

Diss. B 808

OXA-CIKLOALKÁNOK ÁTALAKULÁSA FÉMKATALIZÁTOROKON

TÖRÖK ISTVÁN
disszertációja

Készült
a József A. Tudományegyetem Szerves Kémiai Intézetében
1970-71-es években



Diss. B 808



Tartalomjegyzék

I. Bevezetés.....	1
II. A kísérleti eredmények ismertetése és kiértékelése.....	4
A. A 2-metil-oxa-cikloalkánok izomerizációja és hidrogenolizise fémkontaktok jelenlétében.....	5
B. Más gyűrűs éterekkel végzett vizsgálatokból levonható következtetések.....	26
C. Az α,ω -tetraszubsztituált oxa-cikloalkánok izomerizációja és hidrogenolizise.....	28
III. Kísérleti rész.....	38
A. Szintézisek.....	38
B. Mikroreaktorteknika.....	41
IV. Összefoglalás.....	45
V. Irodalom jegyzék.....	47

I. Bevezetés

A szénvegyületek egyik jelentős csoportját a gyűrűs szénvegyületek alkotják, melyek vagy izociklusos, vagy heterociklusos vegyületeket képezhetnek. E vegyületcsalád kémiai átalakulásainak tanulmányozását a természetben való gyakori előfordulásuk, széleskörű gyakorlati alkalmazásuk, felhasználási területük folyamatos bővülése, valamint a mindezekhez szorosan kapcsolódó elméleti kérdések tisztázása tette szükségessé. Számos tudományos közlemény foglalkozik a gyűrűs rendszerek taglálásával, kémiai átalakulásaiknak vizsgálatával. Ismereiteink azonban még nagyon sok kívánnivalót hagynak maguk után, főleg a különböző tagszámú ciklusos vegyületek relatív törvényszerűségeinek megismerése terén.

A heterociklusos rendszerek közül a gyűrűs éterek elméleti és gyakorlati jelentőségét bizonyítja számos megjelent közlemény, illetve gyakorlati alkalmazásuk. Azonban még ma is jelentős vizsgálatok folynak, hiszen az újabb módszerek, mérőműszerek felhasználása új perspektivákat jelent a kutatómunka számára. Alkalmazásuk lehetőséget ad egyes hibás elképzelések, nézetek elvetésére, vitás problémák megoldására; az általuk kapott eredmények pontosabbak, relatív kiértékelésre alkalmasabbak.

A gyűrűs éterek közül legkevésbé vizsgáltak az oxa-ciklobutánok kémiai átalakulásai. Ezt a megállapítást támasztja alá Elderfield /1/ 1950-ben megjelent monográfiája, amely pl. az etilénoxidokkal 40, míg az oxa-ciklobutánokkal csak egyetlen oldalon foglalkozik. Azóta az oxa-ciklobutánok kémiájáról két összefoglaló közlemény jelent meg /2, 3/. A kutatás e területen való elmaradása több okkal is magyarázható. Általában a négytagu ciklusos rendszerek természetbeni előfordulása a többi gyűrűs vegyülethez viszonyítva ritkább. Találkozunk ugyan négytagu gyűrűkkel a természetes vegyületekben, mint pl. a ciklobután vázzal, amely a terpéneknél a pinán vázban található; β -laktám gyűrű van a penicillin-antibiotikumokban; oxa-ciklobután váz létét bizonyították a trichothecinben, a terreinben és a trimetil-herqueinon B-ben. Az öt- és hattagu gyűrűk előfordulása azonban lényegesen gyakoribb. A négyes ciklusok előfordulásának, elterjedésének valamint keletkezésének kérdéseivel Knunjanec és munkatársai /4/ egy összefoglaló közleményben foglalkoznak.

Az oxa-ciklobutánok és származékainak szintézise az ipar által támasztott követelményeknek gazdaságosság tekintetében nem felel meg. Így a gyakorlat - a nehéz hozzáférhetőség miatt - a négytagu gyűrűs éterekkel szemben nem léphetett fel igényvel. Az etilénoxidokhoz az olefinek oxidációja útján, az öt- és hattagu gyűrűs éterekhez pedig a furfurolból kiindulva könnyen hozzá lehetett jutni. Mindezen gyűrűs étereknek az iparban

való felhasználása széleskörű.

Eddigi ismereteink alapján következtetésként levonható, hogy széleskörű gyakorlati alkalmazásuk mellett a gyűrűs éterek geometriájukat, térkémiájukat és kémiai átalakulásaik specialitásait figyelembe véve érdekes és értékes modellként szolgálhatnak mind a szerves kémiai, mind a fizikai jellegű vizsgálatok céljaira.

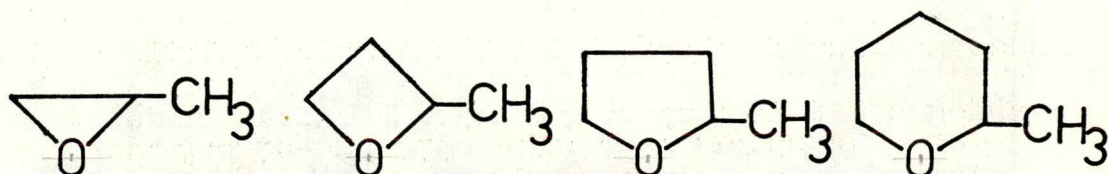
A gyűrűs éterek közül az oxa-ciklobutánok kémiájával a Szegedi Tudományegyetem Szerves Kémia Tanszékén 1954-ben kezdtek foglalkozni. A téma kutatásában N. I. Sujkin professzor javaslatára a SZUTA Szerves Kémiai Intézetének Organikus Katalizis Osztálya és a JATE Szerves Kémiai Intézete között együttműködés jött létre. A kutatási együttműködés a gyűrűs éterek előállítása és kémiai átalakulásainak tanulmányozása terén mintegy tíz éven át tartott/5-18/. Ezen vizsgálatok során bebizonyították a gyűrűs éterek oxovegyületekké történő izomerizációjának általános jellegét /8, 10, 11, 12, 18, 19, 20,/. A korábbiakban ez a folyamat csak az etilénoxidok esetében volt ismeretes /21-23/.

II. A kísérleti eredmények ismertetése és kiértékelése

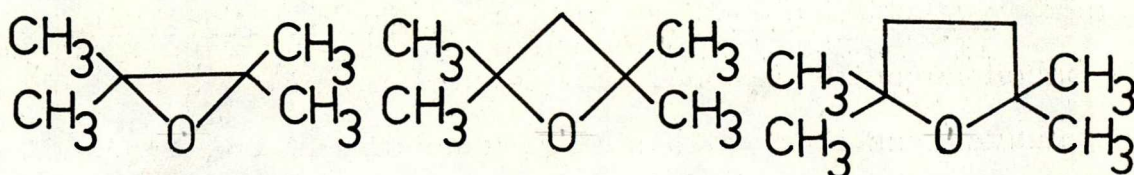
Feladatomból volt a 2-metil-oxa-cikloalkánok és az α,ω -tetrametil-oxa-cikloalkánok, valamint néhány más gyűrűs éter termolit-hordozós platina, palládium és ródi-um, valamint Raney-típusú réz, cink és nikkel fémka- talizátorok jelenlétében történő tanulmányozása mikro- reaktor technikával. A vizsgálatokat hidrogén vivőgáz alkalmazásával végeztem. A kísérleti módszer a válas- zott gyűrűs éterek, valamint több esetben azok átalaku- lásai során képződött termékek, illetve egyes interme- dierként feltételezett vegyületek, azonos kísérleti kö- rülmények közötti vizsgálatából állt. Nevezetesen meg- határoztam a különböző vegyületek hőfoktól függő átala- kulásának mértékét és a képződött termékek minőségét és mennyiségét.

A vizsgálatokat az alábbi gyűrűs étereken hajtottam végre:

2-metil-oxa-cikloalkánok:

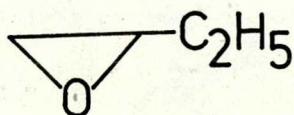


α,ω -tetrametil-oxa-cikloalkánok:

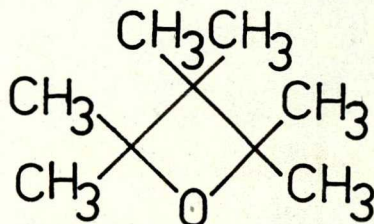
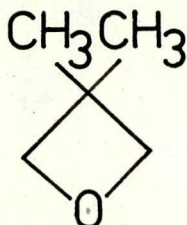
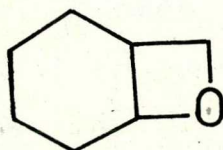
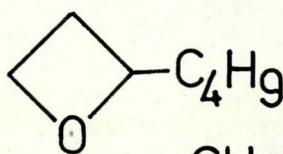


Az előző két csoporton kívül tanulmányoztam még az alábbi gyűrűs éterek átalakulását:

etilénoxidok közül:



oxa-ciklobutánok közül:



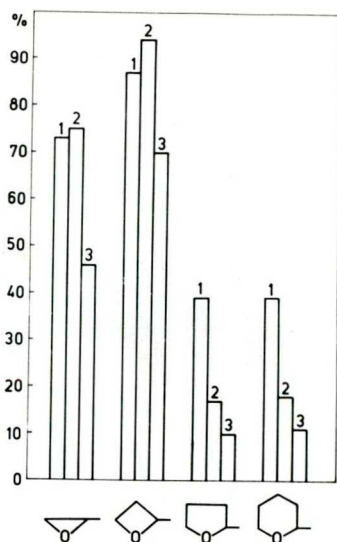
A./ A 2-metil-oxa-cikloalkánok izomerizációja és hidrogenolizise fémkontaktok jelenlétében

1. Az alábbiakban azokat a kísérleti eredményeket ismertetem, amelyeket a 2-metil-oxa-cikloalkánoknak különböző fémkontaktok és hidrogén jelenlétében, impulzus technikával történő vizsgálata során nyertem.

1.1. A 2-metil-oxa-cikloalkánok átalakulása mind a termolit-hordozós Pt, Pd, Rh, mind a Raney-tipusu Ni, Cu, Zn katalizátorok hatására a következő sorrendben történik /1. ábra/:



/ahol a számok a gyűrűt alkotó atomok számát jelentik/.

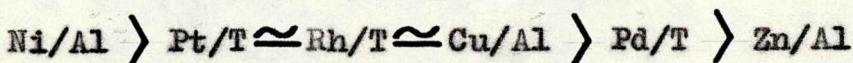


1. ábra. A 2-metil-oxa-cikloalkánok konverzió %-a 250°-on különböző katalizátorokon / 1 Pt/T, 2 Rh/T, 3 Pd/T /.

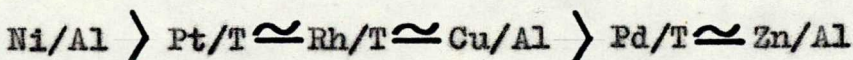
A bomlássebességi sorrend a három- és négytagu gyűrűk nagyobb feszülése, valamint a négytaguak könnyű fragmentációja miatt jól értelmezhető.

1.2. A vizsgált katalizátorokat a gyűrűs éterek átalakulására gyakorolt aktivitásuk alapján a következő sorozatokba állíthatjuk:

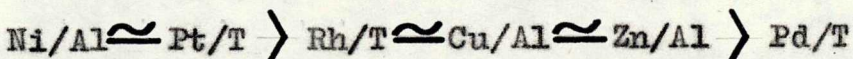
2-metil-etilén-oxid esetében:



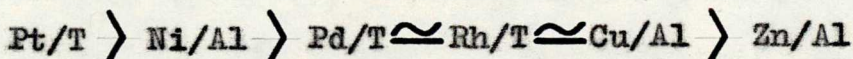
2-metil-oxa-ciklobután esetében:



2-metil-tetrahidrofuran esetében:



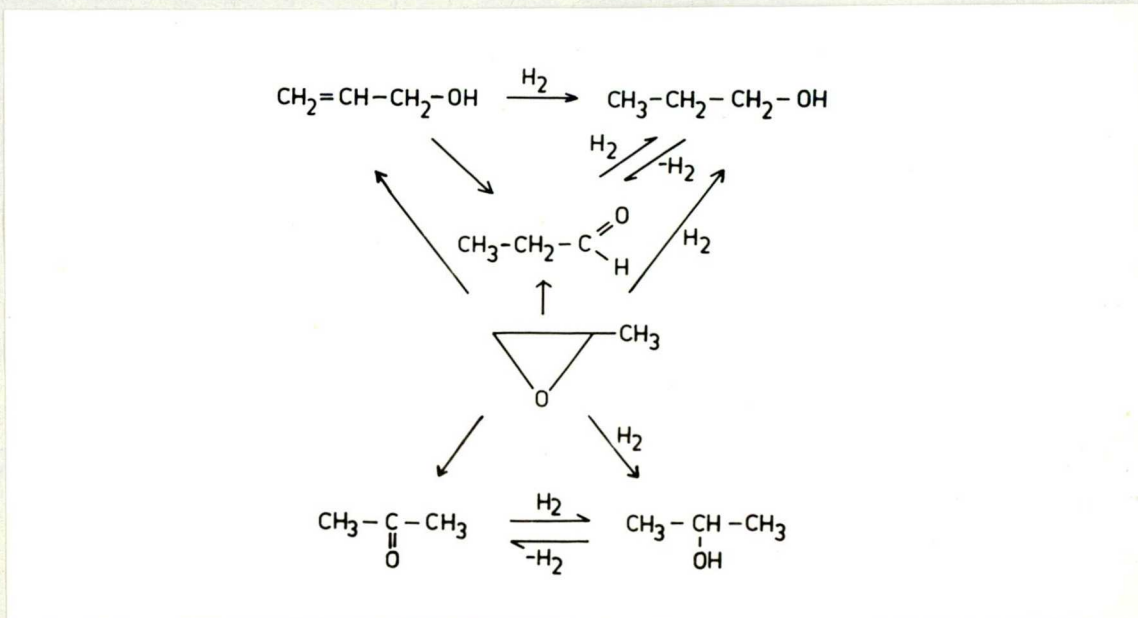
2-metil-tetrahidropirán esetében:



