémgőzök a vezetőcsatornát körülvevő gázburokba kerülve /melynek hőmérséklete lényegesen magasabb, mint a folyadéké/ lehűléskor valószínűleg "tultelített" oldatot képeznek, melyből a fém kikristályosodik.

3.1.3. A magnézium por szemcseméret eloszlása

Kétszikrahelyes készülékben THF közeg alkalmazásával készítettem magnézium port. A különböző kondenzátorkapacitásnál előállított magnézium por súly szerinti eloszlását szita-analízis alapján készítettem el. Az eredményeket az I. táblázat tartalmazza.

I. Táblázat

A magnézium por súlyszázalékos eloszlása

Szemcse- méret / μm /	Súlyszázalék / % /			
	A kondenzátor kapacitása / μF /			
	25	50	75	100
1-20	6,3	4,0	3,8	1,4
20-40	28,2	28,5	20,5	16,6
40-50	4,2	1,9	2,7	3,4
50-60	29,2	22,6	23,7	23,4
60-80	6,2	6,6	9,3	10,1
80-100	15,4	17,2	18,5	19,3
100-140	5,6	9,2	13,5	15,8
140-180	0,2	0,2	0,3	0,5
180-250	2,9	5,8	7,2	8,1
250	1,4	3,9	0,4	1,4

Az I. táblázat adatai alapján megállapítható, hogy a kondenzátor kapacitásának növelésével a kisebb méretosztályba tartozó fémpor mennyisége csökken.

3.2. Az elektromos erózió hatása az oldószerre, illetve a reakciókomponensekre a fémpor termelésekor

Az elektroeróziós uton történő fémpor gyártás során a szikrakisülés folytán lokálisan nagy energia szabadul fel. Ha ennek hatását vizsgáljuk, elsődlegesen a hő- és fényenergiával, valamint az ionizációval kell számolnunk, melyek az oldószer és a kiindulási halogenid bomlását, krakkolását eredményezik. A szikrakisülés során azonban nemcsak az elegy, hanem közvetve maga a fémpor is károsodhat. A keletkező krakktermék mennyisége, milyensége nagymértékben függ az energia impulzus nagyságától és alakjától /a kondenzátor kapacitásától, a feszültségtől/, az elroncsolandó fém sajátosságaitól, valamint a forgácsolása során alkalmazott anyagok /oldószer, halogenid / fizikai és kémiai tulajdonságaitól.

Érdekes, hogy ha a fémpor termelést THF és halogenid elegyében végezzük, akkor az anyagok károsodása mellett olyan melléktermékek is keletkezhetnek, melyek néhány esetben a Grignard-vegyületek képződését is elősegíthetik.

3.2.1. THF krakkolódása

A Grignard-reagens előállításához oldószerként általában THF-t használtam fel. Meg kellett tehát vizsgálnom, hogy a THF-ban történő magnézium gyártás közben mennyire károsodik a THF.

A vizsgálatokat NMR spektroszkópia felhasználásával és elemi analizissel végeztem /Az elemi analízis Körbl-féle mikro-módszerrel történt/. A THF NMR spektruma a szikraforgácsolás előtt és után is azonos volt, nem volt kimutathatóan észlelhető semmilyen melléktermék jelenléte sem, annak ellenére, hogy a THF krakkolódása során nagy mennyiségben keletkezett szén.

Az erre vonatkozó kísérleti eredményeket a II. táblázat tartalmazza.

II. Táblázat

A kondenzátor kapacitásának hatása a krakkszén mennyiségére tetrahidro-furánban végrehajtott elektroeróziós magnézium por gyártás során

Kondenzátor- kapacitás / μF /	^x a krakkszén mennyisége / % /
25	0,40
50	0,60
75	0,70
100	0,65
125	0,60

^x a krakkszén mennyiségét a kiválasztott magnézium súlyához viszonyítottam.

3.2.2. Elektroeróziós úton THF-ban előállított magnézium szemcsék vizsgálata

A folyadékfázisban keletkező magas hőmérsékletű fémszemcsék az anyagok teljes vagy részleges krakkolódását okozzák. A keletkező nagy felületű, aktivitású fémpor szemcsék ezen anyagokkal fizikai vagy kémiai kötést létesíthetnek. Az eróziós úton előállított magnézium szemcsék szennyezettségét elemi analizissel és tömegspektrográffal vizsgáltam.

Szén- és hidrogén-analízis:

Ezen vizsgálati módszerrel megállapítható, hogy csak az $1\text{ }\mu\text{m}$ alatti /"plazma"/ szemcsék tartományában volt kimutatható a szén jelenléte. Ennek mennyisége változó a kondenzátor kapacitásától függően /II.táblázat/. A szén mellett nagy mennyiségű hidrogén /0,04-0,08 %/ is kimutatható volt.

Tömegspektrográfias értékelés:

A vákuumban szárított $1\text{ }\mu\text{m}$ alatti fémpor szemcséket vízzel reagáltattam, majd a felszabaduló gázt analizáltam. A gázelegy térfogatszázalékos összetétele a következő volt:

komponens:	N_2	O_2	CO_2	C_2H_2
trf. % :	58,2	5,8	0,2	kimutatható

Nyomokban jelentkeztek még olyan termékek is, melyeket meghatározni nem tudtam /A nitrogén valószínűleg a fém magnéziumból származhat/.

Az analízis alapján megállapítható, hogy a THF-ban végrehajtott elektromos eróziós fémper előállítás során szén, hidrogén, oxigén és esetleg kisebb szenatomu, gáz halmazállapotú anyagok keletkeznek.

3.2.3. Halogenidek fotokémiai bomlása szikrakisülések hatására

A szikraforgácsolás során felszabaduló energiának egy részefényenergia alakjában jelentkezik. A szikrakisülések gazdagok ultraibolya sugarakban, ezért ha halogenid tartalmu elegyben végezzük a fémper termelést, akkor a szikrakisülés folyamán ennek az anyagnak a reakcióival is számolnunk kell.

A halogenidek fotokémiája [24].

A halogenidek fotokémiai bomlása során primer folyamatként a foton hatására az alábbi folyamat játszódik le:



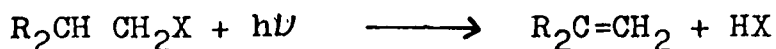
Az $R^{\bullet}$ "forrógyök" gerjesztett állapotú, és reaktívabb, mint a közönséges gyök. Az $R^{\bullet}$ "forrógyök" nagy reaktivitása folytán absztrahálhat más atomokat is a rendszerből /Talán ezzel is magyarázható, hogy a Grignard-reagens előállítása során néha aromás származékok is keletkeznek/.



Az energia transzfer folyamatában a halogén vesz részt.

A primer folyamatokat még további szekunder folyamatok is követik. Hacabian és Iredale azt találta, hogy a halogének közül a J_2 -képződés kvantumhatásfoka a folyadék fázisu fotolízis során 0,5-0,05 között változik az oxigéntartalomtól függően.

Hosszabb szénláncu halogenid esetén a következő folyamat is végbemehet:



Trush a HX képződését rövidebb szénlánc esetén is észlelte, így etil-bromid, etil-jodid, n-propil-jodid és i-propil-jodid esetén is. A 2. folyamat alacsonyabb hullámhossznál kerül előtérbe.

A feltüntetett általános elvekhez hasonlóan történik az aril-halogenidek bomlása.

Elektroeróziós eljárás során a szikrakisülés hatására felszabaduló halogén előnyösen hathat a Grignard-reagens, valamint a céltermék kialakulására is / MgX , $Mg X_2$ képződés /.

