

**A CIKLOHEXÉN ÉS AZ OXIRÁNOK ÁTALAKULÁSAI
FÉMKATALIZÁTOROKON**

Ph.D. értekezés

készítette: **Fási András**

Ph.D. ösztöndíjas

témavezető: **Dr. Bartók Mihály**

egyetemi tanár, az MTA rendes tagja

József Attila Tudományegyetem

Szerves Kémiai Tanszék

SZEGED, 1997

Köszönetnyilvánítás

Mindenekelőtt köszönettel tartozom Dr. Bartók Mihály egyetemi tanárnak, az MTA rendes tagjának nemcsak azért, hogy biztosította a munkám elvégzéséhez szükséges feltételeket, hanem a témaadásért, a témavezetésért, a hasznos tanácsokért, amelyekkel munkámat, ezenbelül az értekezés megírását segítette.

Külön köszönetet mondok Dr. Notheisz Ferenc egyetemi docensnek a problémafelvető vitákért, a hasznos tanácsokért, valamint az értekezés összeállításában nyújtott segítségért.

Köszönöm Dr. Pálinkó István egyetemi docensnek a munkám egyes szakaszaiban nyújtott nélkülözhetetlen segítségét.

Köszönet illeti Dr. Molnár Árpádot a Cu-katalizátor készítése és jellemzése miatt, valamint D.J. Ostgardot a Pd-katalizátorok készítéséért és jellemzéséért.

Köszönettel tartozom mindazon tanszéki dolgozónak, akik munkám során segítségükkel és tanácsaikkal hozzájárultak a téma megoldásához és a publikációk megírásához.

Az értekezésben használt jelölések jegyzéke

a:	hasadás a térgátolt irányban
b:	hasadás a kevésbé térgátolt irányban
D:	diszperzitás; N / az összes fématomok száma
inv:	inverzió
K_h :	az oxiránok adszorpciós egyensúlyi állandója a hidrogenolízisben
K_i :	az oxiránok adszorpciós egyensúlyi állandója az izomerizációs reakcióban
k_h :	a hidrogenolízis sebességi állandója
k_i :	az izomerizáció sebességi állandója
k_{cis} :	a <i>cisz</i> -2,3-dimetil-oxirán sebességi állandója
k_{trans} :	a <i>transz</i> -2,3-dimetil-oxirán sebességi állandója
Me:	metilcsoport
min:	perc
n:	gyűrűtagszám
N:	a felületi fématomok száma
$p(H_2)$:	a hidrogén kezdeti parciális nyomása (kPa)
$p(\text{oxirán})$:	az oxirán kezdeti parciális nyomása (kPa)
Q_1 :	az aldehidképződés szelektivitása
Q_2 :	a ketonképződés szelektivitása
R_1 :	oxo-regioszelektivitás
R_2 :	alkohol-regioszelektivitás
ret:	retenció
r_h :	a hidrogenolízis sebessége
r_i :	az izomerizáció sebessége
S:	regioszelektivitás
s:	másodperc
t:	idő
TOF:	az egy felületi fématomon másodpercenként átalakult molekulák száma

Tartalomjegyzék

I. BEVEZETÉS	1
II. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	3
III. KÍSÉRLETI RÉSZ	20
III.1. A felhasznált vegyületek előállítása és tisztítása	20
III.2. Az alkalmazott katalizátorok készítése	21
III.3. A katalizátorok jellemzése	22
III.4. A katalizátorok aktiválása a reakciók előtt	24
III.5. A kísérleti technika és kromatográfiás analízis	25
5.1. Recirkulációs rendszer	25
5.2. Átáramlásos rendszer	27
III.6. A reakciósebesség meghatározása	30
IV. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	31
IV.1. A ciklohexén átalakulása Cu/SiO ₂ -katalizátoron deutérium illetve hidrogén jelenlétében	31
1.1. Irodalmi bevezető	31
1.2. A ciklohexén átalakulása a deutériumnyomás függvényében sztatikus recirkulációs reaktorban	34
1.3. A ciklohexén átalakulása átáramlásos reaktorban	39
1.4. A Cu/SiO ₂ aktív felülete a ciklohexén hidrogenatív átalakításában	46
1.5. Értékelés	50
IV.2. A <i>cisz</i> - és <i>transz</i> -2,3-dimetil-oxiránok átalakulásának vizsgálata	57
2.1. Pd/SiO ₂ -katalizátor	58
2.2. Cu/SiO ₂ -katalizátor	67
IV.3. A metil-oxirán regioszelektív gyűrűfelnnyílása Pd/SiO ₂ -katalizátorokon	79
V. ÖSSZEFOGLALÁS	88
VI. SUMMARY	93
VII. IRODALOMJEGYZÉK	98
VIII. PUBLIKÁCIÓK	106

I. BEVEZETÉS

Napjainkban az ipar egyre gazdaságosabb módszereket, egyre hatékonyabb katalizátorokat követel, ezért a katalízissal foglalkozó kutatások számára alapvető fontosságú a katalizátorok felületén lévő aktívhelyek természetének és számának megismerése. Az ezirányú kutatások hosszú időre nyúlnak vissza. Taylor [1] 1925-ben alkotta meg az aktívhelyekre vonatkozó elméletét. Számos kutató foglalkozott azóta e helyek mibenlétének kérdésével [2-8]. A rendelkezésre álló módszerek a kutatások eredményeként egyre tökéletesebbek lettek, és ma már számos fizikai és kémiai módszer férhető hozzá a kutatók számára a katalizátorok felületének jellemzésére. A kutatások hosszútávú célja az, hogy hozzájáruljon olyan katalizátorok kifejlesztéséhez, amelyek hosszú élettartamúak, és viszonylag enyhe körülmények között, szelektív módon teszik lehetővé a kívánt termékek előállítását. Az ilyen katalizátorok alkalmazása az ipar és a környezetvédelem számára is elengedhetetlen, egyrészt gazdasági megfontolásból, másrészt Földünk megóvása céljából. Ahhoz, hogy a felhalmozódott gazdasági és környezetvédelmi problémákat kezelni lehessen, minél alaposabban meg kell ismerni a katalizátorszerkezet és a katalitikus aktivitás és szelektivitás között rejlő összefüggéseket.