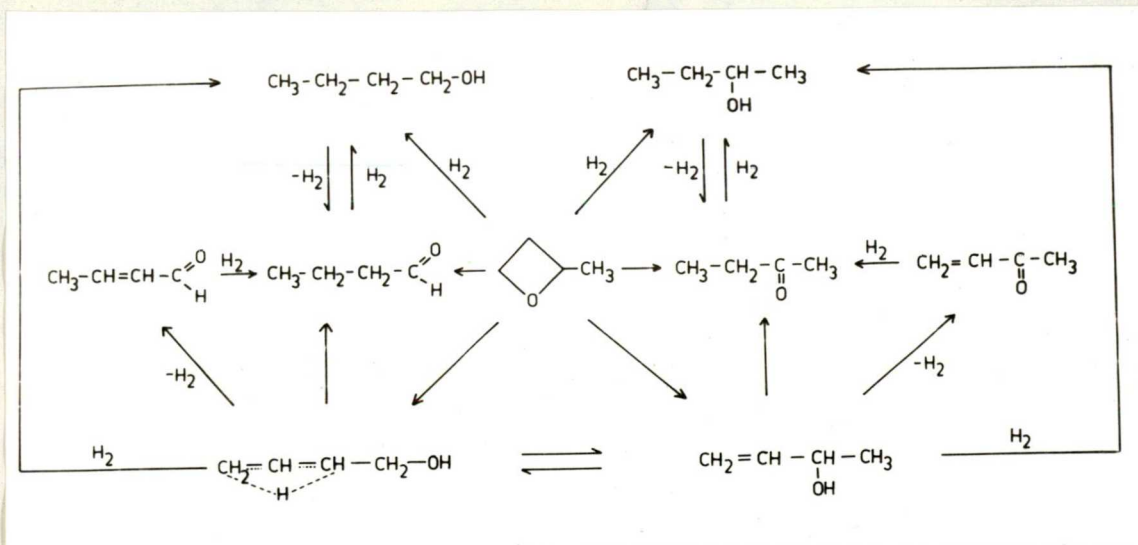
Mint később látni fogjuk, a katalizátoroknak a gyűrűs éterek stabilitására gyakorolt eltérő hatása főképpen a különböző átalakulási irányokkal hozható korrelációba. Legaktívabbaknak a jól hidrogénező Pt/T, Rh/T és Ni/Al katalizátorok bizonyultak.

1.3. A 2-metil-oxa-cikloalkánoknak a fenti katalizátorokon hidrogén jelenlétében tapasztalt és kellő részletességgel vizsgált fő átalakulási irányait az alábbi képletsémákon foglalom össze:

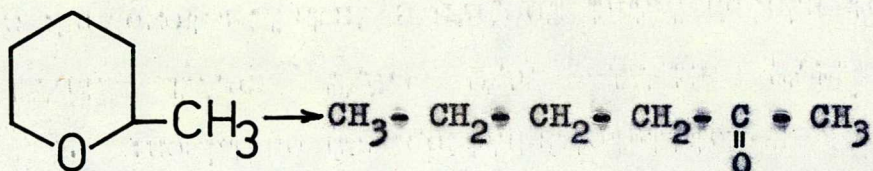
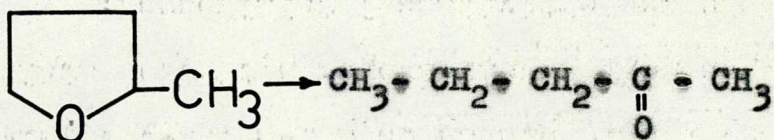
A 2-metil-etilén-oxid átalakulásának főbb irányai:



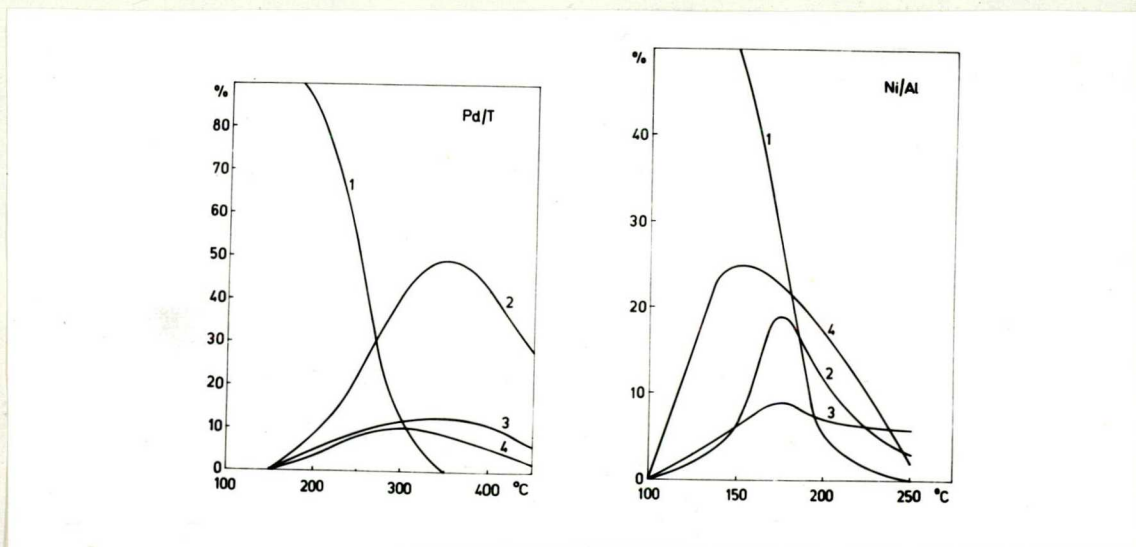
A 2-metil-oxa-ciklobután átalakulásának főbb irányai:



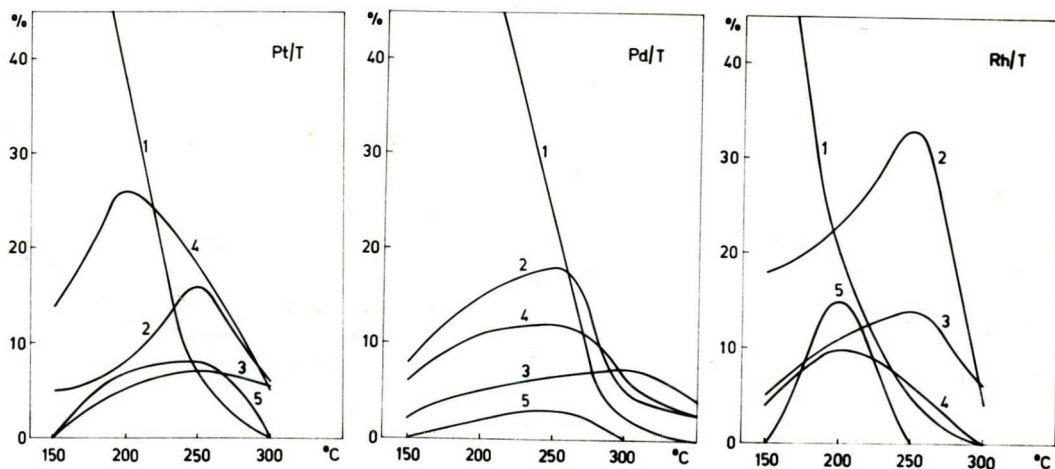
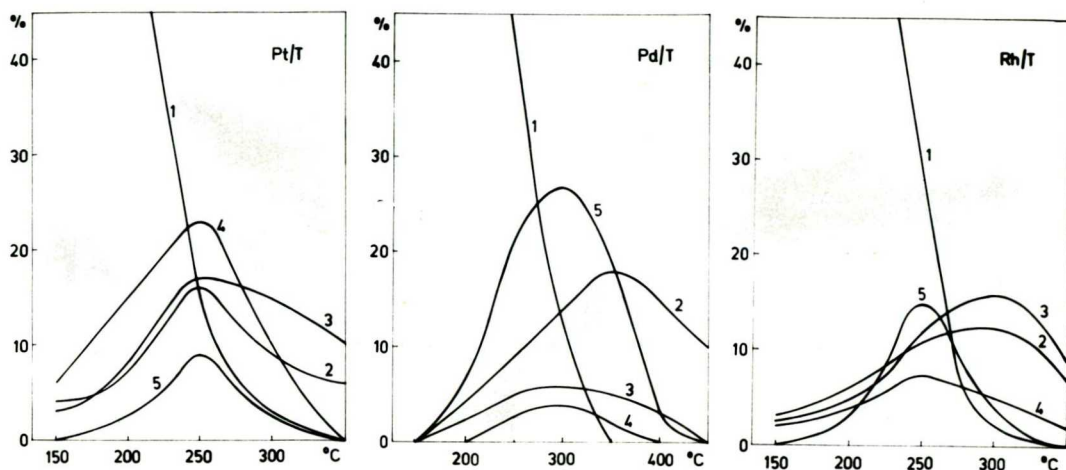
A 2-metil-tetrahidrofuran és a 2-metil-tetrahidropirán Pt/T, Rh/T és Pd/T katalizátorokon történő átalakulásánál nagyfokú szelektivitással találkozunk:



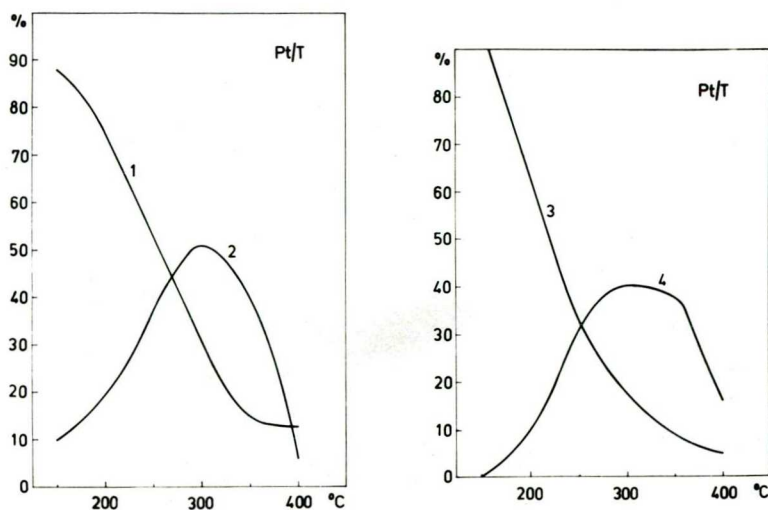
A fő átalakulási irányok tehát, oxóvegyületek és telítetlen alkoholok képződésével járó izomerizációk, valamint telített alkoholok keletkezését eredményező hidrogenolízis. A fő folyamatok lejátszódásának mértékét döntően a gyűrű tagszáma és a katalizátor határozza meg. E kérdések részletesebb taglalása előtt a négy modellvegyületre vonatkozó, néhány jellegzetes ábrát /2-11. ábra/ vehetünk szemügyre, nevezetesen a termékösszetételnek a hőmérséklettől függő változását.



2-3. ábra. A 2-metil-etilén-oxid átalakulásánál a termékösszetétel változása a hőmérséklet függvényében /1 2-metil-etilén-oxid, 2 propionaldehid, 3 aceton, 4 propanol/.



4-9. ábra. A 2-metil-oxa-ciklobután átalakulásánál a termékösszetétel változása a hőmérséklet függvényében / 1 2-metil-oxa-ciklobután, 2 butiraldehid, 3 metil-etil-keton, 4 1-butanol + 2-butanol, 5 allilkarbinol + krotil-alkohol/

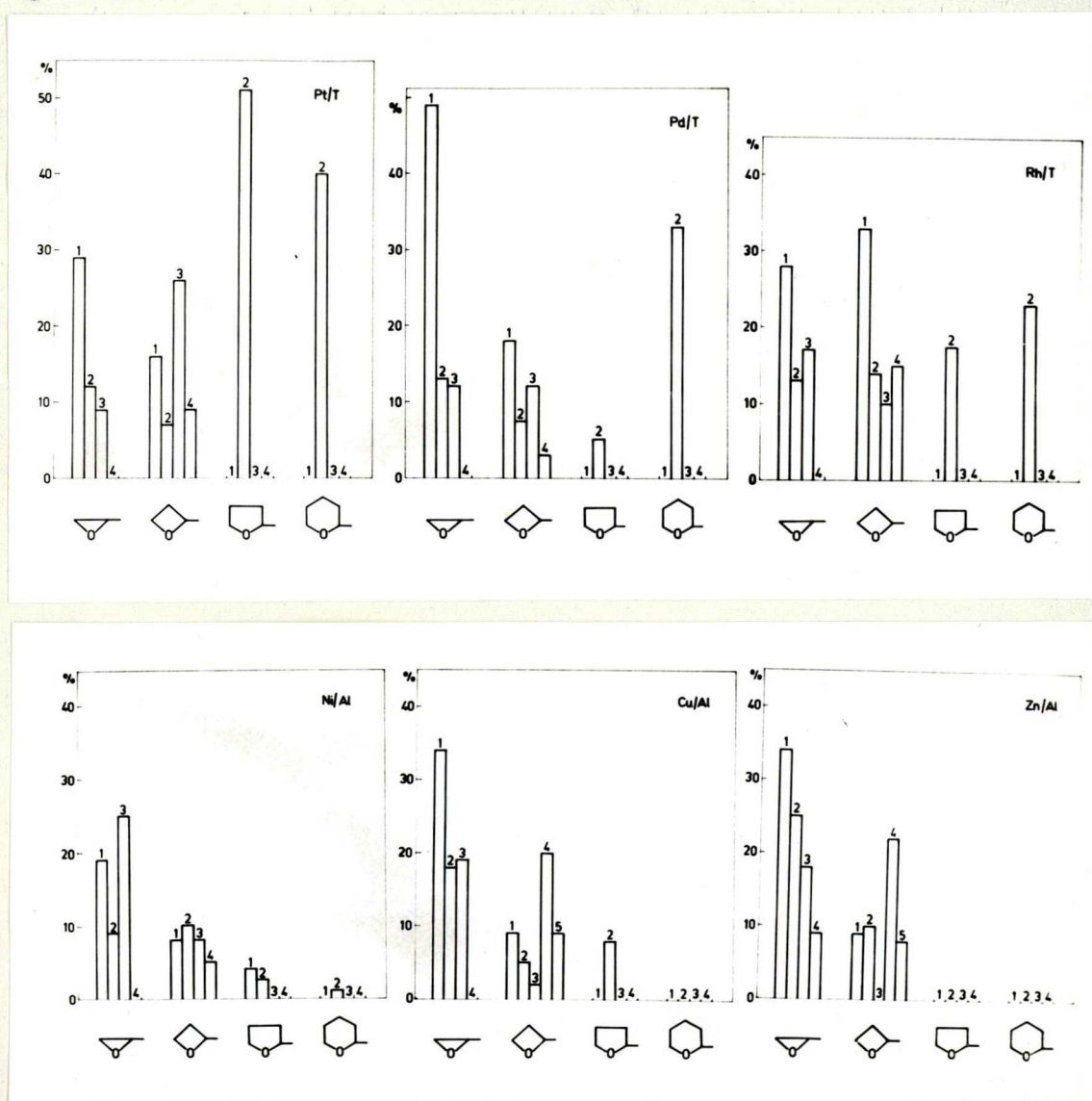


10-11. ábra. A 2-metil-tetrahidrofurán és a 2-metil-tetrahidropirán átalakulásánál a termékösszetétel változása a hőmérséklet függvényében / 1 2-metil-tetrahidrofurán, 2 metil-propil-ke-ton, 3 2-metil-tetrahidropirán, 4 metil-butil-ke-ton/