4. Magnézium por termelésére kialakított készülékek, Grignard típusu vegyületek előállítása céljából

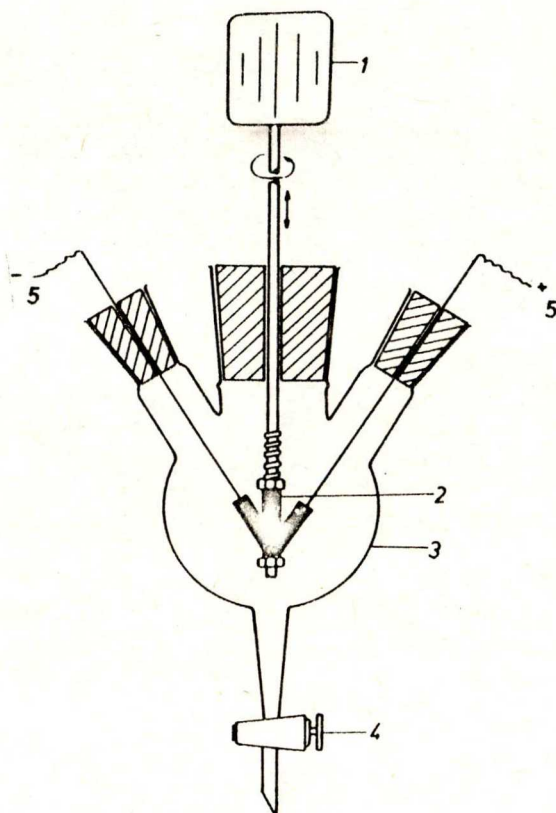
Grignard-vegyületek előállítására elektroeróziós uton kiválasztott magnézium por is használható. A fémpor előállítására olyan készülékeket alakítottam ki, amelyek lehetővé teszik, hogy a kiválasztott magnézium szemcséket akár közvetlenül, vagy akár külön készülékben is reagáltathassuk a reakció-komponensekkel. A készülékkel szemben támasztott gyakorlati követelmény az volt, hogy az gyorsan és könnyen kezelhető, valamint kis mennyiségű anyag felhasználásával is működtethető legyen.

Ezen követelmények figyelembevételével három különböző típusu készüléket alakítottam ki, illetve használtam fel munkám során:

1. kétszikrahelyes készülék
2. keverős eróziós készülék
3. dörzseróziós készülék

4.1. Laboratóriumi kétszikrahelyes készülék

Ez a berendezés könnyen kivitelezhető, egyszerűen kezelhető és kevés anyaggal is működtethető, így méréseim során főleg ebben a készülékben végeztem a Grignard típusu vegyületek előállítását. A készülék rajza a 4. ábrán látható



4. ábra

Laboratóriumi kétszikrahelyes készülék

Egy keverőmotorra /1/ olyan üvegtengelyt szereltem fel, amely menetes kiképzésű orsóban /2/ végződik. A menet lehetővé tette a fémtömbök /henger alakú elektródok/ gyors rögzítését. A készülék egy ötnyakú lombik /3/, melynek alján egy leeresztő szelep /4/ található. A fémelektródok a lombik két szemközti nyakán nyulnak be /5/, és a forgó fémhengerhez csatlakoznak. Fémorganikus vegyületek előállítása során a fennmaradó két csiszolatos csonc közül az egyiket csepegtető tölcserrel, a másikat

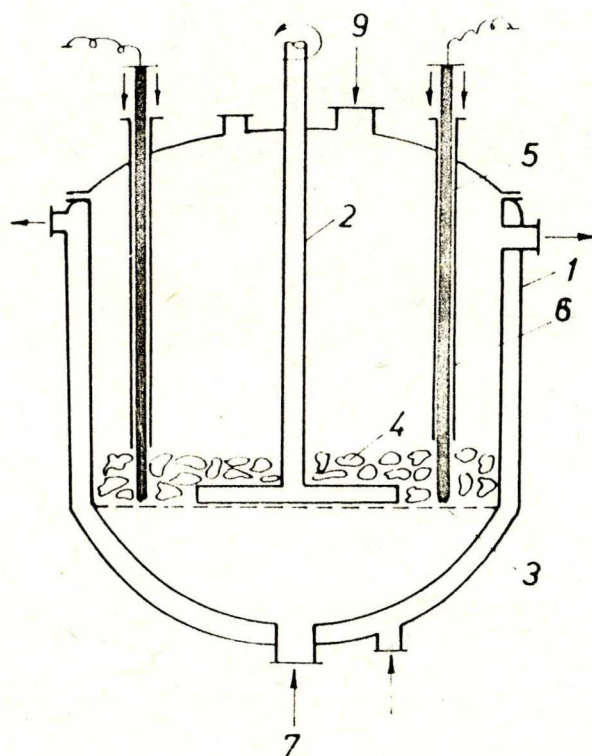
CaCl_2 -os csővel ellátott visszafolyós hűtővel láttam el. A kísérletekhez használt komplett kétszikrahelyes készülék összeállítási rajza a 7. ábrán látható.

4.2. Keverős eróziós készülék

Ezen készülék bonyolultabb konstrukciója miatt viszonylag nehezebben kivitelezhető és kezelhető. Termelékenysége kicsi. Előnye, hogy magnézium forgácsot, hulladékot is használhatunk magnézium por termelésére. Ebben a készülékben viszont kisebb szemcséjű magnézium por állítható elő.

Az 5. ábrán látható készülékben végeztem a fémportermelést. A kettősfalu készülék /1/ üvegből készült, melybe műanyag keverőt /2/ helyeztem. /A keverő helyett alkalmazhatunk olyan megoldást is, hogy a szitalemezt /3/ valamilyen módon rezgésbe hozzuk/. A keveréssel, vagy egyéb módon mozgásba hozott magnézium granulátumok /4/ zárják a magnézium elektródok /5/ közt kialakuló áramkört, melynek következtében a kondenzátorok periódikus feltöltődése és kisülése révén létrejönnek azok az impulzusok, melyek a granulátum és az elektródok erózióját okozzák, aminek eredményeként apró magnézium szemcsék válnak le. A henger alakú elektródokat /5/ szigetelt csőben /6/ helyeztem el, továbbításukat saját szlyuk, vagy alkalmasan választott rugó biztosította. Folyamatos működés esetén a reakciókomponensek beveze-

tése alul a /7/ csonkon történik, míg a termék elvezetésére a /8/ csomk szolgál. A granulátumok adagolását a /9/ csomkon végeztm.



5. ábra

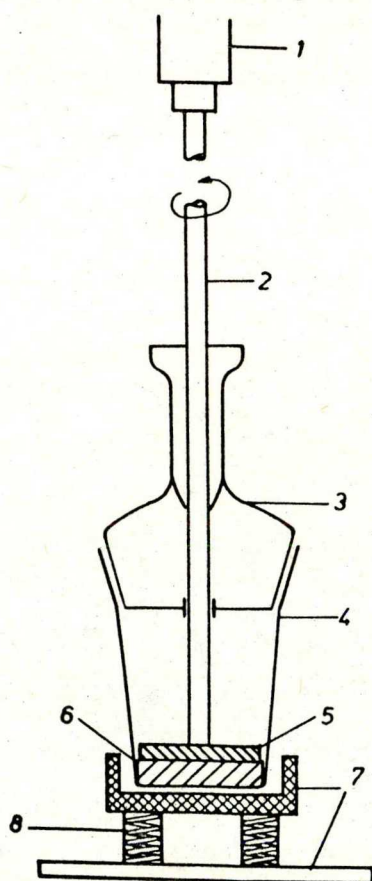
Keverős eróziós készülék

4.3. Dörzseróziós készülék

Ha a fém felületéhez szorítva ugyanolyan fémről, vagy más szilárd anyagból készült, sík felületű - rendszerint érdes - testet mozgatunk, akkor a jól ismert csiszolási

műveletek révén finom port állíthatunk elő az adott fémből. A por előállítását célzó műveletet "dörzs-erózió" is nevezhetjük. Az erózió ez a végre-hajtási formája kombinálható az elektromos erózióval. Ilyen kombinált hatást megvalósító berendezést is alkalmaztam Grignard-vegyületek előállítására.