A katalizátorok felületéről, az adszorbeált molekulák és a katalizátorok kölcsönhatásairól [9-13] a modern felületvizsgáló módszerek napjainkban már atomi szinten képesek információkat nyújtani. Nagy hátránya ezeknek a módszereknek, hogy nagyon drágák az alkalmazandó berendezések, többnyire nagyvákuum szükséges működésükhöz, és jól használható információkat elsősorban speciális katalizátorfelületekről (egykristályokról) tudnak adni. Problémát jelent az is, hogy a fizikai módszerek – kevés kivétellel – nem csak az aktívhelyeket észlelik. Ezért nyilvánvalóvá vált, hogy feltétlenül szükség van olyan kémiai módszerek kifejlesztésére, amelyek a reakció körülményeihez hasonló viszonyok között tudják jellemezni a kémiai reakciókban valóban működő katalizátorokat. A kémiai módszerek használata mellett szól olcsóságuk, és a viszonylag egyszerű kivitelezés lehetősége.

Az egyes aktívhelyek kémiai természete különböző, azaz más és más reakciókat katalizálhatnak [14]. Ennek megfelelően következtetéseket vonhatunk le az alkalmasan megválasztott próbamolekulák reakcióiból az aktívhelyek minőségére és mennyiségére, valamint lehetőség nyílik a lejátszódó mechanizmusok felderítésére.

A mechanizmusfelderítés egyik fontos eszköze lehet az, ha a vizsgálatokat deutérium reaktáns jelenlétében végezzük. E célból felépítettünk egy olyan kísérleti berendezést, amely a korábbiakhoz képest számos ponton továbbfejlesztett, és melyben lehetőség nyílik a GC-MS rendszerhez való csatlakozás után a hidrogénnyomás hatása mellett a deuterolízis illetve a H-D izotópcseré-reakciók vizsgálatára.

A ciklohexén/D₂ rendszer tanulmányozását részben a kísérleti berendezés beüzemelése céljából végeztük, tekintettel e reakció jól ismert voltára [15-18]. Másrészt katalitikus vizsgálatokban a ciklohexén reakcióját rézen még nem vizsgálták, így eredményeinkkel hozzájárulhattunk a ciklohexén/D₂/fém rendszer alaposabb megismeréséhez.

Kutatásaink későbbi szakaszában az oxiránok vizsgálatával foglalkoztunk, mivel viszonylag alacsony hőmérsékleten is nagyfokú átalakulásra képesek, valamint polárosabb karakterüknel fogva érzékenyek lehetnek a felület ionos jellegű kölcsönhatásaira, és ezáltal az aktívhelyek polaritásbeli különbségeinek tanulmányozására is lehetőséget nyújthatnak. Kiválasztásuknál szerepet játszott az is, hogy ezen vegyületek átalakulásának tanulmányozása terén tanszékünk nagy múltra tekint vissza [19-39].

A ciklohexén/D₂/réz rendszer vizsgálatának célja a reakció mechanizmusának és az aktív felület természetének felderítése volt.

A dimetil-oxiránok vizsgálatánál arra törekedtünk, hogy következtetéseket vonjunk le a reakciók sztereokémiájára, a különböző fémfelületeken kialakuló adszorbeált formák szerkezetére, melyek alapján hasznos információkhoz juthatunk a reakciók mechanizmusára és az aktívhelyek típusára vonatkozóan.

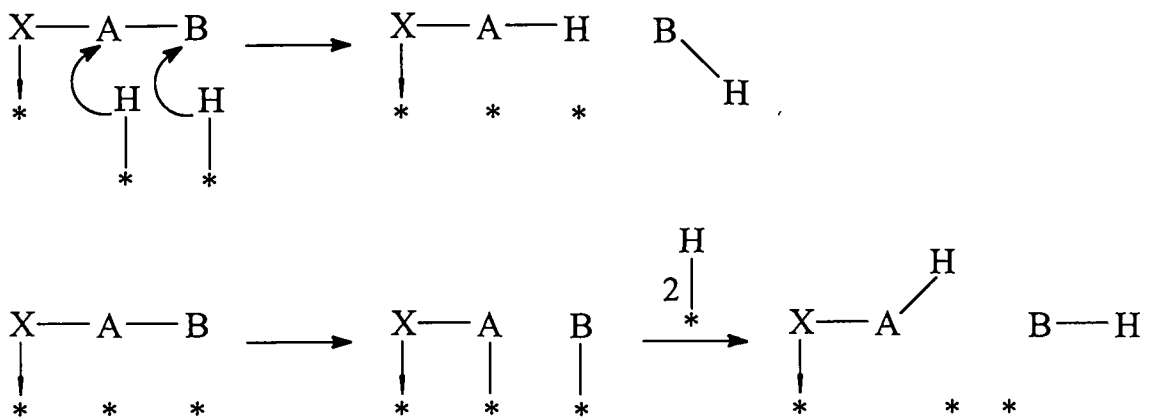
A metil-oxirán átalakulásánál célul tűztük ki a szerkezetérzékenység tanulmányozását, és a lejátszódó mechanizmusok felderítését.

II. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Mivel hosszútávú céljaink között az oxiránok vizsgálata szerepelt, ezért részletesen ezen vegyületcsoport irodalmi áttekintését adom. A recirkulációs és az átáramlásos rendszerek beüzemelésére használt ciklohexén reakcióinak irodalmát a kísérleti eredmények ismertetésénél (IV.1. pontban) foglalom össze röviden.

A hidrogenolízis elnevezést a szénhidrogéneknél a nyílt láncú vegyületek telített töredékeket eredményező láncszakadási reakcióira szokták fenntartani [40]. A gyűrűs szénhidrogének felhasadását gyűrűfelnyílásnak célszerű nevezni, mivel a hasadás mechanizmusa a nyílt láncúakétól eltérő. Abból a megfontolásból, hogy az általunk vizsgált hőmérséklettartományban a nyílt láncú éterek hidrogenolízise nem megy végbe, nem alkalmaztuk a fenti megkülönböztetést, így az alkoholhoz vezető primer reakciót hidrogenolízisnek, az oxovegyülethez vezető pedig izomerizációnak nevezzük.