A 2-metil-oxa-ciklobután esetében megadott párhuzamos ábrák a katalizátorok aktív helyei minőségének az átalakulási irányokra gyakorolt hatására hívják fel a figyelmet. Azaz a kísérletek során a katalizátorok felületi állapota és ebből adódóan az aktivitása és szelektivitása is megváltozott./ "Régi", többször használt, de a vizsgálat előtt aktivált, valamint teljesen új katalizátorokkal végeztem a vizsgálatokat. Az előbbi vizsgálatok eredményeit a 2-9. ábra felső, míg az utóbbiakat a 2-9. ábra alsó sora szemlélteti./

Kísérleti munkám során megvizsgáltam a Pt/T katalizátor aktivitásának változását az impulzusok számának függvényében. Az első egy-két impulzus kivételével még 50 impulzus beadagolása után sem tapasztaltam lényeges változást. Ennek alapján valószínűnek látszik tehát, hogy a katalizátorok aktiválásánál okozott kis változtatások lényegesen befolyásolhatják a katalizátor felületi állapotát.

2. A 2-metil-oxa-cikloalkánok katalizátortól, valamint a gyűrűtagszámtól függő átalakulásának fő jellegzetességei a 12-17. ábrák alapján jól érzékelhetők. Ezeken az ábrákon az izomerizáció útján képződő aldehidek, ketonok és telítetlen alkoholok, valamint az alkoholok - mint a hidrogenolizis termékei - maximális hozamait ábrázoltam különböző katalizátorok jelenlétében a gyűrűtagszám függvényében.



12-17. ábra. A 2-metil-oxa-cikloalkánok izomerizációs és hidrogenolizis termékeinek maximális hozamai /1 aldehid, 2 keton, 3 alkohol, 4 telítetlen alkohol, 5 metilvinil-keton/

Az alábbiakban - a kísérleti adatok összegezéseként - a 2-metil-oxa-cikloalkánok átalakulásának főbb jellegzetességeit ismertetem:

2.1.1. A 3- és 4-tagu gyűrűs éterek hidrogén jelenlétében történő átalakulása mind a hat katalizátor esetében összetett, több termék képződésével járó folyamat, lényegében mindegyik említett reakcióirány megfigyelhető; az 5- és 6-tagu gyűrűs éterek esetében a vizsgált reakcióirányok közül csak a megfelelő, ketonokká történő izomerizáció játszódik le.

2.1.2. A 2-metil-etilén-oxid főképpen propionaldehidé izomerizálódott. Jelentős azonban az acetone képződés irányába történő izomerizáció és a hidrogenolízis is.

2.1.3. A 2-metil-oxa-ciklobután esetében mindegyik reakcióirány megfigyelhető, a katalizátor milyensége és aktív helyeinek minősége, illetve állapota azonban jelentősen befolyásolja az arányokat.

2.1.4. A 2-metil-tetrahidrofuran esetében legszámottevőbb a platina hatására lejátszódó izomerizáció metilpropil-ketonná. Hasonló a szerepe a Rh/T-nak is, a többi katalizátoron azonban csak magasabb hőmérsékleten figyelhetők meg különböző nem vizsgált bomlási folyamatok / főképpen a dehidratáció/.

2.1.5. A 2-metil-tetrahidropirán átalakulása a 2-metil-tetrahidrofuranéval azonos, azzal a különbséggel, hogy itt a ketonná történő izomerizáció Pd/T hatására is végbemegy.

2.2. A reakcióirányok gyűrűtagszámtól való függését az alábbiakban foglalhatjuk össze:

2.2.1. Aldehiddé történő izomerizáció változása:

3 > 4; / az 5- és 6-tagu gyűrűs éter homológoknál az aldehidek képződése nem figyelhető meg/.

2.2.2. Ketonná történő izomerizáció változása:

5 $\approx$ 6 > 4 > 3 ;

2.2.3. Telitetlen alkoholokká történő izomerizáció csak a 2-metil-oxa-ciklobutánnál figyelhető meg a Ni/Al kivételével mindegyik katalizátoron./ Megjegyzem, hogy a 2-metil-etilén-oxid esetében Zn/Al katalizátoron is kimutatható az allilalkohol./

2.2.4. Hidrogenolízis a katalizátorok minőségétől függő mértékben ugyan, de csak a 3- és 4-tagu gyűrűs éterek esetében tapasztalható./ megjegyzendő, hogy szuper aktív katalizátorok hatására a 2-metil-tetrahidropirán is hidrogenolízist szenved./

2.3. Az általam vizsgált katalizátorok a 2-metil-oxa-cikloalkánok átalakulási irányaira gyakorolt hatásuk alapján a következő sorrend szerint csoportosíthatók:

2.3.1. Aldehiddé történő izomerizáció alapján a 2-metil-etilén-oxid esetében:

$$\text{Pd/T} > \text{Zn/Al} > \text{Cu/Al} \approx \text{Rh/T} \approx \text{Pt/T} > \text{Ni/Al};$$

a 2-metil-oxa-ciklobután esetében:

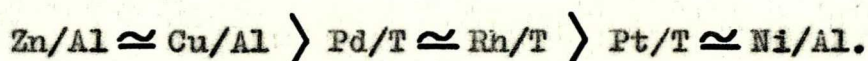
$$\text{Pd/T} \approx \text{Pt/T} \approx \text{Rh/T} > \text{Ni/Al} > \text{Cu/Al} > \text{Zn/Al}.$$

Ezen sorrendet összehasonlítva a buténolok megfelelő izomerizációs adataival - a kísérleti adatok további pontosítása nélkül - szignifikáns változás nem állapítható meg.

2.3.2. Ketonná történő izomerizációs aktivitás alapján nézve a katalizátorokat a következő megállapítások te-

hetők: a hat katalizátor közül főképpen a Pt/T, Rh/T és a Pd/T mutattak nagyfoku szelektivitást az 5- és 6-tagu gyűrűs éterek esetében./ Megjegyzendő, hogy a Pd/T nem mutatott aktivitást a tetrahidrofurán homológok izomerizációjában./

2.3.3. Telitetlen alkoholokká történő izomerizációs aktivitás alapján a katalizátorok a következőképpen csoportosíthatók:

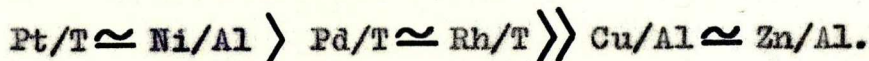


/Megjegyzések:

a Pd/T, Rh/T, Pt/T és Ni/Al nagy mértékű aktivitást mutat a telitetlen alkoholok továbbalakításában;

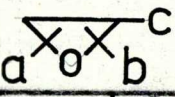
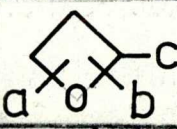
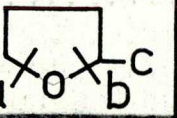
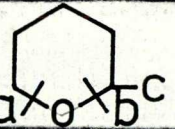
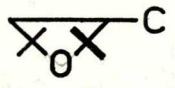
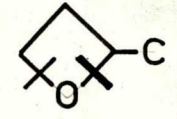
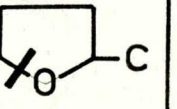
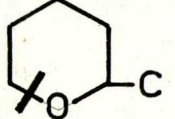
a 6. ábrán /4-9. ábra felső második ábrája/ az allilkarbinol nagymértékű /kb. 30%/ keletkezése a palládium katalizátor hidrogénező aktivitásának csökkenésével magyarázható./

2.3.4. A katalizátorok a gyűrűs éterek alkoholok képződésével járó hidrogenolízisében mutatott aktivitásuk alapján a következőképpen csoportosíthatók:



Az 1. táblázatban a 2-metil-oxa-cikloalkánok két C=O kötésének hasadása útján képződő termékek relatív nagyságát foglaltam össze.

1. táblázat

Katali- zátorok								
	a	b	a	b	a	b	a	b
Ni/Al	1	2	1	1	0	0	0	0
Cu/Al	1	3	1	2	min	0	0	0
Zn/Al	1	4	1	2	0	0	0	0
Rh/T	1	4	1	2	1	0	1	0
Pd/T	1	6	1	3	min	0	1	0
Pt/T	1	4	1	4	1	0	1	0
Σ								

3. Az izomerizáció és a hidrogenolízis mechanizmusának megismerése céljából végzett vizsgálatok.

A folyamatok mechanizmusának tanulmányozása céljából részletes vizsgálatokat végeztem a 2-metil-oxa-ciklobután átalakulása során képződő alábbi vegyületekkel: 1-butanol, 2-butanol, butiraldehid, metil-etil-keton, metilvinil-karbinol, krotalalkohol, allilkarbinol. A kísérleti körülmények azonosak a fenti gyűrűs éter vizsgálata során használtakal /3.1./. Ezenkívül megvizsgáltam a 2-metil-oxa-cikloalkánok átalakulását ammóniával előkezelt Pt/T és Pd/T katalizátorokon /3.2./, valamint a katalizátorhordozó /3.3./ és a hélium vivőgáz /pontosabban a hidrogén távollétének/ szerepét /3.4./ ezekben a folyamatokban. Tanulmányoztam még a 2-metil-tetrahidrofuránnal azonos kísérleti körülmények között a 2-metil-furán átalakulását is /3.6./.

3.1. A kísérleti adatok részletes leírásának igénye nélkül, táblázatban /2. táblázat/ összefoglalva közlöm a fentiekben ismertetett vegyületek átalakulásának főbb jellemzőit, nevezetesen a különböző katalizátorok jelenlétében tapasztalt fő átalakulási irányok nagyságát és hőmérsékleti optimumát.

A táblázatban közölt kísérleti megfigyeléseken kívül még a következőket jegyzem meg:

Kevésbé aktív katalizátorokon néhány esetben a krotilalkohol metil-vinil-karbinollá történő izomerizációja is megfigyelhető volt;

Ugyancsak lejátsszódik az allilkarbinol $\rightarrow$ krotilalkohol izomerizáció is;

Kísérleti tény a metil-vinil-keton és a kroton-aldehid képződése is.

A kísérleti adatokból az alábbi következtetések vonhatók le:

3.1.1. A telítetlen alkoholok izomerizációja és hidrogenolizise gyorsabb folyamat a telített alkoholok és a megfelelő oxóvegyületek azonos kísérleti körülmények közötti átalakulásánál.

3.1.2. A telítetlen alkoholok közül a metil-vinil-karbinol átalakulása a leggyorsabb, kivéve a Cu/Al és Zn/Al katalizátorokat, ahol a krotilalkohol alakul át leggyorsabban.

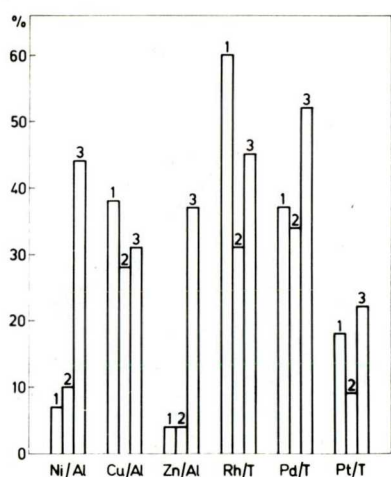
3.1.3. Noha találhatók törvényszerűségek az irodalomban az általam vizsgált katalizátorok aktivitását és szelektivitását illetően, a kiegészítések és a tanulmá-

2. táblázat

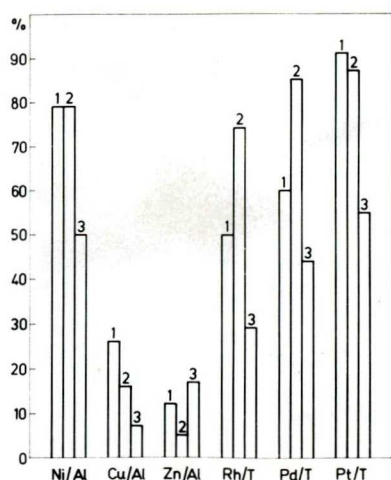
Kat.			1-Buta- nol	2-Buta- nol	Butir- aldehid	Metil- etil- keton	Metil- vinil- karbinol	Krotil- alkohol	Allil- karbi- nol
Ni	I	C ^o	Bomlás, □	Bomlás	—	—	150 200		250
		%	Bomlás, □	Bomlás	—	—	15 45	min.	10
	^{+H}	C ^o	300	250	150	150	150 200	150	150
		%	6	30	5	10	50 20	80	90
Cu	I	C ^o		■	—	—	300	300	350
		%	□	■	—	—	30	40	30
	^{+H}	C ^o	350	300	300	300	250	200 300	300
		%	30	10	20	20	8	10 20	16
Zn	I	C ^o	Bomlás	Bomlás	—	Bomlás	200 300	Bomlás	Bomlás
		%							
	^{+H}	C ^o	400	300	300	Bomlás	200 300	Bomlás	Bomlás
		%	30	35	15		17 5		
Rh	I	C ^o	Bomlás	Bomlás	Bomlás	—	200	100 200	100 250
		%	Bomlás	Bomlás	Bomlás	—	45	50 60	25 20
	^{+H}	C ^o	Bomlás	250	Bomlás	200	200	100 200	100 250
		%	Bomlás	25	Bomlás	6	30	50 15	75 20
Pd	I	C ^o	Bomlás	Bomlás	Bomlás	Bomlás	200	100 250	200
		%	Bomlás	Bomlás	Bomlás	Bomlás	55	20 50	35
	^{+H}	C ^o	Bomlás	300	Bomlás	Bomlás	200	100 250	100 250
		%	Bomlás	20	Bomlás	Bomlás	45	80 20	90 30
Pt	I	C ^o	Bomlás+ Dibutil- éter 23%	Bomlás	Bomlás	—	250	200	
		%					20	20	min.
	^{+H}	C ^o	300	300	250	200	200	100	100 200
		%	13	26	8	10	55	90	90 100

Jelmagyarázat: I izomerizáció, ^{+H} hidrogénezés - dehidrogénezés,
 □ intra- és intermolekuláris dehidratáció,
 ■ intramolekuláris dehidratáció.

nyozott folyamatok jobb megértése és a felállított törvényszerűségek érvényességének vizsgálata illetve kiterjesztése érdekében, valamint az impulzustechnika alkalmazhatóságának érzékeltetése céljából a katalizátorokat aktivitásuk és szelektivitásuk alapján a következő módon csoportosíthatjuk: a Pt/T, Pd/T, Rh/T és a Ni/Al aktivitása a telítetlen alkoholok átalakításában jelentősen nagyobb, szelektivitásuk pedig kisebb a Cu/Al és a Zn/Al katalizátorokénál. Az előbbiek katalizálják mind a hidrogénezést, mind az izomerizációt, míg a Cu/Al csak az izomerizációt /itt a hidrogénezés szekunder folyamat/, a Zn/Al pedig csak a metil-vinil-karbinol izomerizációját katalizálja /18, 19. ábra/.