A jelenleg kifejlesztés alatt álló dörzs-eróziós készülékek közül a 6. ábrán látható rajz mutatja a legegyszerűbb kiviteli formát.



6. ábra

Dörzs-eróziós készülék

Változtatható fordulatszámú motorral /1/ forgattam a fémrud /2/ végére menettel felerősített forgácso-landó magnézium fémet /5/, melyet a rögzített magnézium fémhez /6/ dörzsöltem. A két fém közti nyomóerőt a készülék /4/ alatt elhelyezett rugók /8/ segítségével biztosítottam. A légmentes zárásra a csiszolatos üvegedény /3/ szolgált. Amikor nemcsak dörzsöróziót, hanem elektromos eróziót is alkalmazunk egyidejűleg, akkor a /5/, /6/ elektródokat a kondenzátorral sorbakötjük.

A fémrudhoz /2/ az elektromos áram hozzávezetését egy szénkefével biztosítottam. A dörzsölés hatásosságának elősegítése céljából igen lényeges a forgóelektród /5/ alakjának alkalmas kiképzése. Az elektródfelület kiképzése a készülékben végrehajtható Grignard-reakció szempontjából sem közömbös, a reagáló folyadéknak hozzá kell férnie a fém magnéziumhoz.

5. Eljárások Grignard-reagensek előállítására elektroeróziós uton

Grignard-reagens előállítását laboratóriumi kétszikrahelyes készülék, keverős eróziós készülék és dörzsérózió felhasználásával végeztem.

5.1. Grignard-reagens előállítása laboratóriumi kétszikrahelyes készülékben

A Grignard-reagensek előállítására három / A,B,C / módszert alkalmaztam, majd a kapott eredményeket a klasszikus uton /D módon/ előállított Grignard-vegyülettel hasonlítottam össze. Mind a négy módszer esetén azonos tisztaságú oldószert, reagenst és magnéziumot használtam fel.

Az előzőek alapján nyilvánvaló, hogy a fémpor szemcseméret-eloszlása és mennyisége függ a készülék működtetési paramétereitől, így a kondenzátorkapacitástól, az alkalmazott feszültségtől, a forgóelektród kerületi sebességétől [25, 26]. Ezért a különböző módszerek esetén felhasznált fémpor előállítását mindig azonos körülmények közt végeztem, hogy az átalakulás mértékét összehasonlíthassam. Vizsgálataim során csak azokat a mintákat értékeltem, ahol közel azonos vagy azonos mennyiségű fémport állítottam elő. Ez esetben a lombik alján nem

volt leeresztő csap, a közvetlen refluxáltatás biztosítása céljából. A kísérletek során mind a forgó, mind az álló elektród magnéziumból készült.

Az alkalmazott módszereknél az alábbi paraméterek voltak állandók:

$$U = 220 \text{ V}$$

$$C = 50 \mu\text{F}$$

$$V_{\text{ker}} = 2,3 \text{ m s}^{-1}$$

A leirt készülékeknél a biztonságos üzemmód fenntartását, valamint a mennyiséget figyelembe véve, 50 μF -os kondenzátorkapacitás mellett teremthetjük meg a legoptimálisabb feltételeket.

A módszer

THF és alkil- ill. aril-halogenid elegyébe adott mennyiségű magnézium port választottam ki, majd az elegyet forraltam. Alkil- illetve aril-bromidok esetén a fémpor kiválasztás közben már megindult a reakció, melyet erős hőfejlődés és forrás kísért. A reakció csak úgy volt kézben tartható, hogyha a fémpor kiválasztással párhuzamosan csepegtettem a THF-ba az alkil- ill. aril-bromidnak a THF-os elegyét. A reakció közben az elegyből mintát véve vizsgáltam a reakció előrehaladását. Forralás közben a reakcióelegy keverésére nem volt szükség, mivel a fémpor az előállítás ideje alatt nagyrészt elreagált, és a kisméretű szemcsék a forrás közben egyébként is állandó mozgásban voltak az elegyben.

A 30 percig tartó forralás után, keverés közben a Grignard-reagenshez hozzácsepegtettem a sztöchiometriai mennyiségű karbonil vegyületnek a THF-os elegyét /Alacsony forrponthu karbonil vegyületeknél a sztöchiometriai mennyiségnél valamivel nagyobb mennyiségre volt szükség/. A csepegtetés befejezése után még 60 percen át melegítettem vízfürdőn, majd az elegyből kiszűrtem a krakkszenet, valamint az el nem reagált fémport. Hidrolízis után az elegy szűrését - néhány esettől eltekintve - nem tudtam elvégezni. Feltételezhető, hogy a nagyon apró / $1\text{ }\mu\text{m}$ alatti / fémpor a hidrolízis körülményei között sósav vagy hidroxiddá alakult, így annak a felületén adszorbeált szén nagyon finom /nehezen szűrhető/ állapotban maradt vissza.

A szűrés után az elegy jégre öntésekor fehér csapadék vált ki. Ekkor annyi sósavat adtam hozzá, hogy a keletkezett csapadék éppen feloldódjék. Tercier alkoholoknál már a dehidráltatással is számolnunk kellett. Ennek kiküszöbölésére a sósav helyett 50 %-os NH_4Cl -al végeztem a csapadék feloldását. A felső, éteres fázist elválasztottam, a vizes maradékot kétszer dietil-éterrel extraháltam. Az éteres extraktumokat egyesítve Na_2SO_4 -on szárítottam, majd a karbinolt folyadékfürdőn, ha szükséges volt, vákuumban ledesztilláltam.

A termék analízisét gázkromatográffal is elvégeztem. A termék tisztaságát, a zavaró melléktermékek minőségét NMR spektroszkópián vizsgáltam. A műszeres vizsgálatok-

hoz a mintát minden esetben közvetlenül a hidrolízis után az éteres fázisból vettem.

B módszer

THF-ban adott kondenzátorkapacitás és feszültség mellett a fémpor termelést addig folytattam, amíg a mennyisége azonos vagy közel azonos nem lett az A módszerrel kiválasztott mennyiséggel. A fémpor termelés befejezte után, keverés és forralás közben a halogenidnek a THF-os oldatát csepegtettem hozzá mindaddig, amíg a Grignard-reagens képződése észlelhető volt. Halogenidek, különösen bromidok esetén, a reakció már kis mennyiség hozzáadásakor is nagyon intenzívvé vált, pillanatszerűen végbement, erős habzás és felmelegedés kíséretében. A halogenid hozzáadása után az elegyet még 30 percig forraltam.

A továbbiakban az A módszer szerint jártam el.

C módszer

Az A módszer szerint közvetlen a reakcióelegyben történő fémpor kiválasztással végeztem a Grignard-reagens előállítását, míg ennél a módszernél a kiindulási elegybe előzőleg még egy-két jódkristályt is adtam. Csak azokat a mintákat vizsgáltam, ahol a kiválasztott fémpor mennyisége megközelítően azonos volt az A módszernél kiválasztott magnéziumpor mennyiségével.

A folyamatos fémpor termelés közben folyamatosan adagoltam be az alkil- ill. aril-halogenid THF-os elegyét. Ez esetben már nemcsak a bromidoknál, hanem a kloridoknál is igen intenzíven, erős habzás és hőfejlődés közben indult meg a reakció.

A továbbiakban az A módszerben ismertetettek szerint jártam el.

Elővizsgálatok alapján /az etil-bromid és az oktil-magnézium-klorid előállításakor/ a C módszer alkalmazásakor jódn katalizátor hozzáadásával lényegesen jobb termelést kaptam, mint CCl_4 alkalmazásakor.

D módszer

Ennél a módszernél klasszikus uton végeztem el a Grignard-reagens előállítását. Az A módszerben kiválasztott magnézium por mennyiségével azonos mennyiségű fémforgácshoz melegítés és keverés közben adagoltam be a halogenidet. 30 percig tartó forralás után az elegyhez hozzácesepegtettem a karbonil vegyület THF-os oldatát.