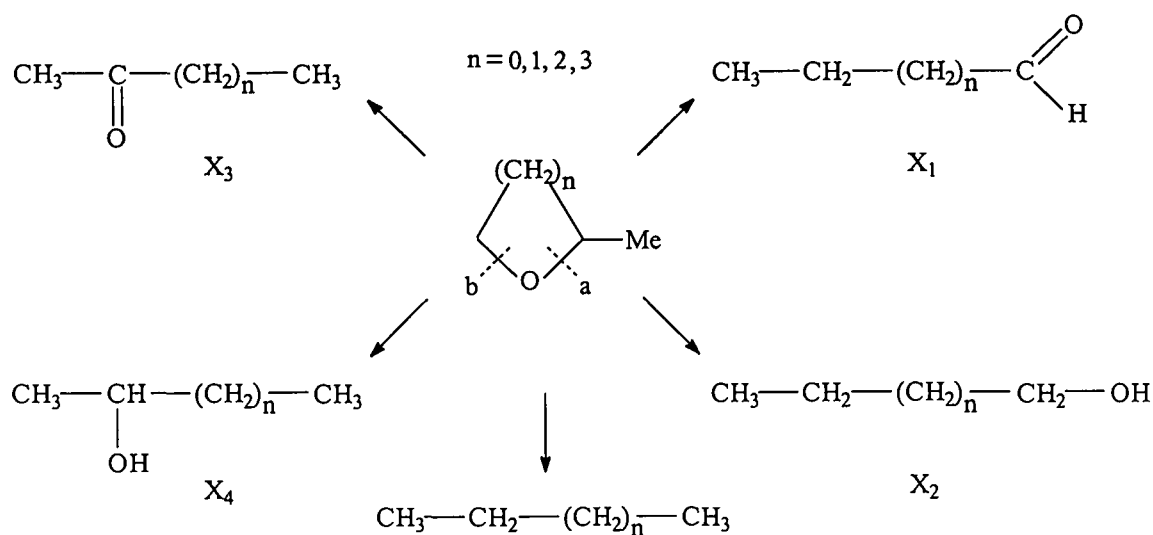
A katalizátortól, a reaktánstól és a körülményektől függően a hidrogenolízis esetében alapvetően két mechanizmust [41] szoktak feltételezni (II.1. séma).



II.1. séma. A hidrogenolízis két alapvető mechanizmusa

Az a tény, hogy az egy fématomot tartalmazó homogén fémkomplexek a hidrogénezési reakciókkal ellentétben a hidrogenolízist nem katalizálják, azt mutatja, hogy a hidrogenolízishez legalább két felületi fématom szükséges.

A gyűrűs éterek (oxa-cikloalkánok) nagyon jó modellek a C-O kötés adszorpciójának és átalakulásainak gázfázisú vizsgálatára, mivel viszonylag alacsony hőmérsékleten elegendően nagyfokú átalakulásra képesek. A feszült oxiránoktól az oxánok felé haladva tanulmányozhatók a reaktív és a kevésbé reaktív C-O kötésre jellemző sajátságok. Ezek az ismeretek hozzásegíthetnek egyéb C-O kötésű vegyületek hidrogenolízis mechanizmusának tisztázásához is. Emellett polárosabb karakterüknel fogva érzékenyek lehetnek a felület ionos jellegű kölcsönhatásaira, és ezáltal az aktívhelyek polaritásbeli különbségeinek tanulmányozására is lehetőséget nyújthatnak. Az oxa-cikloalkánok hidrogén jelenlétében végbemenő átalakulásánál az alkoholt eredményező hidrogenolízis mellett az oxovegyülethez vezető izomerizáció és az oxigén kihaladása is lejátszódik (II.2. séma).



II.2. séma. Az oxa-cikloalkánok átalakulási irányai átmenetifémeken

A vonatkozó szakirodalom a hasadás szelektivitásának jellemzésére az S és R értékeket vezette be [42]. Azonban a b/a arány is használatos a gyűrűs szénhidrogének analógiájára. A kettő viszonyát az alábbi módon lehet megadni:

$$S = \frac{X_1 + X_2}{X_1 + X_2 + X_3 + X_4} = \frac{a}{a + b} \qquad \frac{b}{a} = \frac{X_3 + X_4}{X_1 + X_2} = \frac{1}{S} - 1$$

$$R_1 = \frac{X_1}{X_1 + X_3} = \left(\frac{a}{b} \right)_{\text{oxo}} \qquad Q_1 = \frac{X_1}{X_1 + X_2} \qquad (1)$$

$$R_2 = \frac{X_2}{X_2 + X_4} = \left(\frac{a}{b} \right)_{\text{alkohol}} \qquad Q_2 = \frac{X_3}{X_3 + X_4}$$

A gyűrűs éterek közül könnyű előállíthatóságuk, gyakorlati jelentőségük és viszonylag nagy reakciókészségük miatt az oxiránokat tanulmányozták a legrészletesebben. Kezdetben folyadékfázisú vizsgálatokat végeztek, az adott körülmények között az alkohol volt a főtermék. Ezen kutatások fő célja az aszimmetrikusan szubsztituált oxiránokból képződő alkohol vizsgálata révén a regioszelektivitásnak, azaz a gyűrűfelnylás helyének megállapítása volt [43].