18. ábra. A katalizátorok izomerizáló aktivitása a telítetlen alkoholok oxo-vegyületekké történő átalakításában /1 krotilalkohol, 2 allilkarbinol, 3 metil-vinilkarbinol/



19. ábra. A katalizátorok hidrogénező aktivitása telítetlen alkoholok esetében /1 krotilalkohol, 2 allilkarbinol, 3 metil-vinilkarbinol/

A nikkel és a platinafémek a C=O kötés hidrogénezésében a Cu/Al katalizátornál jelentősen kisebb aktivitást mutattak.

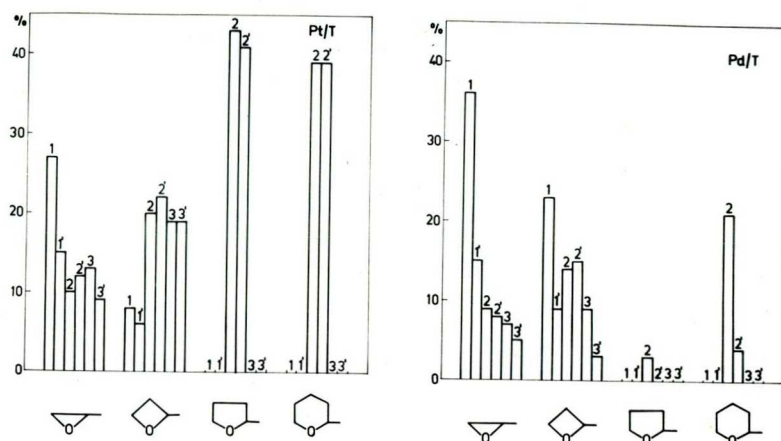
3.1.4. Az előzőekben felsorolt vegyületek átalakulásának sebességét és a fő reakcióviszonyokat összehasonlítva a 2-metil-oxa-ciklobután hasonló kísérleti körülmények közötti jellemzőivel, szignifikáns, egyértelmű változás nem állapítható meg.

A 2-metil-oxa-ciklobután átalakulása során a katalizátor milyenségétől függő mértékben ugyan, de olyan különböző szimultán és konszekutív folyamatok is végbemennek, amelyek azonos végtermék képződésével járnak. A kísérleti adatok alapján olyan következtetés levonása is indokoltnak tűnik, mely szerint a gyűrűs éterek izomerizációjakor keletkező oxovegyületek egy és ugyanazon katalizátoron is, - annak aktivitásától függően - különböző mechanizmussal képződnek.

3.2. A 2-metil-oxa-cikloalkánokkal ammónia-gázzal előkezelt Pd/T és Pt/T katalizátorokon, hidrogén vivőgázárammal folytatott vizsgálatok főbb konklúziói /20. és 21. ábra/:

3.2.1. Az ammónia a két katalizátor hidrogénező képességét nem befolyásolja.

3.2.2. Az ammónia nem mérgezi a Pt/T katalizátor azon aktív helyeit, amelyek a ketonok képződéséért felelősek. Hatással van azonban a 2-metil-etilén-oxid — propionaldehid folyamatra.



20.-21. ábra. A termék összetétel változása a 2-metil-oxa-cikloalkánok ammóniával előkezelt Pd/T és Pt/T katalizátorokon történő átalakulása során /1,1' aldehid; 2,2' keton; 3,3' alkoholok; a jelzett oszlopok az ammóniával előkezelt katalizátorok esetében kapott kísérleti adatokat jelentik/

3.2.3. A Pd/T katalizátor izomerizáló aktivitására az ammónia nagyobb hatással van mint a Pt/T katalizátorra. Mind a 3-, mind a 4-tagú gyűrűs étereknél ugyanis mérgezi az aldehidképződést katalizáló aktív helyeket, valamint a ketonra történő izomerizációt a 6-tagú gyűrűs étereknél.

3.2.4. A fenti kísérleti adatok alapján arra lehet következtetni, hogy a gyűrűs éterek izomerizációjának mechanizmusa mind a gyűrűtagszám, mind a katalizátor függvényében változik, s nem azonos a keton, valamint az aldehidképződés mechanizmusa sem. A gyűrűs éterek aldehidképpé történő izomerizációjában jelentős szerepet töltenek be a katalizátorok elektrofil karakterű helyei, ugyancsak az utóbbiakkal magyarázható a hattagú gyűrűs éterek Pd/T katalizátoron ketonokká történő izomerizá-

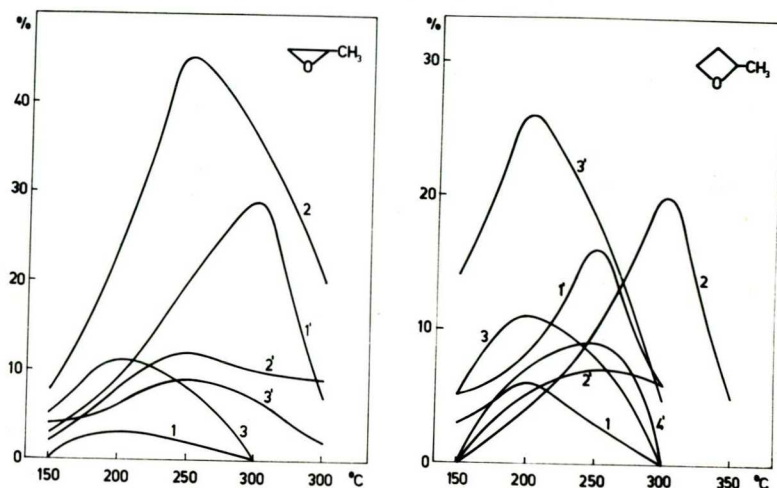
ciója is. Teljesen más mechanizmussal értelmezhető a 3-, 4-, 5- és 6-tagu gyűrűs éterek Pt/T katalizátoron és a 3-, 4- és 5-tagu gyűrűs éterek Pd/T katalizátoron ketonokká történő izomerizációja. Ezen folyamatok lejátszódásában a fémkatalízis szerepét kell hangsúlyozni.

3.3. A katalizátorhordozók hatása a 2-metil-oxa-cikloalkánok átalakulására. A katalizátorhordozó-hatás tanulmányozása céljából termoliton, valamint Pt/T, Pt/C, Cu/Al és Cu/SiO₂ katalizátorokon vizsgáltam a 2-metil-oxa-cikloalkánok átalakulását.

3.3.1. A katalizátorhordozóként alkalmazott termolit aktívnak bizonyult a 2-metil-oxa-ciklobután átalakításában /26. ábra/, 250°C-on mintegy 50 %-os átalakulást szenved butiraldehid /10 %/ és allilkarbinol /20 %/ képződése közben. Ugyanilyen kísérleti körülmények között a három telítetlen alkohol izomer átalakulását vizsgálva megállapítható: az allilkarbinol stabilnak bizonyult; a metil-vinil-karbinol 30 %-a alakul át különböző fragmensekké; a krotalalkohol 50 %-os konverzióval alakul át - a 2-metil-oxa-ciklobutánhoz hasonlóan - allilkarbinol és metil-vinil-karbinol képződése közben. Hangsúlyozandó a butiraldehid képződés elmaradása. A 2-metil-etilén-oxid, a 2-metil-tetrahidrofuran és a 2-metil-tetrahidropirán esetében termoliton csak kisebb bomlás volt megfigyelhető /200-300°C/.

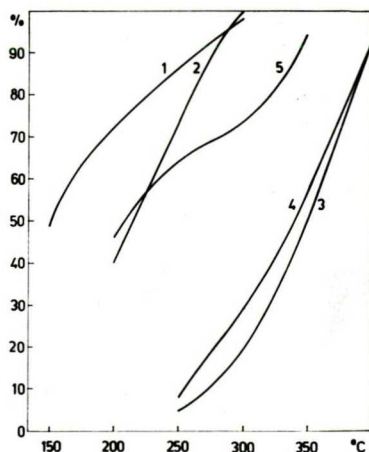
3.3.2. A Pt/T és a Pt/C katalizátorokon az 5- és 6-tagu gyűrűs éterek átalakulásában nem találunk különbséget,

szemben a három- és négytagu gyűrűs éterekkel, amelyeknél Pt/C katalizátoron az izomerizáció iránya a ketonok képződése felé tolódott el /22. és 23. ábra/.



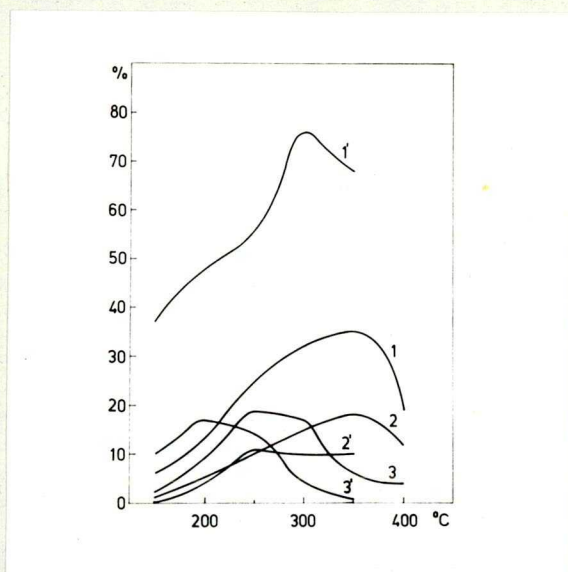
22.-23. ábra. A 2-metil-etilén-oxid és a 2-metil-oxa-ciklobután átalakulása során a termékösszetétel változása Pt/C és Pt/T katalizátorokon / 1,1' aldehid; 2,2' keton; 3,3' alkoholok; 4,4' telítetlen alkoholok; a nem jelzett görbék a Pt/C, a jelzett görbék a Pt/T katalizátor esetében kapott kísérleti eredményeket mutatják/

3.3.3. A 2-metil-oxa-cikloalkánok Cu/SiO₂ katalizátoron történő átalakulásának sebessége jól érzékelhető a 24. ábrán.



24. ábra. A 2-metil-oxa-cikloalkánok konverziójának változása Cu/SiO₂ katalizátoron a hőmérséklet függvényében /1 2-metil-etilén-oxid, 2 2-metil-oxa-ciklobután, 3 2-metil-tetrahydrofuran, 4 2-metil-tetrahydropirán, 5 allilalkohol/

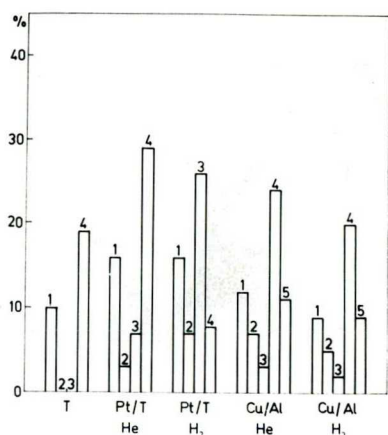
Hasonlóan a Cu/Al-hoz, az izomerizációs folyamatok termékeinek képződése csak a 3- és 4-tagu gyűrűs éterek átalakulása során volt megfigyelhető. Jelentős hordozóhatás tapasztalható a 2-metil-etilén-oxid esetén, amely a Cu/SiO₂ katalizátoron nagyfokú szelektivitással izomerizálódott propionaldehiddé /25. ábra/. Az aldehiddé történő izomerizáció primer jellegét igazolja az izomer allilalkohol hasonló körülmények közötti lassabb átalakulása /24. ábra/ és a reakcióirányokban megmutatkozó kisebb szelektivitás.



25. ábra. Hordozóhatás a 2-metil-etilén-oxid réz katalizátorokon történő átalakulásában / 1,1' propionaldehid; 2,2' acetón; 3,3' propanol; a nem jelzett görbék Cu/Al, a jelzett görbék Cu/SiO₂ estében kapott kísérleti adatokat mutatják/

3.4. Hélium vivőgáz alkalmazásával Cu/Al, Pt/T és Pt/C katalizátorokon folytattam vizsgálatokat.

3.4.1. Pt/T katalizátoron a 2-metil-oxa-ciklobután esetében a termolithoz hasonló irányu /3.3.1./, de nagyobb sebességű /50%-os konverzió már 200°C-on megfigyelhető/ átalakulást tapasztaltam /26. ábra/.