A továbbiakban a már ismertetettek szerint jártam el.

Ennél az eljárásnál a szűrést a hidrolízis után végeztem el.

A kísérletekben a Kőbányai Gyógyszerárugyár által rendelkezésünkre bocsátott magnézium forgácsot használtam fel.

5.2. Grignard-reagens előállítása keverős eróziós készülékben

Az előállítást az 5. ábrán látható készülékben végeztem. A keverés és az erózió megindításával egy időben 250 cm^3 THF-hoz hozzácepegtettem a halogenid THF-os elegyét. A reakció megindulása után az elektromos eróziót megszüntettem. A reakció befejezését az elegy forrásának megszűnése jelezte. Granulátummal együtt 30 percig történő forralás után az elegyhez hozzáadagoltam a karbonil vegyületet.

A továbbiakban a klasszikus uton történő előállításnál leírtak szerint jártam el.

A keverős eróziós készülék alkalmazásánál a kezdeti elektromos szikráztatás csak a granulátum felületének tisztítására, nem pedig fémportermelésre szolgált. Folyamatos keverés közben végeztem a fém felületének tisztítását kis kondenzátorkapacitás / $4\text{ }\mu\text{F}$ / mellett, mert a nagy kondenzátorkapacitás nem előnyös, az a granulátumok összeolvadását segíti elő.

5.3. Grignard-reagens előállítása dörzs erózióval

A 6. ábrán levő készülékben dörzs eróziós uton állítottam elő Grignard-reagenst.

150 cm^3 THF alatt az egyik magnézium elektródot kis sebességgel dörzsöltem a másik elektródhoz. / A két fém közti nyomást rugókkal biztosítottam. /

A dörzsölés megindítása után az elektromos eróziót is megindítottam, majd azt néhány percig fenntartottam a fém felületének tisztítása, az esetleges viznyomok eltávolítása, stb. végett. Ezután dörzsölés közben hozzácsepegtettem az ismert mennyiségű halogenidnek a THF-os oldatát. Néhány csepp halogenid hozzáadása után a fém felületén megindult a Grignard-reagens képződése. Az eróziót reakció közben egy- két percenként újra néhány másodpercig fenntartottam a felület egyenletes reakciójának biztosítása céljából [27].

A halogenid elreagálása után a továbbiakban a D módszerben ismertetettek szerint jártam el.

6. Eredmények

6.1. Grignard típusú vegyületek előállítása alkil-, aril-kloridokkal

6.1.1. Oktán előállítása

Az ismertetett A, B, C és D módszerek szerint végeztem az oktil-magnézium-klorid előállítását. A gyors kimutathatóság végett a termékelegyet vízzel reagáltattam, majd a felszabaduló oktán mennyiségét vizsgáltam.

A reakció előrehaladását különböző időpontokban vett mintákon vizsgáltam.

III. Táblázat

Oktán előállítása oktil-magnézium-kloridból

Refluxáltatási idő /perc/	Hozam / % /			
	A módszer	B módszer	C módszer	D módszer
0	3,5	-	4,1	-
10	10,5	3,9	9,8	-
20	12,0	4,8	13,5	-
30	13,5	6,0	16,0	-
60	24,0	18,3	26,4	-
90 +	34,0	38,0	39,0	8,32
Bevitt Mg	2,025	2,031	2,027	2,018
Hozzáadott Oktil-Cl /cm ³ /	14,2	14,2	14,2	14,2

+ Előzőleg az elegybe 60 perc refluxáltatás után 1-2 jódkristályt adtam. A táblázat adatai alapján a C módszer alkalmazásával értem el a legjobb hozamot. Érdekesen alakult a hozam a B módszernél, jó hozzáadása után a Grignard-reagens képződése ugrásszerűen megnövekedett.

A keletkező melléktermék vizsgálata

Mint tudjuk, az elektromos erózió során a magas hőmérséklet kedvez az anyagok nem kívánt átalakulásainak. A melléktermékek vizsgálatát NMR spektroszkópiás uton végeztem.

A 60 perces forralás után vett minták NMR felvételei szerint:

A módszernél telített és telítetlen szénhidrogének igen széles skálában jelentkeztek;

B módszernél főleg telített szénhidrogének jelentkeztek, de igen kis mennyiségben egy telítetlen szénhidrogén is kimutatható volt;

C módszernél a négy módszer közül a legkisebb mennyiségben volt jelen telített és telítetlen szénhidrogén;

D módszernél melléktermékként csak alifás szénhidrogén volt kimutatható.

Az A, B, C módszernél szén is keletkezett - ez főleg a THF krakkolóadási terméke volt.



6.1.2. A magnézium fémpor aktivitásának vizsgálata oktil-
magnézium-klorid előállításakor

Az oktil- magnézium-klorid előállítását a B módszer szerint végeztem. Az előállítás során azt vizsgáltam, hogy a bevitt magnéziumnak hány %-a reagált el forralás közben.

forralás ideje /perc/	elreagálatlan magnéziumpor %	
	1,um feletti	1,um alatti
0	60	40
5	55	32
30	15	30

Az 1,um feletti fémport az elelyből ülepitéssel távolítottam el, majd dietil-éterben mostam és az étert vákuumban leszivattam, végül a magnéziumpor tömegét mértem.

Az ülepités utáni első fázist, amely az 1,um alatti szemcsőket tartalmazta, szűrtem, majd szárítottam. A fémet sósavban feloldottam, és gravimetriásan meghatároztam a magnézium tartalmát.

6.1.3. Toluol előállítása

Az oktil-magnézium-klorid előállításához hasonlóan végeztem a benzil-magnézium-klorid előállítását. A hidrolízis után keletkező toluol mennyiségét vizsgáltam. Az analízis eredménye alapján két módszer /A és C/ esetén csak néhány %-ban keletkezett toluol, a B módszernél pedig azonos kitermelést /20 %/ kaptam a klasszikus előállítási módon végzett kísérletével.

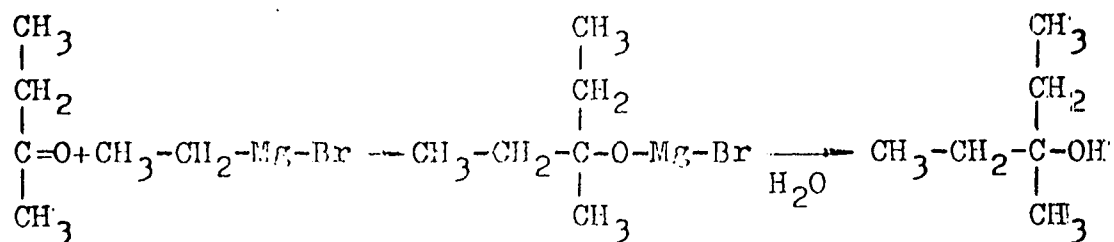
Két módszernél /B és D/ nagy mennyiségben jelentkeztek melléktermékek. Aromás dimerek jelenlétére lehetett következtetni [28,29] . Az A és C módszernél a melléktermék meghatározását a spektrumban látható csucok sokasága ill. átfedése miatt nem lehetett elvégezni.

6.2. Grignard típusu vegyületek előállítása alkil- ill. aril- bromidokból
/ karbinolok előállítása/

A Grignard típusu vegyületek előállítását A, B, C és D módszer szerint végeztem. Ezen felül néhány esetben dörzszeróziós uton, keverős eróziós készülékben is készítettem karbinolt. A vizsgálatok során a hozamot mindig a bevitt magnézium mennyiségére vonatkoztatva számítottam.

Először elektroeróziós uton Grignard-reagenst, majd azt karbinol vegyülettel reagáltatva karbinolt állítottam elő. A kísérletekhez peroxid-mentesített és abszolútizált THF-t használtam fel /Noha az eljárás során keletkező magnézium por képes az oldószert abszolútizálni és peroxid-mentesíteni, azért alkalmaztam peroxid- ill. vízmentes oldószert, hogy a kapott hozamot összehasonlíthassam az irodalmi értékkel/.