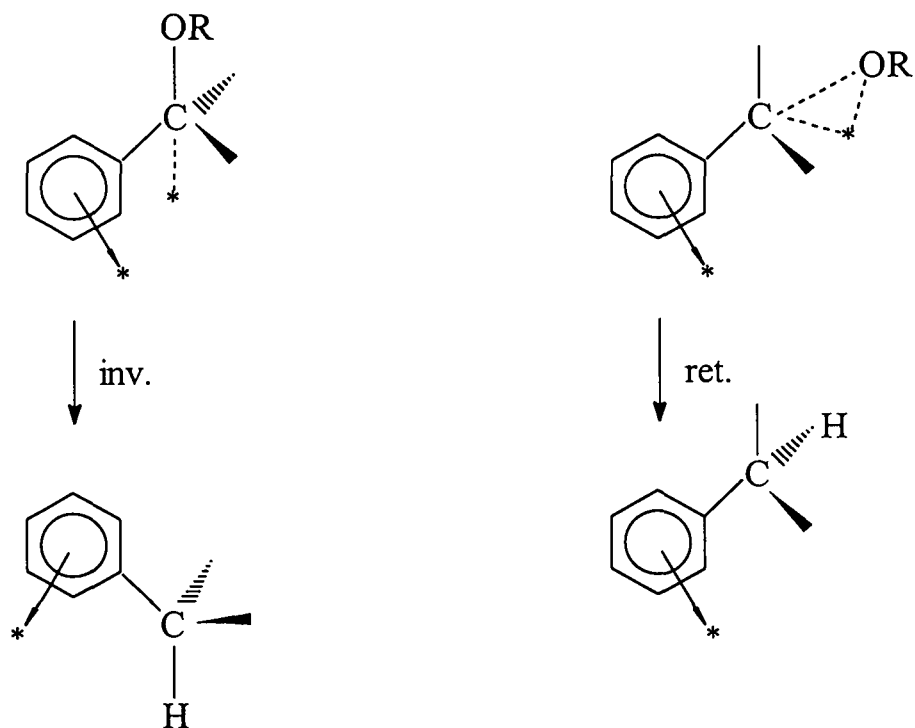
Mitsui [44] arra a megállapításra jutott az 1,2-epoxi-dekán és az epoxi-propán hidrogenolízisét tanulmányozva, hogy Pd-katalizátoron a szekunder alkohol, Ni-katalizátoron viszont a primer alkohol képződik nagyobb mennyiségben. A Pd és a Ni ellentétes viselkedését a szerzők már korábban, a C-O kötés hidrogenolízisének vizsgálatánál is tapasztalták. Megállapították, hogy a szubsztituált benzil-alkoholok hidrogenolízisénel a reakció Pd-katalizátoron inverzióval, Ni-katalizátoron viszont retencióval megy végbe [45]. Hasonló eredményt kaptak a 2,3-epoxi-2,3-difenil-bután hidrogenolízisénel [46] is, azaz ennél a reakciónál is inverziót okozott a Pd és retenciót a Ni. Kezdetben az

inverzió magyarázatánál azt feltételezték, hogy nem elégséges az oxigénatom kemiszorpciója a kötés felszakításához [47], hanem egy hidridanion támadására is szükség van a katalizátorfelületről az elektrofil benzil-szénatomra. Ezt az elképzelést később módosították, s abból indultak ki, hogy a palládiumnak a negatív elemek (pl. oxigén) iránt kisebb az affinitása, mint a nikkelenek. Ezért azt feltételezték, hogy a palládiumon a szén, a nikkelen pedig az oxigén adszorbeálódik [44]. A regioszelektivitásban mutatkozó különbséget is erre vezették vissza.

Garbisch [48] szerint két folyamat játszódik le. Az elsőnél a reaktáns bomlása retencióval megy végbe és a kemiszorbeált hidrogénnel reagál a felületi képződmény. A második folyamat egy olyan felületi reakció, mely során az inverzióval képződött termék közvetlenül adódik. Garbisch azonban a folyamat részletesebb leírását nem adta meg.

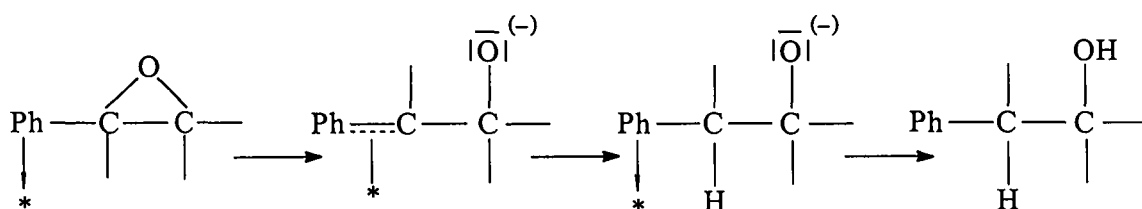
A Khan nevéhez fűződő elképzelés szerint [49, 50] fém-alkilok képződnek mindkét fémen, de ezután a Pd-alkil inverzióval bomlik el, a Ni-alkil viszont retencióval. Hozzájárul a folyamathoz még az is, hogy a Pd-katalizátoron sokkal kisebb a kemiszorbeált hidrogén koncentrációja a viszonylag nagyobb reakciósebesség miatt, mint a Ni-katalizátoron. Elvetik a hidridanion közvetlen támadását a térgátlás miatt. Nem tartják valószínűnek, hogy a konfiguráció retenciójával mennek végbe a fém-alkilok szubsztitúciós reakciói, de felvetik, hogy az ezt alátámasztó adatok főleg az elektropozitívabb fémekre vonatkoznak.

Mitsui továbbfejlesztette mechanizmuselképzelését, felhasználva a fenti gondolatok bizonyos elemeit. Megfogalmazásában a sztereoselektivitásban mutatkozó különbség onnan adódik, hogy a hasadás pillanatában kialakuló adszorbeált képződmény szerkezete függ a fém természetétől [51]. Retencióval megy a folyamat, ha az adszorpcióban a lehasadó csoport is részt vesz. Ez a homogén szubsztitúció S_{Ni} mechanizmusához hasonlóan történik. Ellenkező esetben az S_N2 folyamat analógiájára inverzió valósul meg (II.3. séma).



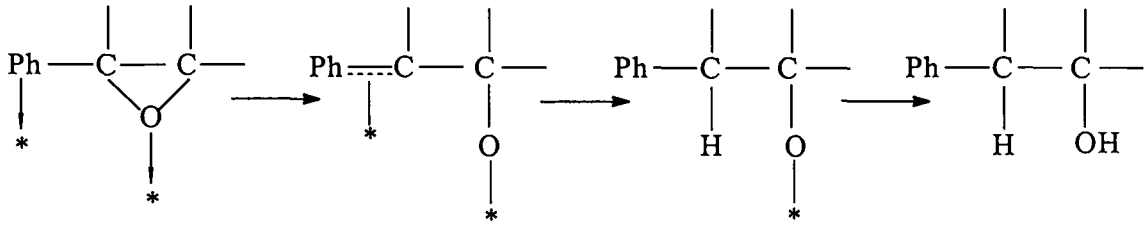
II.3. séma. Az inverzió és a retenció folyamatának szemléltetése

Az, hogy az adszorpciónak milyen típusa valósul meg, az a fém-oxigén kölcsönhatás mértékétől függ. Mivel a Pd-nak kicsi az affinitása az oxigén iránt, ezért a sztereoelektronikus faktorok irányítják a hidrogenolízist (II.4. séma).



II.4. séma. A hidrogenolízis elképzelése Pd-katalizátoron

Ezzel szemben Ni-en a kedvezőtlen sztereoelektronikus faktorok leküzdését eredményezi az oxigénnel történő erős adszorpció [52] (II.5. séma).