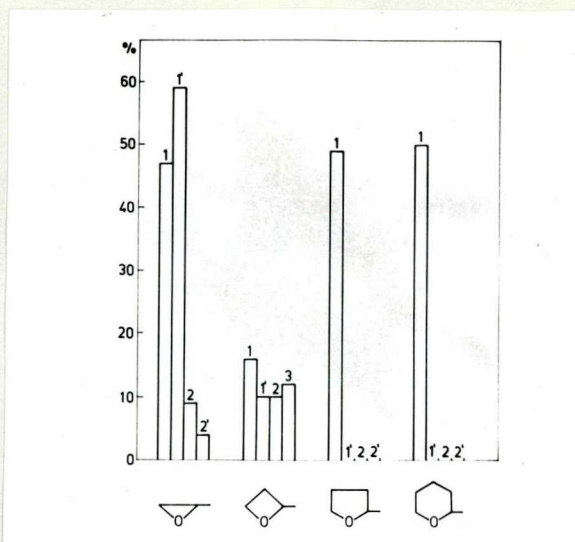


26. ábra. A 2-metil-oxa-ciklobután különböző kísérleti körülmények közötti átalakulásánál képződött főbb termékek maximális hozamai / 1 butiraldehid, 2 metil-etil-ke-ton, 3 1-butanol + 2-butanol, 4 telítetlen alkoholok, 5 metil-vinil-ke-ton/

Hasonló kísérleti körülmények között a krotilalkohol konverziója 200°C-on 95%. Különböző fragmensek képződnek, butiraldehid keletkezése nem figyelhető meg. Hasonló körülmények között a 2-metil-tetrahidrofuran és a 2-metil-tetrahidropirán stabilnak bizonyultak, izomerizáció magas hőmérsékleten sem játszódott le.

3.4.2. A Cu/Al aktivitására a vivőgáz megváltóztatása nem gyakorolt jelentős hatást. A Cu/Al katalizátoron hasonló irányu átalakulás tapasztalható, mint Pt/T-on hélium vivőgáz estében, azzal a különbséggel, hogy a 2-metil-oxa-ciklobutánból jelentős mennyiségű metil-vinil-ke-ton /10%/ is képződik. Megjegyzendő, hogy a fenti kísérleti paraméterek mellett a krotilalkoholból butiraldehid /kb. 7%/ is keletkezett.

3.4.3. Pt/C katalizátoron csupán a 2-metil-etilén-oxid esetében nincs jelentős különbség a két vivőgáz hatásában, a 4-, 5- és 6-tagu gyűrűs éterek átalakulásának sebessége jelentős mértékben lecsökken, sőt az utóbbi kettő vizsgálata során a megfelelő ke-tonokká történő izomerizáció teljesen elmarad /27. ábra/.



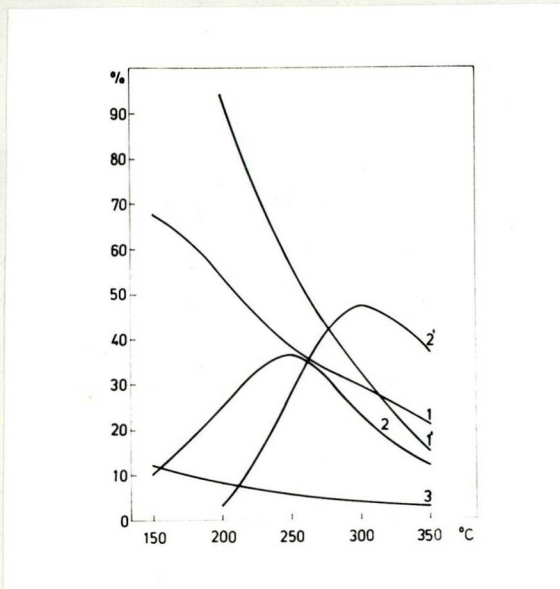
27. ábra. A vivőgáz hatása a 2-metil-oxa-cikloalkánok Pt/C katalizátoron történő átalakulására /1,1' keton; 2,2'alkoholok; 3 metil-vinil-keton; a jelzett oszlopok a hélium-, a nem jelzett oszlopok a hidrogén vivőgáz jelenlétében tapasztalt kísérleti adatokat mutatják/

Tehát a gyűrűs éterek Pt/T és Pt/C katalizátorokon történő átalakulásában - szemben a Cu/Al katalizátorral - a hidrogén jelenléte meghatározó jelentőségű.

3.5. A 2-metil-oxa-ciklobután esetében tanulmányoztam a kontaktidő megváltoztatásának a termékösszetételre gyakorolt hatását Pt/T katalizátoron. A kontaktidőt a katalizátor-ágy hosszának és a vivőgáz áramlási sebességének a változtatásával befolyásoltam. Ezen vizsgálatok leglényegesebb következtetése - összevetve más kísérleti adataim konklúzióival -, hogy a butiraldehid és az 1-butanol képződése szimultán, primer folyamatok eredménye. /Felmerülhet még annak a variációnak a valószínűsége, amely szerint mindkét termék allilkarbinolból keletkezik, tehát ugyancsak szimultán, de szekunder folyamatok során. Ez a feltevés kísérletileg nem nyert igazolást, hiszen az allilkarbinolból a vizsgált körülmények között kevés butiraldehid keletkezik./

3.6. Ugyancsak a gyűrűs éterek ketonokká történő izomerizációjában a kemisorbeált hidrogén meghatározó szerepét támasztja alá a 2-metil-furán hidrogenolízisének a

2-metil-tetrahidrofuran izomerizációjához hasonló lefutása /28. ábra/.



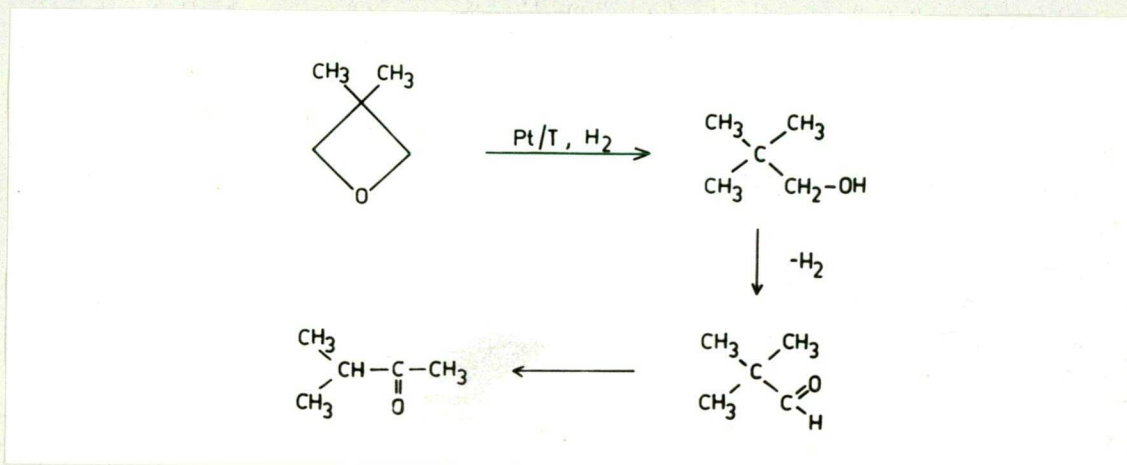
28. ábra. A 2-metil-furán és a 2-metil-tetrahidrofuran Pt/T katalizátoron hidrogén jelenlétében történő átalakulása során a termékösszetétel változása a hőmérséklet függvényében /1 2-metil-furán, 1' 2-metil-tetrahidrofuran, 2 metil-propil-keton a 2-metil-furánból, 2' metil-propil-keton a 2-metil-tetrahidrofuranból, 3 2-metil-tetrahidrofuran a 2-metil-furánból/

B./ Más gyűrűs éterekkel végzett vizsgálatokból levonható következtetések

1. A 2-etil-etilén-oxid esetében alacsony hőmérsékleten /150°C-on/ oxovegyületek képződnek, keletkezésük primer volta valószínű. Egyébként a butiraldehiddé történő izomerizáció sebessége nagyobb, mint a metil-etil-keton képződése.

2. A 3,3-dimetil-oxa-ciklobután Pt/T, Cu/Al, Zn/Al és Ni/Al katalizátorokon történő átalakulásánál az oxovegyületek képződése alárendelt jelentőségű / 200°C alatt nem figyelhető meg a trimetil-acetaldehid képződése/. E kísérleti tény a telitetlen alkoholokon át végbemenő izomerizációs mechanizmus mellett szól /itt ugyanis telitetlen alkoholok nem keletkezhetnek/. 200°C felett a trimetil-acetaldehid és ennek izomerizációs terméke, az izo-

propil-metil-ke-ton képződése a következő módon magyarázható:



3. A 2-n-butil-oxa-ciklobután Pt/T és Cu/Al katalizátorokon történő vizsgálatának kísérleti adatai primér folyamatként szintén a telítetlen alkoholok keletkezését támasztják alá /3. táblázat/.

3. táblázat

Katalizátorok	oxovegyületek %	alkoholok %	telítetlen alkoholok %
Pt/T	13	65	min
Cu/Al	15	10	30

A Cu/Al-on a telítetlen alkoholok mintegy 30%-os hozammal keletkeznek, Pt/T katalizátoron pedig főképpen telített alkoholok képződnek /65%/ vagy a gyűrűs éter közvetlen hidrogenolizise, vagy a telítetlen alkoholok, mint átmeneti termékek hidrogénezése útján.

4. A cisz 7-oxa-biciklo-/4,2,0/oktán a 2-n-butil-oxa-ciklobutánnal azonos körülmények között, ahhoz hasonlóan alakul át. Pt/T katalizátoron már 150°C-on 60%-ban

2-oximetil-ciklohexanollá, Cu/Al katalizátoron 150°C-on 3-oximetil-ciklohexénné alakul át. Az oxovegyületek maximális mennyisége az egész hőfokintervallumban nem haladja meg a 10%-ot./ Megjegyzendő, hogy a cisz 7-oxa-biciklo-/4,2,0/oktán 20000-es mólsúlyu polietilénlikolt tartalmazó termoliton - a gázkromatográfiás kísérleti körülmények között, mind hidrogén, mind nitrogén vivőgázáramban - formil-ciklohexán és nagymennyiségű 3-oximetil-ciklohexén keletkezése közben izomerizálódik./ E téren folytatott vizsgálatok alapján megállapítást nyert, hogy az izomerizációért a savas karakterű aktív helyek a felelősek. Azonos kísérleti körülmények között a 3-oximetil-ciklohexén nem izomerizálódik formil-ciklohexánná. Ez utóbbi megfigyelés alapján a 7-oxa-biciklo-/4,2,0/oktán esetében az aldehidképződés savanyu centrumok hatására bekövetkező primér változásnak fogható fel.

C./ Az α, ω -teraszubsztituált oxa-cikloalkánok izomerizációja és hidrogenolizise

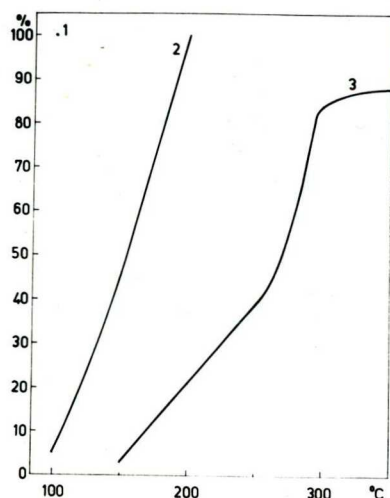
A gyűrűs éterek izomerizációjának és hidrogenolizisének tanulmányozása során szükségszerűvé vált az α, ω -teraszubsztituált gyűrűs éterek, tehát az α és ω helyzetben C-H kötést nem tartalmazó vegyületek fém kontaktok hatására végbemenő átalakulásainak vizsgálata. A nevezett téma terület kijelölése azért volt fontos, hogy a gyűrűs éterek oxovegyületekké történő izomerizációját olyan esetben is megvizsgálhassuk, amikor a folyamat magyarázatához

elvileg az alkil csoportok vándorlását kell feltételezni, és ezáltal bizonyítékkal lehessen szolgálni az izomerizáció intramolekuláris mechanizmusának létjogosultságához is. Eme kísérleti megfigyelések ugyanakkor a fémkatalizátorok hatásmechanizmusának megismeréséhez is hozzájárulhatnak.

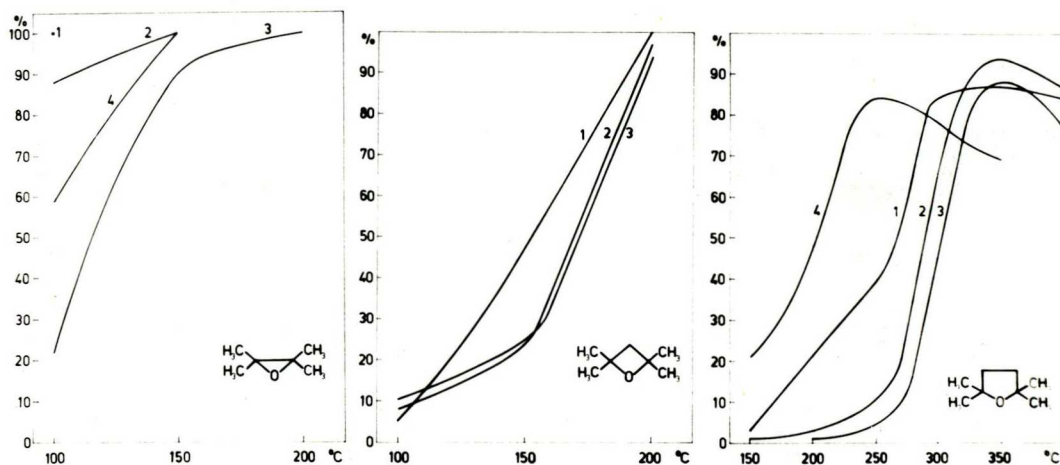
A nevezett gyűrűs éterek átalakulását kellő részletességgel elsősorban csak az izomerizáció és a hidrogenolízis szempontjából vizsgáltam, s a kísérő mellékreakciókat - még ha azok egyes esetekben főreakciónak is bizonyultak - részletesen nem tanulmányoztam. A bevezetés során szükségesnek tartom megjegyezni, hogy a 2,2,4,4-tetrametil-oxa-ciklobután és a 2,2,5,5-tetrametil-tetrahidrofuran izomerizációjára és hidrogenolízisére vonatkozóan irodalmat nem találtam, - a nevezett négytagu gyűrűs éter szintézisét is a JATE Szerves Kémiai Intézetében írták le először /34/.- A tetrametil-etilén-oxid izomerizációja elektrofil jellegű katalizátorok jelenlétében azonban már a korábbiakban is bizonyítást nyert /24/, hidrogenolízisét pedig litium-tetrahidro-aluminát jelenlétében vizsgálták /25/.