6.2.1. Dietyl-metil-karbinol [30]



A módszer

2,5 mól /200 cm³/ THF-ban 0,22 mól /5,3 g/ magnéziumot állítottam elő. A fémpor termelés megindításával egyidőben 0,22 mól /17,5 cm³/ etil-bromidot, majd 0,22 mól /19,8 cm³/ etil-metil-ketonnak a THF-os oldatát csepegtettem a Grignard-reagenshez.

B módszer

2,5 mól /200 cm³/ THF-ban 0,22 mól /5,3 g/ magnéziumport állítottam elő. A fémpor termelés megszüntetése után hozzácsepegtettem az etil-bromidnak THF-os elegyét /sztöchiometriai mennyiség 0,22 mól, 17,5 cm³/ mindaddig, míg a reakciót észleltem. Majd 0,22 mól /19,8 cm³/ etil-metil-ketont adagoltam a rendszerbe.

C módszer

2,5 mól /200 cm³/ THF-ba egy-két kristály /0,03 g/ J₂-t tettem és 0,23 mól /5,6 g/ magnézium kiválasztásával párhuzamosan hozzácsepegtettem az etil-bromidnak THF-os elegyét /sztöchiometriai mennyiség 0,23 mól, 18,2 cm³/, míg a reakciót észleltem, majd a szükséges 0,23 mól /20,4 cm³/ etil-metil-ketont adagoltam be.

D módszer

0,22 mól /5,3 g/ magnézium forgácshoz és 2,5 mól /300 cm³/ THF-hoz forralás közben hozzáadagoltam az

etil-bromidnak THF-os elegyét /sztöchiometriai mennyiség 0,22 mól, 17,5 cm³/ mindaddig, míg a reakciót észleltem, majd etil-metil-ketont adagoltam hozzá, melynek mennyisége 0,22 mól /20,1 cm³/ volt.

Az A és a C módszer szerint történő eljárás során keletkező Grignard-reagens színe zölde-sárga. A D módszer szerinti eljárásnál a Grignard-reagens színe narancssárga a J₂-től. Az első három eljárásnál /A,B,C/ a Grignard-reagens kialakulása után az elegy két fázisra vált szét. A felső fázis a Grignard-reagensnek színtelen vagy színes éteres elegye volt, míg az alsó, kisebb térfogatú fázis fekete színű volt /szenet és elreagálatlan magnéziumot tartalmazott/.

A módszerek hozamának összehasonlítása:

A módszer:	70 %
B módszer:	60 %
C módszer:	72 %
D módszer:	65 %

A melléktermékek vizsgálata

A módszer: sokfajta alifás telített és telítetlen szénhidrogén keletkezett igen kis mennyiségben;

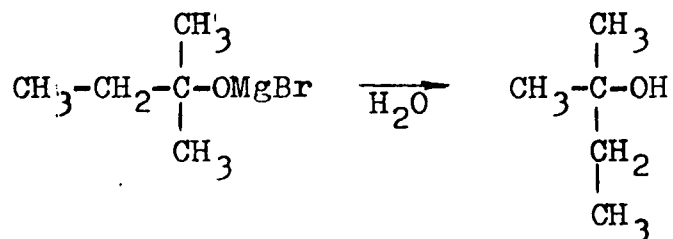
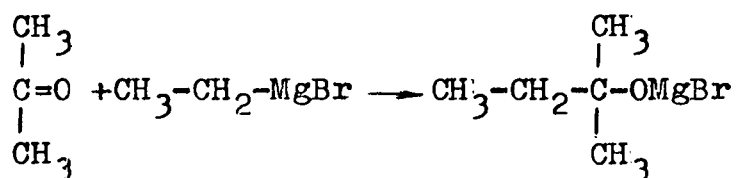
B módszer: alifás telített és telítetlen szénhidrogének keletkeztek;

C módszer: sokfajta alifás telített és telítetlen szénhidrogén mellett aromás szénhidrogén is kimutatható volt;

D módszer: nem készült NMR felvétel.

Az A és a C módszernél a tömbmagnézium szennyező anyaga, a szilícium jól kimutatható Si-organikus vegyületekké alakult.

6.2.2. Dimetil-etil-karbinol



A módszer

2,5 mól /200 cm³/ THF-ban 0,17 mól /4,1 g/ magnézium port állítottam elő. A fémpor termelés megindításával egyidőben 0,17 mól /13,5 cm³/ etil-bromidot, majd 0,17 mól /12,3 cm³/ acetont adagoltam a rendszerhez.

B módszer

2,5 mól /200 cm³/ THF-ban 0,17 mól /4,1 g/ magnézium port állítottam elő. A fémpor előállítása után 0,17 mól /13,5 cm³/ etil-bromidot, majd 0,17 mól /12,3 cm³/ acetont adagoltam a rendszerhez.

C módszer

2,5 mól /200 cm³/ THF-ba egy-két kristály J₂-t tettem. 0,18 mól /4,3 g/ magnézium por előállítása közben 0,18 mól /14,1 cm³/ etil-bromidot, majd 0,18 mól /13,0 cm³/ acetont adagoltam a rendszerhez.

D módszer

2,5 mól /200 cm³/ THF és 0,17 mól /4,1 g/ magnéziumhoz forralás közben 0,17 mól /13,5 cm³/ etil-bromidot adagoltam be.

Forralás közben / A, B, C módszer/ az elegy két fázisra vált. Az alsó fázis fekete, míg a felső fázis sárga /A és C módszer/, vagy szintelen /B módszer/ volt.

A módszerek hozamának összehasonlítása:

A módszer:	65 %
B módszer:	50 %
C módszer:	65 %
D módszer:	55 %

Melléktermékek vizsgálata

A módszer: alifás telített és telítetlen
szénhidrogének;

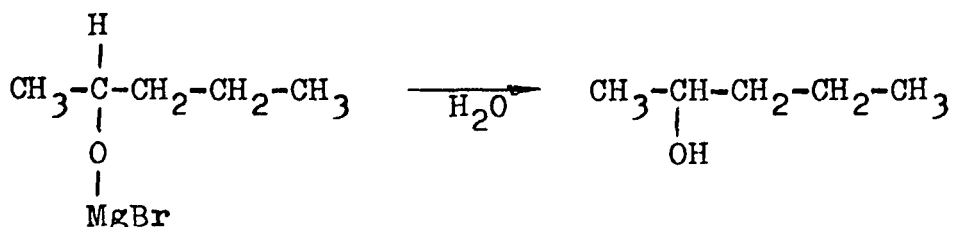
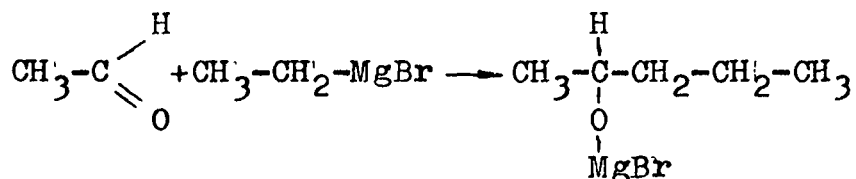
B módszer: főleg alifás szénhidrogén;

C módszer: alifás telített, telítetlen
és aromás szénhidrogének;

D módszer: alifás telített szénhidrogén

Az A és a C módszernél Si-organikus vegyület is
keletkezett. Mindegyik módszernél kimutatható volt
a dehidratált származék, az i-pentén is.

6.2.3. Pentanol-2



A módszer

2,5 mól /200 cm³/ THF-ba 0,175 mól /4,21 g/ magnézium por kiválasztásával párhuzamosan 0,175 mól /15,9 cm³/ propil-bromidot adagoltam. Forralás közben a szükséges acetalhedid THF-os oldatának feleslegét, közel kétszeresét adagoltam be.