II.5. séma. A hidrogenolízis elképzése Ni-katalizátoron

Azt is megfigyelték, hogy a NaOH hatására inverzió történik Ni-katalizátoron is, amit azzal hoztak összefüggésbe, hogy az oxigén adszorpciója csökken a NaOH hatására.

Park [53] a fenil-oxiránok átalakulásának tanulmányozása során megállapította, hogy a két hidrogénatom belépése nem szimultán a hidrogenolízisnél, és jelentős karbéniumkation karaktere van az átmeneti képződménynek.

Olyan oxiránok esetében is jelentkeznek a sztereoselektivitásbeli különbségek, amelyek nem tartalmaznak fenilsubstituenst. Nagahisa [54] az 1,2-epoxi-1,2-dimetil-ciklohexán hidrogenolízisénél azt tapasztalta, hogy míg a Pt-katalizátor inverziót, addig a Ni és a Pd elsősorban retenciót okozott. Mivel a lejátszódó reakció ebben az esetben lassú, a mechanizmust meghatározó tényezőként nem fogható fel a felület hidrogénutánpótlásában mutatkozó különbség.

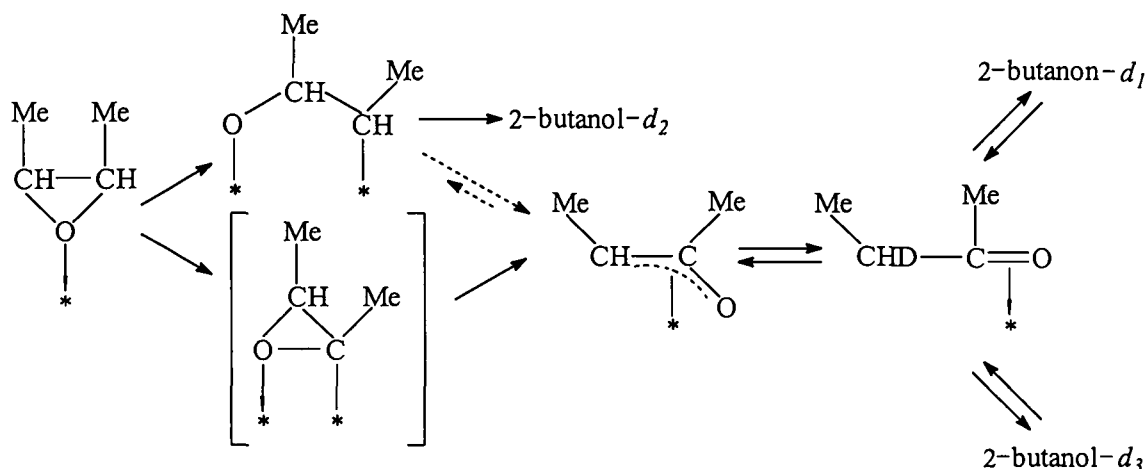
Az állapítható meg az eddigi vizsgálatokat áttekintve, hogy kétféle mechanizmus játszódik le a folyadékfázisú hidrogenolízisek esetében. Az egyik mechanizmus a fémfelületen zajlik, és a heterogén gázfázisú reakciókkal mutat rokonságot. Protonkatalízissal egy másik mechanizmus lép előtérbe, amely a szolvatációs hatásokra különösen érzékeny [55].

Az oxiránok hidrogenolízisének és izomerizációjának mechanizmusát először Cornet és munkatársai tanulmányozták részletesen [42, 56, 57]. Mivel a folyadékfázisú vizsgálatoknál az oldószer jelenléte befolyásolhatja a folyamatokat és megnehezíti a törvényszerűségek tisztázását, ezért a reakciókat

gázfázisban végezték. A regio szelektivitás alapvetően ugyanaz a gázfázisú és a folyadékfázisú vizsgálatoknál is. Azt találták az 1,2-epoxi-bután hidrogenolízisének tanulmányozásakor, hogy a Pt és a Pd a kevésbé térgátolt irányból hasítja a C-O kötést, a Ni és a Cu viszont a térgátoltabb irányból. Az Ag, az Au és a Rh a kétfajta viselkedés között átmeneti helyet foglal el. A szelektivitásban tapasztalt alapvető különbség elképzelésük szerint nem kapcsolatos közvetlenül a fémek elektronszerkezetével. A Ni és a Cu sáv szerkezete eltérő, mégis hasonló szelektivitást mutatnak. Ugyanakkor a Ni és a Pt hasonló sáv szerkezetük ellenére ellentétes szelektivitást produkálnak. Az elektronszerkezethez csupán az aktivitás kapcsolható, vagyis a platinafémekhez képest az Ag, az Au és a Cu sokkal kisebb aktivitású.

A feltételezett mechanizmus alapvetően nem különbözik a vizsgált fémeken. Azt találták, hogy a hidrogenolízis és az izomerizáció is lejátszódik. Emellett végbemegy az oxigén kihaladása is, amely során olefin, valamint telített szénhidrogén keletkezik. Az oxirán átalakulása során az elsődleges folyamat az alkoholok és az oxovegyületek képződése. Pt-, Pd- és Ni-katalizátorokat vizsgálva megállapították, hogy oxiránnal borított felületen nem megy végbe az oxovegyületek hidrogénezése. A 2,3-epoxi-bután deuterolízisekor azt találták, hogy a Pt- és Pd-katalizátorokon 2-butanol- d_2 és 2-butanol- d_3 valamint 2-butanon- d_1 keletkezik primer termékként. A 2-butanol- d_3 és a 2-butanon- d_1 feltételezésük szerint közös intermedierből képződik, egy triadszorbeált felületi képződményből, míg a 2-butanol- d_2 diadszorbeált molekulából jöhet létre. Az 1,2-epoxi-bután Ni-katalizátoron történő deuterolízisének az 1-butanol- d_2 a főtermék. Mivel az átalakulatlan oxiránokban nem találtak deutériumot, és nem tapasztalták a *cisz-transz* izomerizációt sem, igen valószínű, hogy az oxigén adszorbeálódik először a felületre. Azt, hogy a gyűrűs éter valóban az oxigénnel keresztül kötődik a felülethez, Pt-katalizátoron IR mérésekkel is igazolták [58]. A Mitsui-féle mechanizmuselképzelést Pt- és Pd-katalizátorokon ezek az eredmények (legalábbis gázfázisban) megkérdőjelezzik.