Az alábbiakban összegzem azokat a kísérleti adatokat, amelyeket a három gyűrűs éter homolog Pt/T, Rh/T, Pd/T és Cu/Al katalizátorokon 100-400°C között, hidrogénvivőgáz jelenlétében impulzus technikával történő tanulmányozása során kaptam.

1. Az α,ω -tetrametil-oxa-cikloalkánok stabilitására vonatkozóan a 29.-32. ábrák tájékoztatnak.



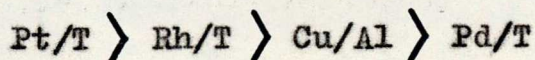
29. ábra. Az α,ω -tetrametil-oxa-cikloalkánok konverziójának változása Pt/T katalizátoron a hőmérséklet függvényében /1 tetrametil-etilén-oxid, 2 2,2,4,4-tetrametil-oxa-ciklobután, 3 2,2,5,5-tetrametil-tetrahidrofurán/



30.-32. ábra. Az α,ω -tetrametil-oxa-cikloalkánok konverziójának változása különböző katalizátorokon a hőmérséklet függvényében / 1 Pt/T, 2 Rh/T, 3 Pd/T és 4 Cu/Al/

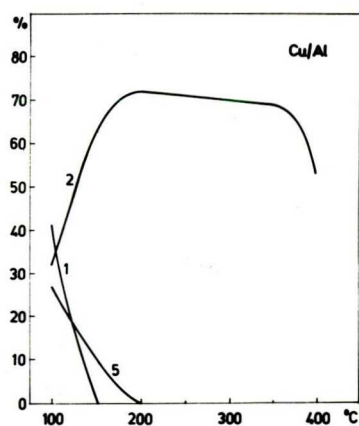
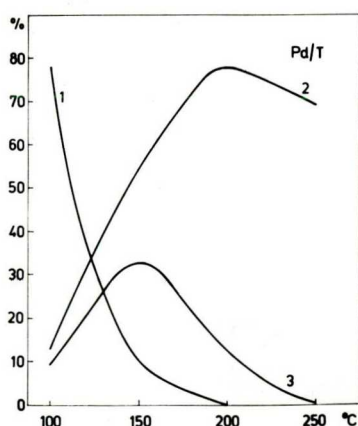
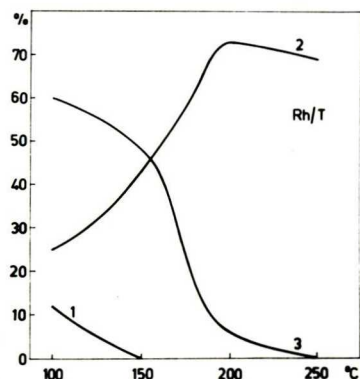
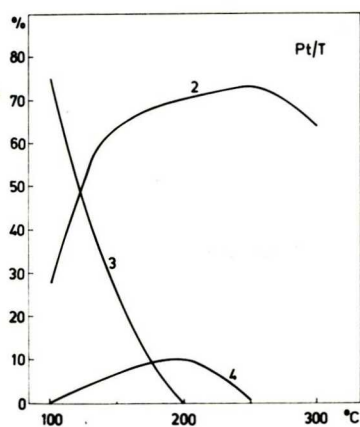
1.1. A gyűrűs éterek stabilitása a gyűrűtagszámmal egyenesen arányos.

1.2. A katalizátor okozta szignifikáns változások a tetrametil-etilén-oxid, valamint a tetrametil-tetrahidrofurán esetében figyelhetők meg. A katalizátorok a tetrametil-etilén-oxid átalakulására gyakorolt aktivitásuk alapján a következő módon rangsorolhatók:

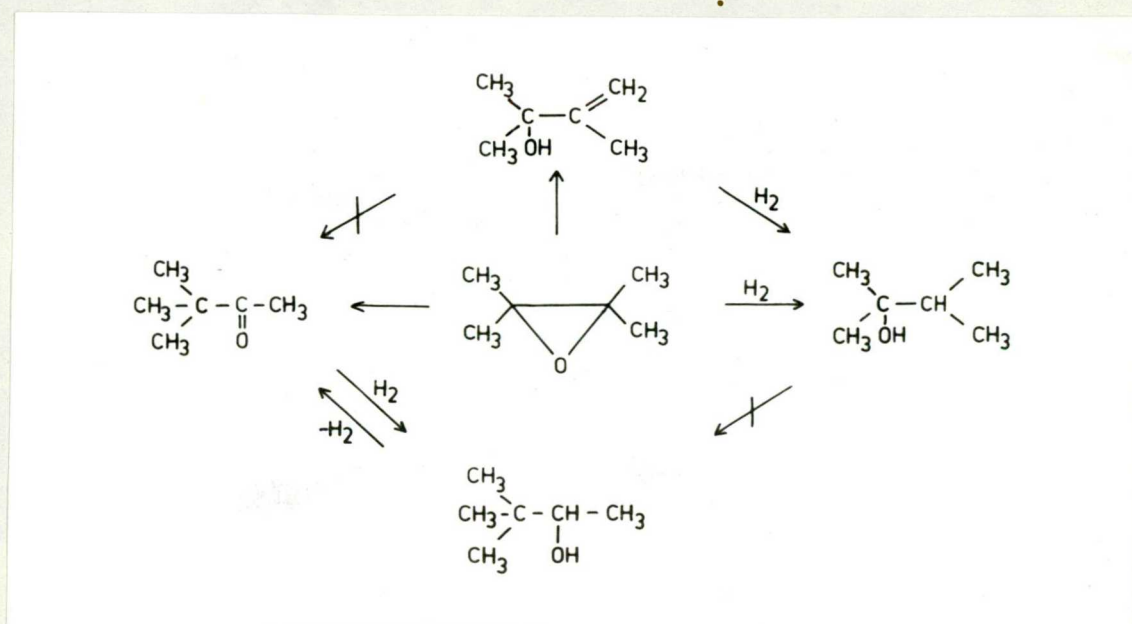


A sorrend az átalakulási irányokkal jól magyarázható. Ugyancsak ezzel magyarázható a tetrametil-tetrahidrofuran esetében a Cu/Al kontakt nagymértékű aktivitása.

2. A tetrametil-etilén-oxid termolithordozós platina, palládium és ródium, valamint a Raney-típusú rézkatalizátoron hidrogén jelenlétében történő átalakulásának irányaira vonatkozóan a 33.-36. ábrák, valamint az alábbi képletséma nyújtanak kellő áttekintést.



33.-36. ábra. A tetrametil-etilén-oxid átalakulása során a termékösszetétel változása a hőmérséklet függvényében / 1 tetrametil-etilén-oxid, 2 terciér-butil-metil-ke-ton, 3 izo-propil-dimetil-karbinol, 4 terciér-butil-metil-karbinol, 5 izo-propenil-dimetil-karbinol/



2.1. A Pt/T, Pd/T és Rh/T katalizátorokon két párhuzamosan végbemenő, egymástól független folyamat, a tercier-butil-metil-keton képződésével járó izomerizáció és az izo-propil-dimetil-karbinol keletkezését eredményező hidrogenolízis játszódik le. A vizsgált hőfokintervallumban a palládium katalizátor esetében főreakció az izomerizáció, a platina és ródium katalizátorok alacsony hőmérsékleten főképpen a hidrogenolízist segítik elő, magasabb hőfokon pedig az izomerizáció a fő folyamat.

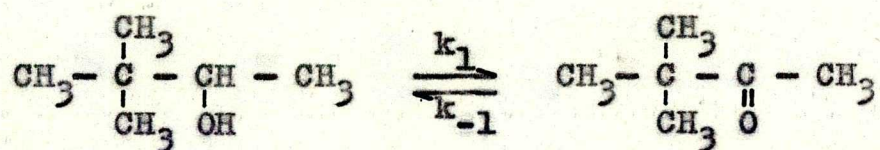
2.2. Cu/Al katalizátoron két irányú izomerizáció - a megfelelő keton és telítetlen alkohol képződése - történik, hidrogenolízis egyáltalában nem figyelhető meg.

2.3. A tetrametil-etilén-oxid átalakulása azokon a katalizátorokon gyorsabb, amelyek a gyűrű hidrogenolízisét segítik elő /30. ábra/.

2.4. A folyamatok mechanizmusának megismerése, valamint a katalizátorok okozta különbségek, illetve jellegzetességek értelmezése céljából részletes vizsgálatokat végez-

tem - a tetrametil-etilén-oxiddal azonos körülmények mellett - tercier-butil-metil-ketonnal, izo-propil-dimetil-karbinollal, izo-propenil-dimetil-karbinollal, valamint a tercier-butil-metil-karbinollal. A kísérleti adatok részletes ismertetésének igénye nélkül ezen vizsgálatok következtetései az alábbiakban foglalhatók össze:

2.4.1. A Pt/T és a Rh/T igen nagy aktivitást és szelektivitást mutatott a



reakcióban / ahol $k_{-1} \gg k_1$ /, ugyanakkor a Pd/T és a Cu/Al a tercier-butil-metil-keton hidrogénezését egyáltalán nem katalizálja.

2.4.2. Sem a két alkohol-izomer, sem a keton esetében a szénváz izomerizációja nem figyelhető meg.

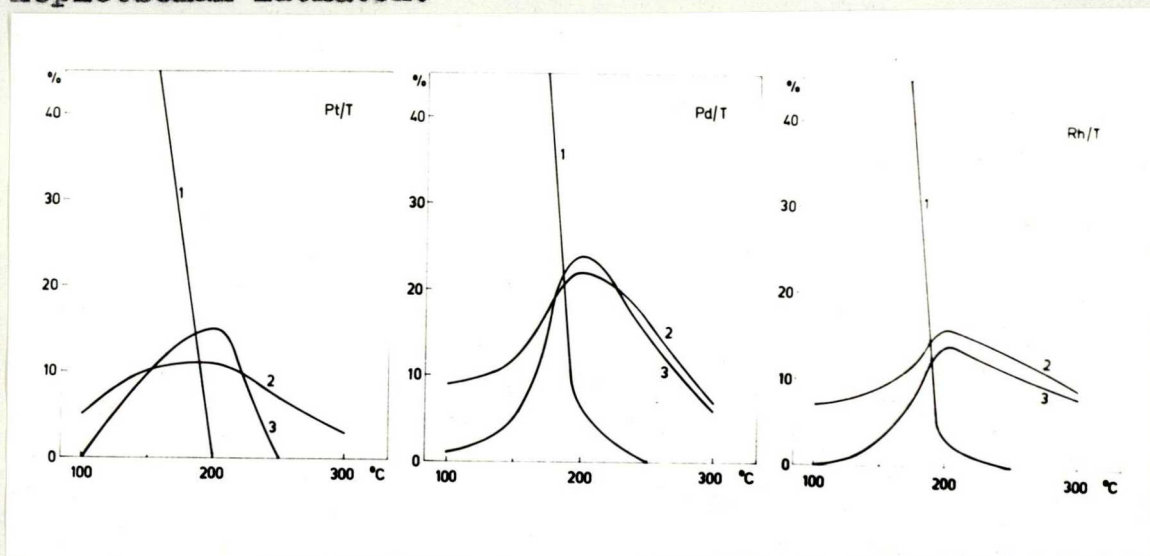
2.4.3. A kiegészítő vizsgálatok alapján nagy valószínűséggel állitható az izomerizáció és a tercier-alkohol képződésével járó hidrogenolízis primer jellege, noha az utobbi keletkezése az átmeneti termék - izo-propenil-dimetil-karbinol - hidrogénezésével is reálisan értelmezhető.

2.5. A tercier-butil-metil-karbinol keletkezése a tetrametil-etilén-oxid átalakulása során képződő tercier-butil-metil-keton hidrogénezésének az eredménye, tehát nem primer folyamat terméke.

2.6. Megjegyzések a katalizátorok aktivitásával kapcsolatban: a fentiekben ismertetett vizsgálatokat kellően dezaktivált Pt/T, Pd/T és Rh/T katalizátorokon lehetett

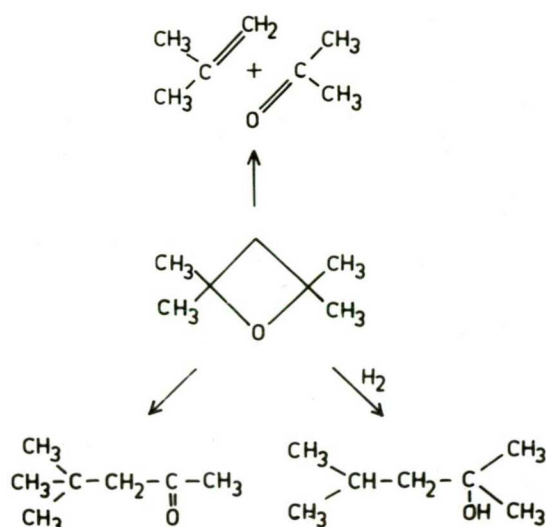
elvégezni, ugyanis hidrogénnel frissen aktivált katalizátorokon a tetrametil-etilén-oxid már 100°C-on teljes bomlást szenvedett. Ezen kísérleti adatok is a termolít-hordozós fémkatalizátorok aktiv helyei minőségének nagyfokú heterogenitását mutatják.