B módszer

2,5 mól /200 cm³/ THF-ban előállítottam 0,175 mól /4,21 g/ magnézium port. A fémport kiválasztása után 0,175 mól /15,9 cm³/ propil-bromidot, majd acetalhedidet adagoltam hozzá feleslegben.

D módszer

2,5 mól /200 cm³ THF és 0,175 mól /4,21 g/ magnézium
forgácsához feleslegben propil-bromidot, majd acetalde-
hidet adagoltam.

A módszerek hozamának összehasonlítása:

A módszer: 52 %

B módszer: 50 %

D módszer: 50 %

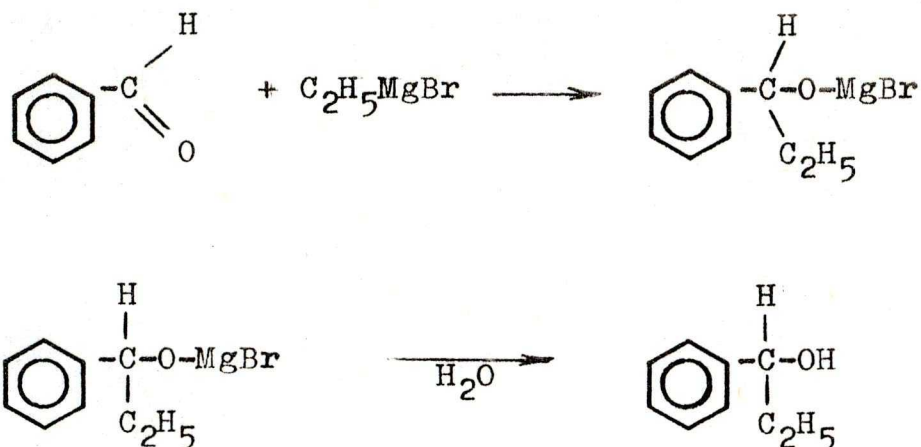
Melléktermékek vizsgálata

A módszer: nagyon sokfajta melléktermék keletkezett,
alifás telített és telítetlen szénhidrogén
mellett aromás szénhidrogén is;

B módszer: alifás telített szénhidrogén;

D módszer: alifás telített szénhidrogén.

6.2.4. Etil-fenil-karbinol



A módszer

1,1 mól /90 cm³/ THF-ban 0,115 mól /2,76 g/ magnézium port állítottam elő. A fémpor kiválasztás közben 0,115 mól /8,8 cm³/ etil-bromidot, majd 0,115 mól /11,3 cm³/ benzaldehidet adagoltam a rendszerhez.

B módszer

1,1 mól /90 cm³/ THF-ban 0,118 mól /2,83 g/ magnézium port állítottam elő. A magnézium por termelés megszüntetése után hozzácsepegtettem 0,118 mól /8,9 cm³/ etil-bromidot, majd 0,118 mól /11,5 cm³/ benzaldehidet.

C módszer

1,1 mól /90 cm³/ THF-ba egy-két kristály J₂-t tettem. 0,12 mól /2,90 g/ magnézium port választottam ki.



A fémpor kiválasztás közben hozzácsepegtettem 0,12 mól /9,1 cm³/ etil-bromidot, majd 0,12 mól /11,8 cm³/ benzaldehidet.

A módszerek hozamának összehasonlítása:

A módszer:	78 %
B módszer:	70 %
C módszer:	75 %

Melléktermékek vizsgálata

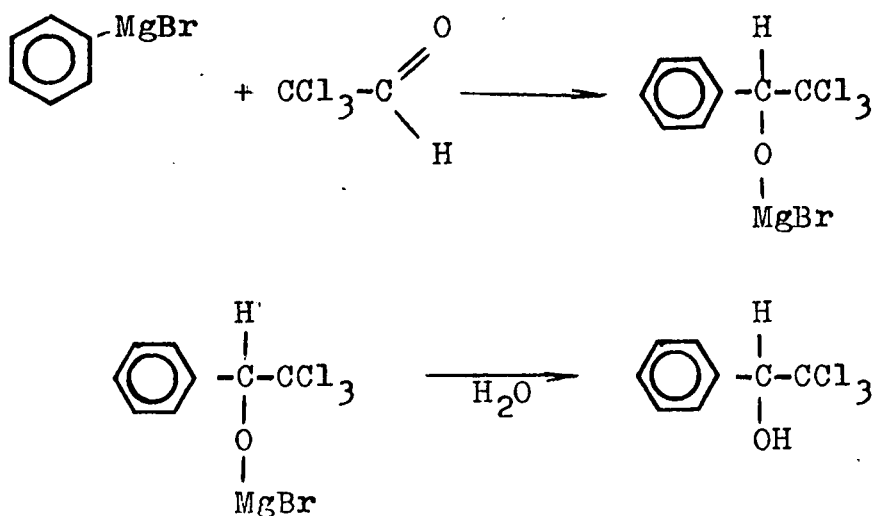
A módszer: telített, telítetlen szénhidrogének széles skálában jelentkeztek;

B módszer: egyféle alifás szénhidrogén keletkezett;

C módszer: a spektrum nem volt értékelhető;
igen sokféle melléktermék keletkezett.

6.2.5. Triklór-metil-fenil-karbinol

/βββ triklór-α-fenil-etilalkohol/



A módszer

1,1 mól /90 cm³/ THF és 0,042 mól /4,2 cm³/ brómbenzol elegyében állítottam elő 0,042 mól /1,033 g/ magnézium port. Forralás közben hozzáadagoltam 0,042 mól /4,2 cm³/ klorál THF-os elegyét.

B módszer

1,1 mól /90 cm³/ THF-ban elektroeróziós uton 0,042 mól /1,17 g/ magnézium port állítottam elő. a fémport kiválasztás után hozzáadagoltam 0,042 mól /4,2 cm³/ brómbenzolt, majd 0,042 mól /4,2 cm³/ klorálnak a THF-os elegyét.

C módszer

1,1 mól /90 cm³/ THF és 0,044 mól /4,5 cm³/ bróm-benzol elegyében, egy-két kristály J₂ hozzáadása után, előállítottam 0,044 mól /1,06 g/ magnézium port, majd 0,044 mól /4,3 cm³/ klorálnak a THF-os elegyét adagoltam a rendszerhez.

D módszer

2,2 mól /180 cm³/ THF és 0,088 mól /9,1 cm³/ bróm-benzol elegyébe 0,088 mól /2,1 g/ magnézium forgácsot téve az elegyet forraltam. Forralás közben a sztöchiometriai mennyiségű /0,088 mól, 8,6 cm³/ klorált adagoltam be. A Grignard-reagens képződése csak kis mennyiségű /néhány csepp/ etil-bromid hozzáadása után indult meg.

Dörzsörózió

1,5 mól /120 cm³/ THF és 0,044 mól /4,5 cm³/ bróm-benzol elegyében megindítottam a dörzsölést és az elektromos eróziót, majd a sztöchiometriai mennyiségű /0,044 mól, 4,3 cm³/ klorált adagoltam be.

Keverős eróziós készülék

3 mól /240 cm³/ THF és 0,088 mól /9,1 cm³/ bróm-benzol elegyében megindítottam a keverést és az elektromos eróziót, majd 0.088 mól /8,6 cm³/ klorálnak a THF-os elegyét adagoltam a rendszerhez.