Cornet és munkatársai által valószínűsített mechanizmus a II.6. sémán látható [42, 56].



II.6. séma. A 2,3-epoxi-bután átalakulásának egy feltételezett mechanizmusa

Abban az esetben, ha a diadszorbeált molekulából képződik a triadszorbeált forma, akkor nagyon lassúnak kell lennie a fordított reakciónak, mivel a 2-butanol- d_2 -re és 2-butanol- d_3 -ra a mérgeződés eltérően hat. Legnagyobb mennyiségben Ni-filmen [56] tapasztalták a d_3 -alkohol képződését, míg Pt-, Pd- valamint hordozós Ni-katalizátorokon csak csekélyebb mértékben. Elképzelésük szerint az alkohol asszociatív, míg az oxovegyület disszociatív mechanizmussal képződik, és a két mechanizmus ugyanazon fémen ugyanolyan irányú szelektivitást eredményez. Ezért feltételezték, hogy mindkét mechanizmusnak azonos a prekuzora, amely minden bizonnyal az oxigénon keresztül kötődik a felülethez. Míg az asszociatív mechanizmusnál Pd-on a nem szubsztituált, Ni-en pedig a szubsztituált szénatom adszorpciója kedvezményezett, addig a disszociatív mechanizmus esetében Pd-on a szubsztituált, Ni-en viszont a kevésbé szubsztituált C-H kötés hasadása valószínűbb.

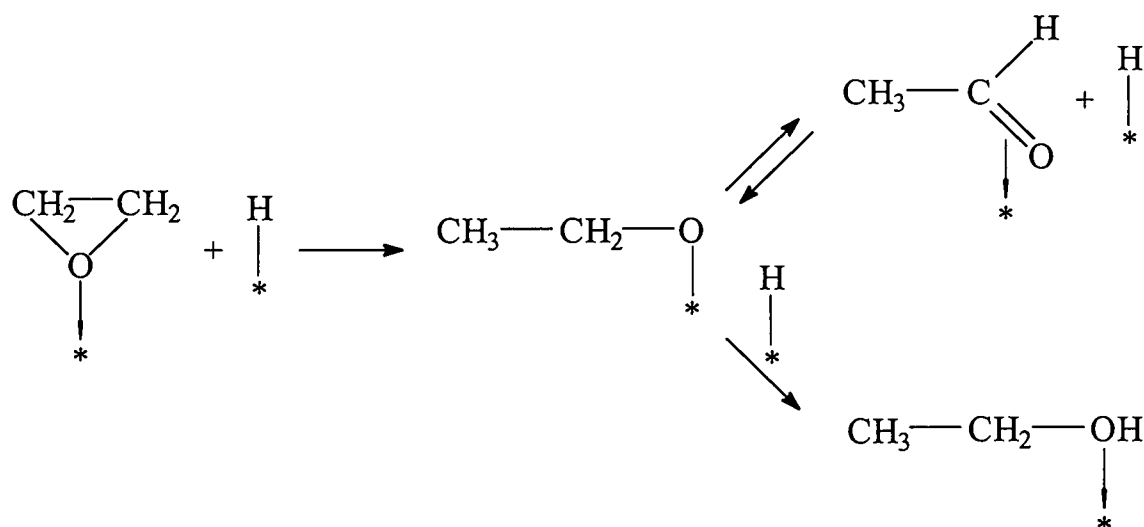
A 2,2-dimetil-oxirán [57] tanulmányozása során azt tapasztalták, hogy ennél a molekulánál a térgátoltabb irányú hasadás valószínűsége megnő, és sok

aldehid keletkezik. Ripoll és Conia [59, 60] az epoxi-ciklobutánok Lewis savak jelenlétében történő vizsgálatánál is hasonló jelenséget tapasztaltak.

Viszonylag kevés közlemény jelent meg az oxiránok kinetikai vizsgálatáról. Tenma és Kwan [61] Ni-, Pd- és Pt-katalizátorokon tanulmányozta az oxiránok gázfázisú hidrogenolízisét és izomerizációját. A 373 K-en Pt-katalizátoron végzett méréseknél azt kapták, hogy a hidrogenolízis nulladrendű az oxiránra és 1/2 rendű a hidrogénre nézve.

$$r_h = k_h p(\text{H}_2)^{0,5} p(\text{oxirán})^0 \quad (2)$$

Az általuk felállított mechanizmuseképzelés az II.7. sémán látható.



II.7. séma. Az oxiránok hidrogenolízisének és izomerizációjának egy feltételezett mechanizmusa

Az 1,2-epoxi-bután átalakulásának vizsgálata során Davidová és Kraus [62] nagymennyiségű butanal képződését tapasztalta Pt/C-katalizátoron. Az izomerizációra felállított sebességi egyenletük szerint az izomerizáció két párhuzamos folyamatból áll, ahol az egyik független a hidrogéntől, a másik viszont nem.

$$r_i = \frac{k_i K_i p(\text{oxirán}) (1 + C_h p(\text{H}_2))}{1 + K_i p(\text{oxirán})} \quad (3)$$

Mivel a K_i és K_h közel azonos, ezért azt feltételezték, hogy az adszorpció ugyanazokon az aktív helyeken következik be. Véleményük szerint a kinetikai adatok alátámasztják a hidrogén kokatalitikus hatását az izomerizációs reakciókban, de a mechanizmus még további vizsgálatokat igényel.

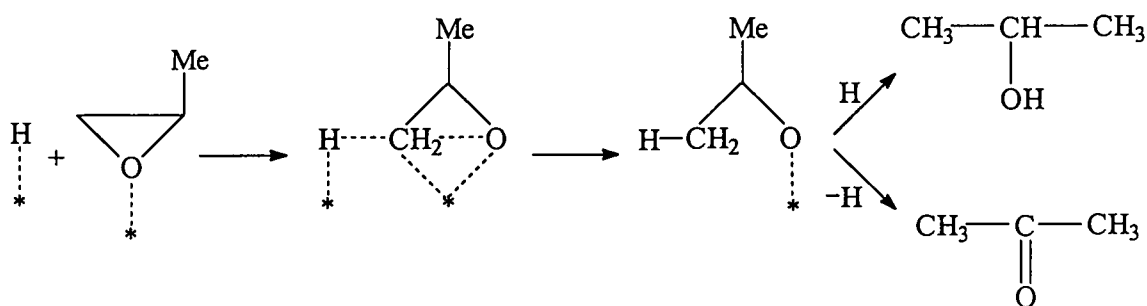
Velük szemben Sénéchal és Cornet [42] nem tapasztalták az 1,2-epoxi-bután Pt/horzsakő-katalizátoron végbemenő hidrogenolízisének a butanal képződését, termékként 2-butanolt, 2-butanont és kis mennyiségben 1-butanolt kaptak.