3. A 2,2,4,4-tetrametil-oxa-ciklobután átalakulását Pt/T, Rh/T és Pd/T katalizátorokon hidrogén jelenlétében vizsgáltam. A kísérleti adatokat a 37.-39. ábrákon foglaltam össze, a fő átalakulási irányok pedig az alábbi képletsémán láthatók:



37.-39. ábra. A 2,2,4,4-tetrametil-oxa-ciklobután átalakulása során a termék összetétel változása a hőmérséklet függvényében /1 2,2,4,4-tetrametil-oxa-ciklobután, 2 neo-pentil-metil-ke-ton, 3 izo-butyl-dimetil-karbinol/

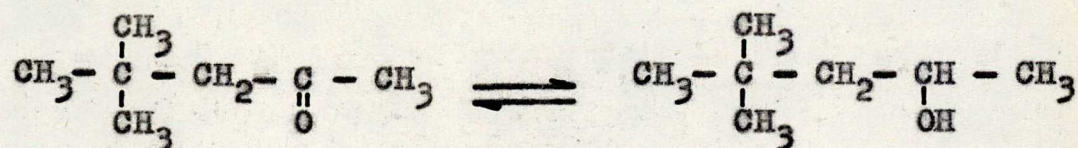
3.1. Noha a legnagyobb mértékű a négytagu gyűrűs éterekre jellemző /26/ termikus bomlási folyamat, - amely a molekula két részre történő hasadása útján izobutén és acetone képződésével jár -, a tetrametil-etilén-oxidhoz hasonlóan megfigyelhető a két egymás mellett végbemenő folyamat: a hidrogenolízis és az izomerizáció.



A két folyamat - ellentétben a tetrametil-etilén-oxidnál tapasztaltakkal - hőmérséklettől függő változása közel azonos, ami - hasonlóan az aliciklusos szénhidrogének katalitikus hidrogenoliziséhez - a négytagu gyűrűk nagyobb stabilitásával magyarázható.

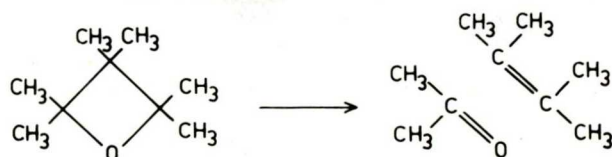
3.2. Az izo-butil-dimetil-karbinollal és az izo-butenil-dimetil-karbinollal, valamint a neo-pentil-metil-ke-tonnal elvégzett vizsgálatok eredményei - hasonlóan a tetrametil-etilén-oxidnál leírtakhoz - a 4-tagu gyűrűs éter izomerizációjának primer jellegére, valamint az izo-butil-dimetil-karbinol képződésének kétféle mechanizmusára engednek következtetni.

3.3. Hasonlóan a tetrametil-etilén-oxidnál leírtakhoz a Pt/T és Rh/T igen nagy aktivitást és szelektivitást mutatott a



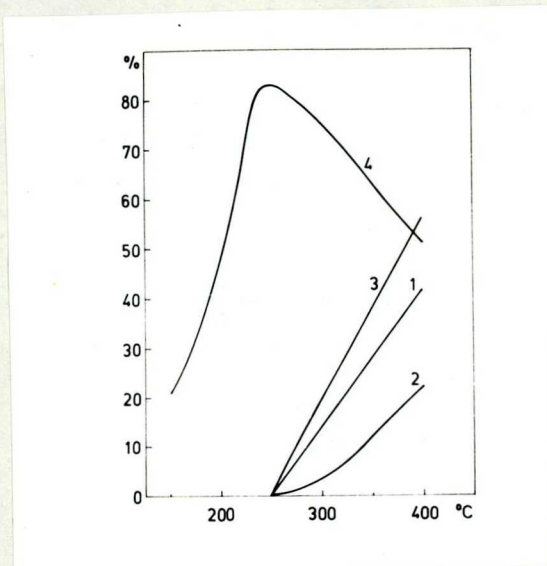
reakcióban, míg a palládium ezen keton hidrogénezését sem katalizálta.

3.4. E helyen emlitem meg a hexametil-oxa-ciklobután Pt/T és Cu/Al kontaktok jelenlétében végzett vizsgálatának eredményét, amely szerint a nevezett vegyület esetében sem izomerizációt, sem hidrogenolizist nem tapasztaltam. A hexametil-oxa-ciklobután ugyanis már relative alacsony hőmérsékleten acetonná és tetrametiletilénné fragmentálódik:



4. A 2,2,5,5-tetrametil-tetrahidrofurán átalakulását Pt/T, Rh/T, Pd/T, Cu/Al és Pt/C katalizátorok jelenlétében vizsgáltam impulzus technikával.

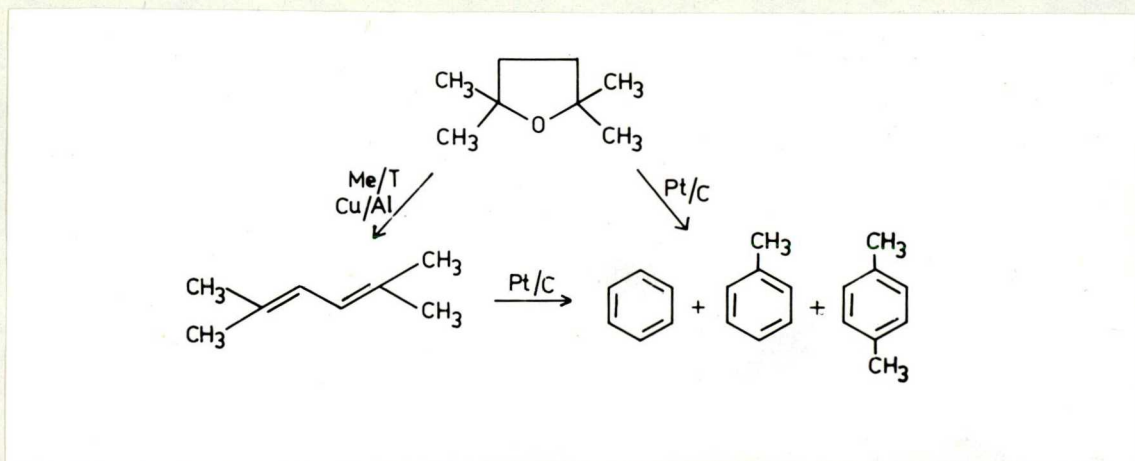
Szemben a három- és négytagu gyűrűs éterekkel, a 2,2,5,5-tetrametil-tetrahidrofurán esetében sem az izomerizáció, sem a hidrogenolízis termékeinek képződése nem volt megfigyelhető, ugyanis e vegyület hasonló kísérleti körülmények között viszonylag stabilnak bizonyult, s csak magasabb hőmérsékleten alakult át dehidratálás útján 2,5-dimetil-2,4-hexadiénné. A dehidratálásban legnagyobb aktivitást a Cu/Al katalizátoron mutatott /40. ábra/.



40. ábra. A 2,2,5,5-tetrametil-tetrahydrofuran átalakulása során a 2,5-dimetil-2,4-hexadién hozamváltozása a hőmérséklet függvényében különböző katalizátorokon / 1 Pt/T, 2 Rh/T, 3 Pd/T, 4 Cu/Al/

A gyűrűs éterek dehidratálása mechanizmusának vizsgálatával nem foglalkoztam.

Pt/C katalizátoron az átmeneti termékként képződött dién benzol, toluol és p-xilol keletkezése közben aromatizálódott.



E kísérleti tény a hordozók hatására az aromatizáció Tétényi és Paál /27/ által felvetett és bizonyított mechanizmusának igazolásához szolgáltat néhány adatot.

III. Kisérleti rész

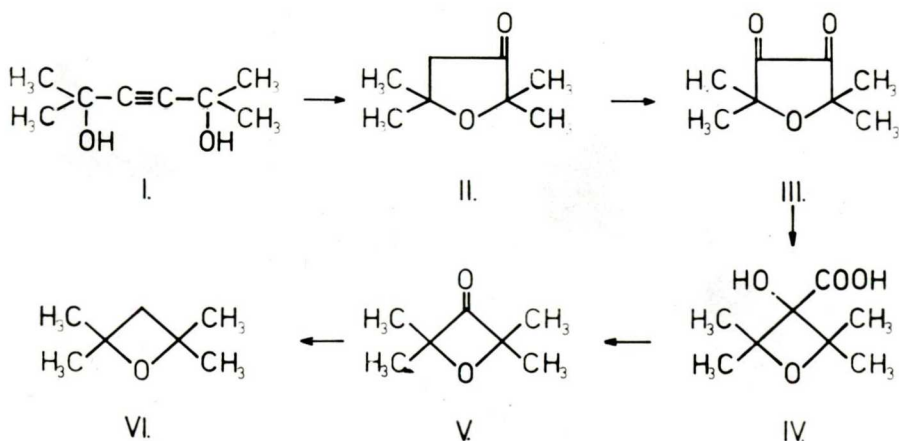
A./ Szintézisek

1. Tetrametil-etilén-oxid /2,3-dimetil-2,3-epoxibután/ előállítása /28/:

1.1. Tetrametil-etilén-klorhidrin /29/: 80 g vízmentes pinakolt reagáltattam moláris arányos mennyiségű száraz hidrogénkloriddal. A keletkezett sötét folyadékot vízbe öntöttem. A kivált klorhidrin /3-klor-2,3-dimetil-2-butanol/ kristályokat szűrtem. Keletkezett 20 g /22 %/ klorhidrin /Op: 55°C; Fp.: 151-152°C/760 mm/.

1.2. Tetrametil-etilén-oxid: 20 g klorhidrint 50 g KOH-ról és 10 ml vízről desztilláltam le. 7,2 g /49 %/ tetrametil-etilén-oxidot kaptam. Ez 95-96°C/760 mm-en desztillált át; $n_D^{26,0}$: 1,3950; /irod.: Fp.: 95°C/760 mm; $n_D^{16,4}$: 1,3984/.

2. 2,2,4,4-tetrametil-oxa-ciklobután előállítása:



/I/ 2,5-dimetil-3-hexin-2,5-diol előállítása a /30/-ban leírt módszerrel /Op.: 95°C /.

/II/ 2,2,5,5-tetrametil-3-tetrahidrofuranon előállítása /31,32/: 155 g /I/-et feloldottam vízben. Hozzáadtam 31 g HgSO_4 -ot és desztilláltam. A desztillátum felső olajos rétegét elválasztottam a vizes fázistól. A szerves fázist CaCl_2 -on szárítottam. A termék /II/ $148-152^{\circ}\text{C}$ -on ment át. Kaptam 149 g /96,1 %/ /II/-t, $n_D^{20,0}:1,4182$ /irod.: Fp.: $149^{\circ}\text{C}/762$ mm és $n_D^{20,0}:1,4202$ /.

/III/ 2,2,5,5-tetrametil-3,4-tetrahidrofurándion előállítható 2,2,5,5-tetrametil-4,4-dibrom-3-tetrahidrofuranonon keresztül és közvetlenül /II/-ből szeléndi-oxidos oxidációval /32/. Ez utóbbit alkalmaztam.

Kiindultam 150 g SeO_2 -ből és 1100 ml dioxánból. Az oldatot forrásig melegítettem, és keverés közben cseppenként hozzáadtam 149 g /II/-t. Ezután még 10 órán keresztül forraltam. A kivált szelént szűrtem, és az oldatról lehajtottam a dioxánt. A maradékot 1000 ml éterben vettem fel, az oldatot semlegesítettem, telítettem NaHCO_3 -al és vízzel mostam. Az éter lehajtása után Na_2SO_4 -on szárítottam és a maradékot $85-86,5^{\circ}\text{C}/30$ mm-en desztilláltam. Keletkezett 114 g /III/ /45 %/ Op.: 54°C /irod.: $54-56^{\circ}\text{C}$ /.

/IV/ 2,2,4,4-tetrametil-3-hidroxi-3-karboxi-oxa-ciklobután /33/. 114 g tiszta diketont feloldottam 700 ml vízben és ehhez 182 g KOH-t adtam, majd a keveréket 10 órán keresztül refluxáltam. Ezután az oldatot lehűtöttem, átsavanyítottam és éterrel folyamatosan extraháltam.

Az étert vizsugárvákumon távolítottam el, és a terméket forró kloroformból kristályosítottam át. Kitermelés 57 g /45 %/, Op.: 115°C /irod.: 112°C /.

/V/ 2,2,4,4-tetrametil-oxa-3-ciklobutanon előállításában

/33/: 20 g /IV/-t feloldottam 50 ml száraz kloroform-

ban. Az oldatot melegítettem és gyengén refluxáltam.

Keverés közben adtam hozzá 50 g olomtetraacetátot

150 ml kloroformban, csepegtetve. Miután hozzáadtam,

a keveréket lehűtöttem és leszűrtem, majd a kloroformos

oldatot 2 %-os sósavval, vízzel, 5 %-os NaHCO_3 -tal és

vízzel mostam. Az oldatot vízmentes CaSO_4 -on szárítottam,

és a kloroformot Vigreux-feltét alkalmazásával

desztilláltam le. A maradékot $116-120^{\circ}\text{C}$ -on léghűtővel

desztilláltam át. Keletkezett 8 g /54 %/, Op.: 47°C

/irod.: 48°C /.

/VI/ 2,2,4,4-tetrametil-oxa-ciklobután előállítható

/34/ a keverék - 8 g /V/, 90 ml trietilénglikol, 13 ml

hidrazinhidrát és 10 g KOH 100°C -on, egy órán át tör-

ténő melegítésével. A reakciókeverék hőmérsékletét ezu-

tán lassan 190°C -ra emeltem fel és eközben desztillált

át a tetrametil-oxa-ciklobután vízzel együtt. A felső

az organikus fázis volt. A vizes fázist éterrel extra-

háltam, a szerves fázisokat egyesítettem és Na_2SO_4 -on

szárítottam. Desztillációval lehajtottam az étert, majd

a hőmérsékletet emeltem és $117-120^{\circ}\text{C}$ -on, szintelen fo-

lyadék formájában, 3,5 g /50 %/ /VI/ ment át, Fp.: $117-$

120°C , n_D^{23} :1,4035 /irod.: Fp.: 114°C , n_D^{20} :1,4022/.