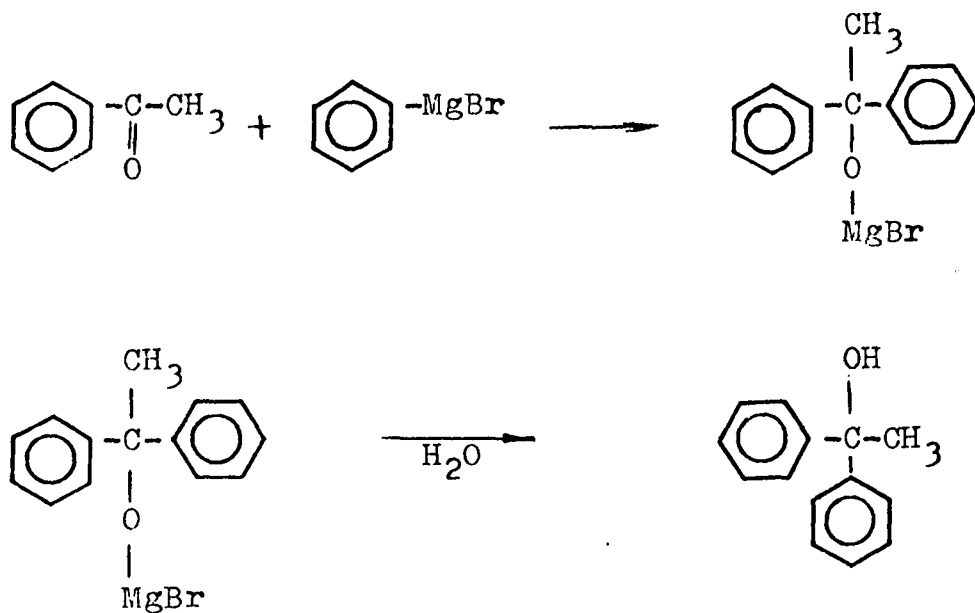
A módszerek hozamának összehasonlítása:

A módszer:	55 %
B módszer:	55 %
C módszer:	60 %
D módszer:	50 %
Dörzserózió:	78 %
Keverős eróziós készülék:	70 %

Melléktermékek vizsgálata

A keletkező aromás melléktermékek minőségi analizisét a csucrok egybeesése miatt nem tudtam elvégezni.

6.2.6. Difenil-metil-karbinol



A módszer

2,5 mól /200 cm³/ THF és 0,096 mól /10,1 cm³/ bróm-benzol elegyében állítottam elő 0,096 mól /2,33 g/ magnézium port. Az így nyert Grignard-reagens oldathoz 0,096 mól /12,0 cm³/ acetofenont adagoltam forralás közben.

B módszer

2,5 mól /200 cm³/ THF-ban 0,096 mól /2,33 g/ magnézium port állítottam elő. A fémport kiválasztás után, forralás közben hozzáadagoltam 0,096 mól /10,1 cm³/ bróm-benzolt, majd 0,096 mól /12,0 cm³/ acetofenont.

Dörzserózió

1,5 mól /120 cm³/ THF és 0,096 mól /10,1 cm³/ bróm-benzol elegyében megindítottam a dörzsölést és az elektromos eróziót. Forralás közben az elegyhez adagoltam 0,096 mól /12 cm³/ acetofenont.

A termékek hozamának összehasonlítása:

A módszer:	41 %
B módszer:	52 %
Dörzserózió:	62 %

Melléktermékek vizsgálata

Az alkalmazott három módszernél csak a dehidrált származék /1,1 difenil-etilén/ volt kimutatható a sokféle melléktermék közül.

6.3. Az eredmények áttekintése

A 6. fejezetben foglalt kísérletek összehasonlításának elősegítése céljából az eredményeket a IV. Táblázatban foglaltam össze.

IV. Táblázat

Végtermék	Karbonil vegyület	Grignard- reagens	Forráspont Olvadáspont °C	Hozam / % /						Irodalmi érték / % /
				A	B	C	D	Dörzs- erózió	Keverős eróziós készülék	
Oktán	-	oktil-magnézium- -klorid	125,7	34	38	39	8	x 60	-	-
Toluol	-	benzil-magnézium- -klorid	110,6	-	20	-	20	-	-	-
Dietil-metil- -karbinol	metil-etil- -keton	etil-magnézium- -bromid	122	70	60	72	65	x 75	x 70	67
Dimetil-etil- -karbinol	aceton	etil-magnézium- -bromid	102	65	50	65	55	x 68	x 65	60
Pentanol-2	acetaldehid	propil-magézium- -bromid	119	52	50	-	50	-	-	35
Etil-fenil- -karbinol	benzaldehyd	etil-magnézium- -bromid	fp ₁₅ 107	78	70	75	-	x 75	x 75	75
Triklór-metil- -fenil-karbinol	klorál	fenil-magnézium- -bromid	fp ₁₂ 145 op 37	55	55	60	50	78	70	70
Difenil-metil- -karbinol	acetofenon	fenil-magnézium- -bromid	fp ₁₂ 155 op 90	41	52	-	-	62	x 60	80

x Ezek az adatok olyan kísérletek eredményei, melyekben a fémpor ill. a reagensek mennyisége eltér a többi kísérletben alkalmazott /állandónak beállított/ mennyiségektől.



A IV. táblázat adatai alapján megállapítható, hogy alkil- illetve aril-kloridnak magnéziummal történő reakciója előnyösebb, ha először a fémport állítom elő az oldószerben, majd azt reagáltatom halogeniddel.

Az alkil-bromidokkal kapott eredményeket vizsgálva kitűnik, hogy az A módszer szerinti eljárással - az alkil-bromidnak THF-os elegyében direkt fémpor kiválasztással - az irodalomban megadottal azonos, vagy néhány %-kal jobb hozammal állítottam elő Grignard-vegyületet. Az A és C módszerek-nél azonban, a reakcióelegyben történő direkt fémpor kiválasztás miatt, az elegyben többfajta melléktermék keletkezett, mint a B módszer esetén.

Dörzseróziós és keverős eróziós készülékben végzett kísérlettel viszont az A,B,C és D módszerek-nél jobb hozamot értem el úgy, hogy kevesebb fajta és kisebb mennyiségű melléktermék keletkezett.

Megkülönböztetett figyelmet érdemel a dörzseróziós eljárás, mellyel a készülék hiányosságai /kis fejlettségi foka/ ellenére is igen jó hozamokat értem el.

Összefoglalás

Dolgozatomban az elektromos eróziós eljárás, mint újszerű fémporlasztási módszer hatékonyságát vizsgáltam Grignard típusu vegyületek előállítása során.

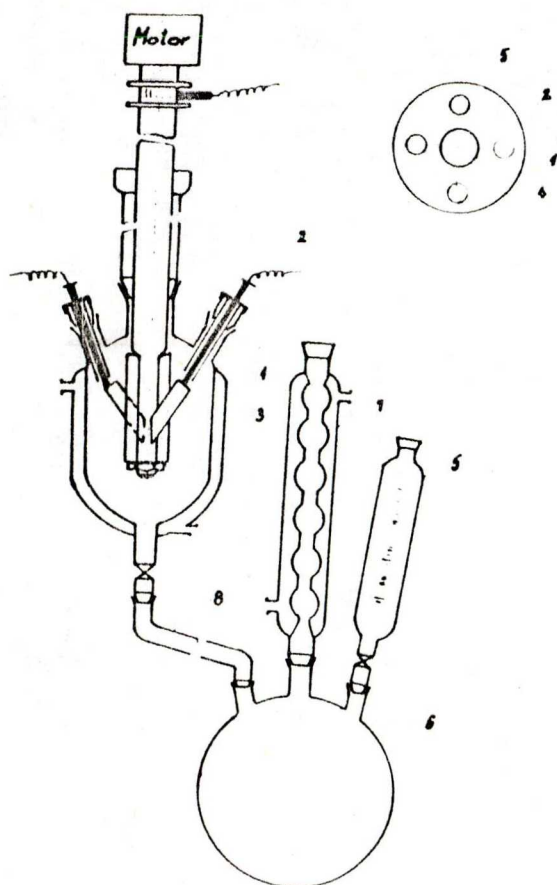
A fémorganikus vegyületek jelentőségének, valamint a Grignard típusu vegyületek tulajdonságainak ismertetése során bemutattam az elektroeróziós eljárás elméletét és az ilyen elv alapján működő készüléktípusokat.