Davidová és Kraus tanulmányozták az oxirán alkilszubsztituenseinek reakcióra gyakorolt hatását is [63]. Azt találták, hogy az oxirán szerkezetének a reakciósebességre gyakorolt hatása eltérő, valamint kinetikai viselkedésük is különböző. Mindezekből arra a megállapításra jutottak, hogy a hidrogenolízis és az izomerizáció egymástól független reakciók, de a két folyamat azonos centrumokon megy végbe. Az oxirán szerkezetétől nem függött a hidrogenolízis sebessége, ezért feltételezték, hogy itt a C-O kötés hasadása nem a sebességmeghatározó lépés.

Mivel az oxa-cikloalkánok hidrogenolízisére nem alakult ki egységes kép, sok volt az ellentmondó kísérleti adat, valamint hiányzott az átfogó áttekintés, tanszékünk is bekapcsolódott a téma kutatásába. Bartók és munkatársai [19-21] vizsgálataik során arra a következtetésre jutottak, hogy az oxiránok aldehiddé történő izomerizációja a katalizátorok savas centrumainak hatására megy végbe. Ezért a gyűrűfelnnyílás szelektivitására vonatkozó ellentétes adatok, valamint a fématomok e folyamatban betöltött szerepének a tisztázása céljából összehasonlították a hordozómentes és a különböző típusú hordozós katalizátorokat [22]. A metil-oxirán hidrogenolízisét lúgos redukcióval előállított

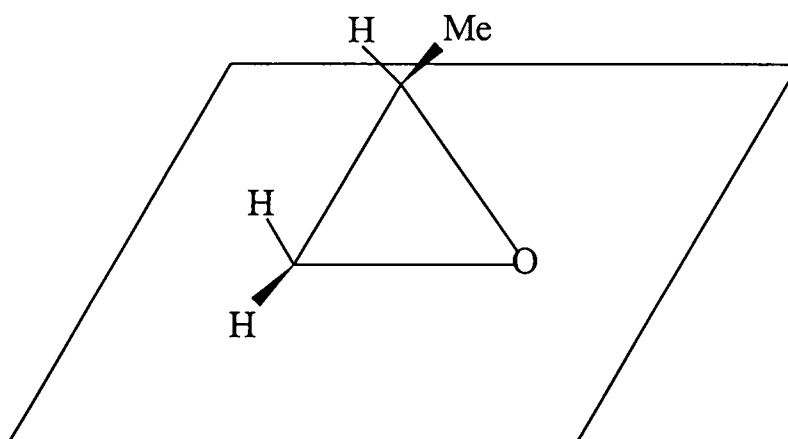
hordozómentes Pt-án vizsgálva azt találták, hogy főleg a kevésbé térgátolt irányból történik a gyűrűfelynyílás [23], és propanal nem volt kimutatható. Ugyanakkor viszonylag savas jellegű Pt/SiO₂-katalizátoron képződik propanal is, ami idővel 1-propanollá hidrogéneződik. Az összehasonlító vizsgálatokból azt a következtetést vonták le, hogy a metil-oxirán aldehiddé történő izomerizációja felhasználható a katalizátorok savas centrumainak kimutatására. Véleményük szerint a Davidová és Kraus által használt Pt/C-katalizátor az előállítási és előkezelési körülmények [64, 65] következtében savas centrumokat tartalmazott. Így nem magára a Pt-fémre vonatkoznak a kinetikai vizsgálataik eredményei, hanem a savas centrumokat is tartalmazó rendszerre. Valószínű, hogy a hidrogéntől független izomerizációs folyamat a savas centrumokon megy végbe, míg a hidrogénfüggő magán a fémen.

Vizsgálataik [23-25] során azt is megállapították, hogy Pd-katalizátoron is a kevésbé térgátolt kötés hasad, akárcsak a Pt-án, s főtermékek 2-propanolt és acetont kaptak. A hidrogénnyomás függvényében végzett vizsgálataik [26, 27] azt mutatták, hogy mind a két főtermék képződésének sebessége nő a nyomás növekedésével. Ezért olyan mechanizmuselképzelést alakítottak ki, amelyben a két termékhez vezető útnak közös sebességhatározó lépése van, és ez a C-O kötés hidrogenolízise. A két főtermékhez vezető út ezt követően válik ketté az alkoholt eredményező asszociatív, valamint az acetonhoz vezető disszociatív jellegű útra (II.8. séma).



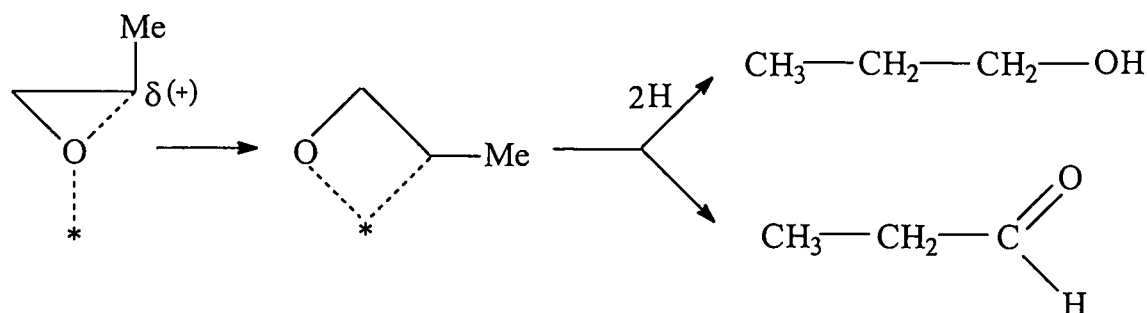
II.8. séma. A metil-oxirán átalakulásának mechanizmusa Pt- és Pd-katalizátorokon

A metil-oxirán és a *cisz*-2,3-dimetil-oxirán átalakulásának a hidrogénnyomás függvényében történő összehasonlító vizsgálatából [26] azt a következtetést vonták le, hogy a metil-oxirán esetében a C-H kötés hasadása nem a sebességmeghatározó lépésben történik. Ez legegyszerűbben “élszerű” adszorpcióval értelmezhető, amelyben a H távol van a katalizátor felületétől (II.1. ábra).