Az alábbiakban felsorolom mindazokat a gyűrűs étereket irodalmi hivatkozásaikkal együtt, melyeket vizsgáltam, de nem magam állítottam elő: 2,2,5,5-tetrametil-tetrahidrofuran /35/, 2-metil-etilén-oxid /kereskedelemben beszerezhető BHD készítmény/, 2-metil-oxa-ciklobután /36/, 2-metil-tetrahidrofuran /35/, 2-metil-tetrahidropirán /9/, 2-etil-etilén-oxid /kereskedelemben beszerezhető BHD készítmény/, 3,3-dimetil-oxa-ciklobután /15/, 2-n-butil-oxa-ciklobután /36/, 7-oxa-biciklo-/4,2,0/oktán /5/, hexametil-oxa-ciklobután /37/.

B./ Mikroreaktortechnika

A vizsgálatokat mikroreaktortechnikával végeztem. A mikroreaktor Willy Giede-féle GCHF 18/2 típusu gázkromatográfal volt egybeépítve. E módszer nagy előnye, hogy igen kis anyag mennyiségekkel /0,005-0,01 ml/ lehet dolgozni és a mérések egyszerűen s gyorsan kiértékelhetők.

1. Alkalmazott katalizátorok:

1.1. Átmeneti-fém katalizátorok készítése: a platina, palládium és ródium oldékony klorid vegyületeinek / $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times \text{H}_2\text{O}$, PdCl_2 és $\text{RhCl}_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$ / megfelelő koncentrációju vizes oldatát számított mennyiségű termolit-hordozóra vittem fel /a termolit szemcse nagysága 0,2-0,4 mm/ úgy, hogy a kész katalizátor 10 % platinát, palládiumot, illetve ródiumot tartalmazzon. Az oldattal átitatott hordozót szárítottam, majd 320°C-on hidrogén áramban kiredukáltam. Ezekből a katalizátorokból 1 ml-t használtam.

Aktiválásuk két órán keresztül levegő, majd ugyanennyi időn keresztül hidrogén átvezetéséből állt 350°C -on.

Ugyanigy készítettem az aktiv szén hordozós platina katalizátort is. A szemcsenagyság itt is 0,2-0,4 mm volt. Nagy adszorbeáló képessége miatt csak 0,2 ml-t használtam belőle.

1.2. Raney-típusu réz, cink és nikkel katalizátorok: ezeket a vázkatalizátorokat a megfelelő fém aluminium ötvözetéből lehetett előállítani. Az ötvözet %-os összetétele: 30 % Cu, Zn és Ni, illetve 70 % Al. Az ötvözetből a katalizátort úgy lehetett elkészíteni, hogy a megfelelő szemcsenagyságúra tört fémötvözet 0,2-0,4 mm-es szitafrakciójából az aluminium felét számított mennyiségű 16 %-os NaOH-dal oldottam ki hűtés közben. A lugos kezelés után a katalizátort desztillált vízzel semleges kémhatásra mostam. Nagy fajlagos felületük miatt csak 0,1 ml-t használtam belőlük. Aktiválásuk 300°C -on hidrogén áramban történt. Ezen katalizátorokat víz alatt tartottam el.

1.3. Cu/SiO₂ katalizátor készítése: 0,2-0,4 mm-es szitált szilikagélt 15 %-os Cu/NO₃/ x H₂O-ban hagytam állni 24 órán keresztül. Száritottam, majd 300°C -on, három órán keresztül hidrogén áramban aktiváltam. Amikor a töltet sötétlila színűvé vált, a réz kiredukálódott. A nagy fajlagos felület miatt itt is csak 0,2 ml-t használtam.

Mindhárom katalizátor típusnál 0,2-0,4 mm-es kvarcot használtam elpárologtatóként, mellyel a 2 ml-es mikroreaktor katalizátor feletti üres terét töltöttem fel.

2. Gázkromatográfiás körülmények és kiértékelés

2.1. Körülmények:

A 2-metil-etilén-oxid, 2-metil-oxa-ciklobután, 2-metil-tetrahidrofurán, 2-metil-tetrahidropirán, 1-butanol, 2-butanol, butiraldehid, metil-etil-ke-ton, metil-vinilkarbinol, krotilalkohol, allilkarbinol valamint a tetrametil-etilén-oxid, 2,2,4,4-tetrametil-oxa-ciklobután, 2,2,5,5-tetrametil-tetrahidrofurán és a 2,2,3,3,4,4-hexametil-oxa-ciklobután esetében az alábbiak:

kolonna és hőmérséklete: 1 m polietilén-glikol /20000-es molsúlyu/ + 1 m fraktonitril III /1,2,3-Tris-/2'-cianoetoxi/-propán, 120°C-on;

detektoráram: 140 mA;

vivőgáz áramlási sebesség: 60 ml/perc;

papirsebesség: 600 mm/óra.

A 2-n-butyl-oxa-ciklobután vizsgálatánál az előzőhöz képest csak a kolonna hőmérséklete változott: 160°C.

A 3,3-dimetil-oxa-ciklobutánnál kolonnaként 1 m tri-ketilfoszfátot használtam 140°C-on. /A keton csak itt vált el az aldehidtől./

A cisz 7-oxa-biciklo-/4,2,0/oktán esetében 1 m fraktonitril III + 1 m szilikonzsír töltetű kolonnát használtam 140°C-on, papirsebesség: 200 mm/óra. /Ezen az aldehid jól elvált a gyűrűs étertől./ A fenti gyűrűs éter polietilén-glikol /20000 M/, polipropilén-glikoladipát és apiezon zsír kolonna tölteteken bomlott és izomerizálódott.

2.2. Kiértékelés: egyrészt az összterület arányba állítása a megfelelő csucs alatti területtel, másrészt a tiszta azonosító anyag által kirajzolt csucs területével való %-os összehasonlítás. Az anyag minőséget a tiszta azonosító anyagok retenciós idejével történő összehasonlítással határoztam meg. A 2,2,5,5-tetrametil-tetrahidrofuran esetében a 2,5-dimetil-2,4-hexadiént preparatív gázkromatografálással választottam el és infravörös spektroszkópiával azonosítottam.

IV. Összefoglalás

Feladatomban volt a 2-metil-oxa-cikloalkánok az α, ω -tetrametil-oxa-cikloalkánok, valamint néhány más gyűrűs éter fémkontaktok jelenlétében történő átalakulásának tanulmányozása mikroreaktor technikával. A vizsgálatokat az izomerizáció és a hidrogenolízis szem előtt tartásával végeztem, de nem hagytam figyelmen kívül a katalizátorok, valamint ezek hordozóinak és a vívógázok egymáshoz viszonyított hatását sem. Így sikerült bizonyos összefüggéseket levonnom arra vonatkozóan, hogy az oxa-cikloalkánok a gyűrű tagszám és a katalizátor, valamint más tényezőktől függően milyen irányban, mértékben alakulnak át.

Megállapítást nyert, hogy a 2-metil-oxa-cikloalkánok fő átalakulási irányai az oxovegyületek és telítetlen alkoholok képződésével járó izomerizációk, és a telített alkoholok keletkezésével eredményező hidrogenolízis. Míg a három- és négytagu gyűrűs éterek hidrogén jelenlétében történő átalakulása valamennyi katalizátoron több termék képződésével járt, addig az öt- és hattagu gyűrűs éterek esetében csak a ketonná történő izomerizáció játszódott le. A telítetlen alkoholok keletkezése csak a 2-metil-oxa-ciklobutánnál és egyetlen esetben a 2-metil-etilén-oxidnál is megfigyelhető volt. Hidrogenolízis a katalizátoroktól függően csak a három- és négytagu gyűrűs éterek

esetében volt tapasztalható.

Az izomerizáció és a hidrogenolízis mechanizmusának megismerése céljából vizsgálatot végeztem a 2-metil-oxa-ciklobután átalakulása során keletkező vegyületekkel, valamint ammóniával előkezelt katalizátorokkal. Ezenkívül a vivőgáz és a katalizátorhordozó szerepét is tanulmányoztam. Megállapítottam, hogy a 2-metil-oxa-ciklobután átalakulása során a katalizátor milyenségétől függően, olyan szimultán és konszekutív folyamatok is végbemennek, melyek azonos végtermék keletkezésével járnak. Így előfordulhat, hogy az izomerizációval keletkező oxovegyületek egy és ugyanazon katalizátoron is, - annak aktivitásától függően - különböző mechanizmussal képződnek. Elsősorban az ammóniával előkezelt katalizátorokon végzett vizsgálatokra támaszkodva megállapítottam, hogy a keton illetve az aldehid képződés mechanizmusa nem azonos. A 2-metil-oxa-cikloalkánok aldehidekké történő izomerizációjában jelentős szerepet játszanak a katalizátor elektrofil jellegű helyei. Más karakterű helyek játszanak szerepet döntően a keton irányába lejátszódó izomerizációban.

Az α,ω -tetrametil-oxa-cikloalkánok vizsgálata azért volt fontos, mert az oxovegyületek irányába lejátszódó izomerizációt olyan esetben tehettem vizsgálat tárgyává, mikor a folyamat magyarázatához elvileg az alkil-csoportok vándorlását kell feltételezni. A három- és négytaguaknál az izomerizáció és a hidrogenolízis párhuzamosan játszódott le. A 2,2,5,5-tetrametil-tetrahidrofurán esetében sem az izomerizáció sem a hidrogenolízis, csupán magasabb hőmérsékleten a dehidratálás volt megfigyelhető.

V. Irodalom jegyzék

1. Elderfield, R.C.: Heterocyclic compounds, Vol. I.,
New York, 1954.
2. Searles, S.: The chemistry of heterocyclic compounds,
19, 983-1068, /1964/.
3. Hallben-Weyl: Methodem der organischen Chemie, 6/3 és
6/4 kötet, /1965-66/.
4. Knunjanc, U.L., Djutkin, B.L., Gambarjan, N.P.: Uszpehi
Himii, 25, 785 /1956/.
5. Bartók, M.: Kandidátusi értekezés, Moszkva, 1965.
6. Sujkin, N.I., Kovács, Ö., Belyszkij, I.F., Bartók, M.:
Dokladi Akad. Nauk SzSzsZR, 136, 1120 /1961/.
7. Kovács, Ö., Sujkin, N.I., Bartók, M., Belyszkij, I.F.:
Izv. Akad. Nauk SzSzsZR, 1962, 124.
8. Sujkin, N.I., Bartók, M., Kovács, Ö., Belyszkij, I.F.:
Izv. Akad. Nauk SzSzsZR, 1962, 1653.
9. Sujkin, N.I., Belyszkij, I.F., Karakhanov, R.A., Kozma, B.,
Bartók, M.: Acta Phys. et Chem. Szeged 2, 37 /1963/.
10. Sujkin, N.I., Kovács, Ö., Belyszkij, I.F., Bartók, M.:
Acta Chim. Hung. 38, 115 /1963/.
11. Sujkin, N.I., Apjok, J., Bartók, M., Belyszkij, I.F.,
Karakhanov, R.A.: Izv. Akad. Nauk SzSzsZR, 1964, 746.
12. Sujkin, N.I., Belyszkij, I.F., Karakhanov, R.A., Kozma, B.,
Bartók, M.: Izv. Akad. Nauk SzSzsZR, 1964, 747.

13. Sujkin, N.I., Bartók, M., Kozma, B.: Izv. Akad. Nauk SzSzSzR 1966, 878.
14. Bartók, M., Kozma, B., Sujkin, N.I.: Izv. Akad. Nauk SzSzSzR, 1966, 1241.
15. Sujkin, N.I., Bartók, M., Kozma, B.: Izv. Akad. Nauk SzSzSzR, 1967, 153.
16. Sujkin, N.I., Bartók, M.: Izv. Akad. Nauk SzSzSzR, 1968, 129.
17. Bartók, M., Kozma, B., Sujkin, N.I.: Izv. Akad. Nauk SzSzSzR, 1968, 132.
18. Bartók, M., Kovács, K., Sujkin, N.I.: Acta Chim. Hung. 56, 393 /1968/.
19. Sujkin, N.I., Belyszkij, I.F.: Dokladi Akad. Nauk SzSzSzR, 120, 548 /1958/.
20. Belyszkij, I.F., Sujkin, N.I.: Dokladi Akad. Nauk SzSzSzR, 127, 91 /1959/.
21. Kasriszkij, M.: Zsrho. 13, 76 /1881/.
22. Kraszuszkij, K.A.: Zsrho. 34, 537 /1902/.
23. Ipatyev, V.N., Leontovics, V.: Chem. Ber. 36, 2016 /1903/.
24. Malinovszkij, M.Sz.: Okiszi olefinov i ih prozvodnue /Moszkva, GHT, 1961/.
25. Eliel, E.L., Rerich, M.N.: J. Am. Chem. Soc. 82, 1362 /1960/.
26. Bartók, M.: Kémiai Közl. 28, 79 /1967/.
27. Paál, Z., Tétényi, P.: Kémiai Közl. 28, 13 /1967/.
28. Norton and Hass: J. Am. Chem. Soc., 58, 2147 /1936/.

29. Nilson and Smith: Z. Physik. Chem. /A/ 166, 145
/1933/.
30. Hoey, G.B., Dean, D.O., Lester, C.T.: J. Am. Chem.
Soc., 77, 391 /1955/.
31. Richet, H.: Ann. de Chimie /paris/, 3, 317 /1948/.
32. Korbitsina, I.K., Jurjev, Ju.K., Nefedova, O.I.:
Zsurnál Obscsej Himii 24, 188 /1954/.
33. Murr, B.L., Hoey, G.B., Lester, C.T.: J. Am. Chem.
Soc., 77, 4430 /1955/.
34. Szabó, I., Kovács, K., Bartók, M.: Acta Chim. Hung.
51, 411 /1967/.
35. Sujkin, N.I., Bartók, M., Karakhanov, R.A., Shosta-
kovszkij, V.M.: Acta Phys. et Chem. Szeged 9,
124 /1963/.
36. Bartók, M., Gilde, A.S.: Acta Phys. et Chem. Szeged
9, 25 /1963/.
37. Cramer, P.L., Glsselrook, Al.: J. Am. Chem. Soc., 61,
230 /1939/.



Itt mondok köszönetet Dr. Kovács Kálmán tanszékvezető professzor Urnak, hogy lehetővé tette az általa vezetett intézetben a disszertációm elkészítését.

Köszönettel tartozom Dr. Bartók Mihály egyetemi docens Urnak témaadásaért és mindazokért a hasznos elméleti és gyakorlati tanácsaiért, melyekkel munkámat segítette.