A dolgozat kísérleti részében megtalálható egyrészt az alkalmazott új módszerek /és összehasonlításként a klasszikus Grignard-féle módszer/ leírása, másrészt az eredmények ismertetése.

A különféle berendezésekben az eróziós uton nyert magnézium port különböző típusu alkil- és aril-halogenidekkel reagáltatva Grignard-reagenseket állítottam elő. Ezeket karbonil vegyületekkel reagáltattam, és az így nyert karbinolok mennyiségét mértem. A kapott értéket a klasszikus uton történő előállítás során nyert értékkel összehasonlítva a legtöbb esetben jobb átalakulást értem el az eróziós fémporlasztás alkalmazásával.

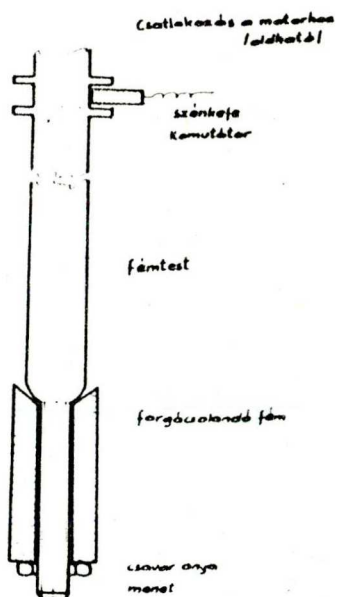
A Grignard típusu vegyületek elektroeróziós uton történő előállításának előnye nemcsak abban rejlik,

hogy néhány esetben jobb hozammal állithatunk elő
Grignard-vegyületeket, hanem abban is, hogy az elő-
állítást egyszerűbben, biztonságosabban és nem
"abszolút" körülmények közt is kivitelezhetjük.

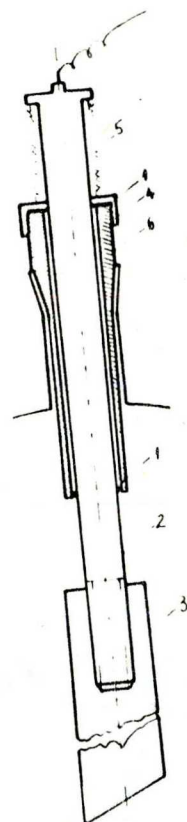


1. forgó elektród
2. álló elektród
3. készüléktest
4. hűtő
5. adagoló
6. háromnyaku gömb-
lombik

Forgó elektród



Álló elektród



1. támtőgyűrű
2. elektródtartó
3. forgószekrényfém
4. zárókipak
5. rugó
6. vezetékhenger

7. ábra. Laboratóriumi kétszikrahelyes készülék

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Lempert, K.: Szerves Kémia. Műszaki Könyvkiadó, Budapest /1976/
- [2] Organikum. Műszaki Könyvkiadó, Budapest /1967/
- [3] Houben-Weyl.: Methoden der organischen Chemie, XIII/2
75, Georg Thieme Verlag, Stuttgart /1973/
- [4] Shushunov, V.A.-Aurov, A.P.-Gorinov, V.A.: Doklady Akad.
SSSR. 68, 875 /1949/. C.A. 45, 5009 /1951/
- [5] Bachman, W.E.: J. Am. Chem. Soc. 52, 4412 /1930/
- [6] Cohen, H.L.-Wright, G.: J. Org. Chem. 18, 432 /1953/
- [7] Evans, D.F.-Maher, J.P.: J. Chem. Soc. 5125 /1962/
- [8] Ramsden, H.E.-Balint, A.E.-Whitford, W.R.-Walburn, J.J.-
Serr, R.C.: J. Org. Chem. 22, 1202 /1957/
- [9] Ramsden, H.E.-Leerbrich, J.R.-Rosenberg, S.D.-Miller, E.H.-
Walburn, J.J.-Balint, A.E.-Serr, R.C.: J. Org.
Chem, 22, 1602 /1957/
- [10] Marvel, C.S.-Wolford, R.G.: J. Org. Chem. 23, 1658 /1958/
- [11] Pearson, E.-Cowan, D.-Becker, J.D.: J. Org. Chem. 24,
504 /1959/
- [12] Respess, W.L.-Tamborsli, C.: J. Org. Chem. 18, 263 /1969/
- [13] Fuson, R.C.-Hamann, W.C.-Jones, P.R.: J. Am. Chem. Soc.
79, 928 /1957/
- [14] Ashby, E.C.-Yu, S.H.-Beach, R.G.: J. Am. Chem. Soc. 92,
433 /1970/
- [15] Rieke, R.D.-Bals, S.E.: J. Am. Chem. Soc. 98, 1775 /1974/
- [16] Metal Vapors as Reagents. CHEMTECH, /1975/

- [17] Timms, P.L.: Adv. Inorg. Radiochem. 14, 121 /1972/
- [18] Mészáros, L.: Continuous production and consumption of superpure and super-fine metal powders.
Előadás. V. International Conference on Organometallic Chemistry, Moscow /1971/
- [19] Róth, A.-Káldos, F.-Kovács, I.: Szikraforgácsolás.
Műszaki Könyvkiadó, Budapest /1961/
- [20] Simonyi, K.: Elektrofizika. Tankönyvkiadó. Bpest /1969/
- [21] Mészáros, L.-Varga, K.: Többfázisú vegyipari műveletek és eljárások intenzifikálása. Akadémiai Kiadó, Budapest, 22.kötet /1974/
- [22] Szakál, P.-Szabó, M.-Mészáros, L.: Új eljárástechnikák fizikai és kémiai célú diszpergálás érdeké-
Kolorisztikai Értesítő / 1977/
- [23] Koch, S.-Sztrókey, K.I.: Ásványtan. Tankönyvkiadó, Budapest /1955/
- [24] Calvert, J.G.-Pitts, J.N.: Photochemistry. John Willey and Sons, Inc. New York /1967/
- [25] Szakál, P.-Szabó, M.-Mészáros, L.: Új eljárástechnikák fizikai és kémiai célú diszpergálás megvalósítására. Előadás. XIII. Kolorisztikai Szimpozium, Győr, 1976. okt. 19-22
- [26] Mészáros, L.-Varga, K.-Szabó, M.: Fémporok előállítása elektromágneses porlasztásos módszerrel és elektromos erózióval. Acta Phys. et Chem. Szeged, Supplementum IV. /1976/



- [27] Szakál, P.: Nagytisztaságu homodiszperz fémporok előállítása és felhasználása. Diplomamunka /1975/
- [28] Vogel, A.I.: Practical Organic Chemistry. Longmans 811 /1957/
- [29] Gilman, H.-Kirby, J.E.: J. Am. Chem. Soc. 51, 1571 /1929/
- [30] Willcox, M. -Brunel, R.E.: J. Am. Chem. Soc. 38 /1938/

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönetet mondok Dr. Fejes Pál tanszékvezető egyetemi tanárnak, hogy az Alkalmazott Kémiai Tanszéken lehetővé tette doktori disszertációm elkészítését, és egyben megköszönöm az elméleti munkám során nyújtott segítségét.

Köszönetemet fejezem ki Dr. Mészáros Lajos docensnek disszertációm témájának kiválasztásáért, gyakorlati és elméleti tanácsaiért, mellyel messzemenően segítette disszertációm elkészítését.

Köszönöm Dr Varga Károly docensnek disszertációm gondos átnézését és értékes tanácsait.

Külön köszönöm Dr. Szabó Máriának értékes tanácsait, figyelmét és Ambrus Erzsébetnek munkám során nyújtott segítségét.

A mikroanalízisek elvégzéséért Dr. Bartók Mihálynénak, a ^1H -NMR spektroszkópiai felvételekért és az értékelésben nyújtott segítségéért Dr. Dombi Györgynek mondok köszönetet.