II.1. ábra. A metil-oxirán “élszerű” adszorpciója

Megfigyelték a hidrogénnyomás függvényében végzett vizsgálatoknál azt is, hogy a nyomás növekedésével változik a regioszelektivitás. Míg kis hidrogénnyomásnál csak a kevésbé térgátolt irányú hasadás lép fel, addig a nyomás növekedésével megnő a térgátoltabb irányú hasadás valószínűsége is. Ennek okaként azt tartották, hogy a felületi hidrogénborítottság növekedésével a fém-oxirán kölcsönhatás helyett előtérbe kerül az adszorbeált hidrogén és az oxirán közötti kölcsönhatás. Ezáltal megnő a felületen a “savas” centrumok száma, melyek a térgátoltabb irányú hasadást katalizálják. Ez a reakcióút főként 1-propanolt, kisebb mennyiségben propanalt eredményez (II.9. séma), azonban a domináns mindvégig a kevésbé térgátolt hasadás marad.



II.9. séma. A metil-oxirán ionos hasadása fémkatalizátorokon

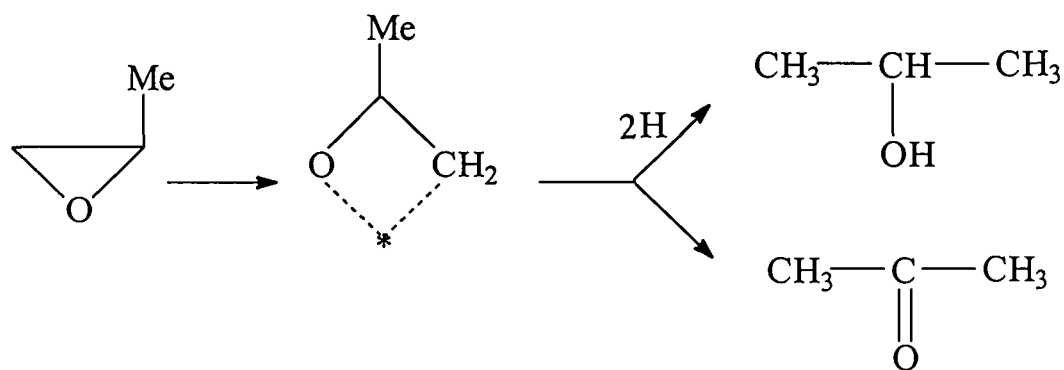
A metil-oxirán Cu- és Ni-katalizátorokon [24, 28] történő átalakulásánál a propanal képződése az oxidok jelenlétéhez kapcsolható. Míg a Cu esetében magát az oxidot is aktívnak gondolták, addig a nikkell-oxidot csak az izomerizációban aktív elektrofil centrumok kialakulásáért tartották felelősnek. Az oxidok nagyobb stabilitásával magyarázható a platinafémekkel szembeni eltérés. Az erőteljes dezoxigénezés ugyanis lehetőséget ad arra, hogy az oxid hidrogénatmoszférában is folyamatosan újraképződjön. Az oxid jelenléte miatt Cu- és Ni-katalizátorokon valószínűleg karbéniumkationon keresztül megy végbe a kötés-hasadás, hasonlóan a II.9. sémán felvázolt elképzeléshez.

A metil-oxirán deuterolízisét Cu-katalizátoron végezve [24] propanal- d_1 , acetone- d_1 és - d_2 , valamint 1-propanol- d_2 képződését tapasztalták. Ezzel azt a feltételezésüket támasztották alá, miszerint a rézen végbemenő izomerizáció hidroizomerizáció, mely feltehetőleg triadszorbeált felületi képződményen keresztül játszódik le.

Különböző diszperzitású Pt/SiO₂- és Pd/SiO₂-katalizátorokon vizsgálták a metil-oxirán esetében a hidrogenolízis és az izomerizáció szerkezetérzékenységét [29-32]. Az impulzus mikroreaktorban végzett méréseknél a főtermékekre külön-külön, és a metil-oxirán átalakulásának összsebességére is a diszperzitás növekedésének függvényében maximumgörbe jellegű lefutást kaptak. A cirkulációs berendezésben végzett méréseknél az egyes katalizátorokon kapott különböző sebességi értékek függtek a diszperzitástól, valamint a hidrogénnyomás nagyságától. A hidrogénnyomás függvényében kapott

eredményekből azt a megállapítást tették, hogy kétféle reakcióút lejátszódása valószínű. Az egyik reakcióút sebessége erősen függ a hidrogénnyomástól, míg a másiké nem. A hidrogénnyomás által erősen befolyásolt reakcióutat a II.8. sémán látható mechanizmuselképzeléssel azonosították. Siegel elképzelése [66] alapján kísérletet tettek a hidrogénnyomás által erősen befolyásolt reakcióút és a speciális koordinációjú felületi atomok közötti kapcsolat megfejtésére. Siegel szerint a hidrogénezési reakció az ^3MH helyeken játszódik le, azaz akkor kapunk maximális sebességet, amikor ezen helyek felületi koncentrációja maximális lesz. Mivel az ^3MH helyek koncentrációját a hidrogénnyomás változása befolyásolja, várható, hogy egy optimális hidrogénnyomásnál lesz maximális a felületi koncentrációjuk. Ezek szerint minél nagyobb egy adott katalizátoron a csúcsatomok részaránya, annál erőteljesebben jelentkezik a maximum.

A hidrogénnyomástól független reakcióutat leíró mechanizmust a II.10. séma alapján képzeltek el.



II.10. séma. A metil-oxirán szerkezetérzékenyen átalakulási mechanizmusa Pt-katalizátoron

Ekkor a hidrogén nem vesz részt a sebességmeghatározó lépésben, a C-O kötés hasadása az oxirán adszorpciójával egyidejűleg végbemehet, és a sebességmeghatározó lépés az 1,3-diadszorbeált felületi képződmény kialakulása. Megállapították azt is, hogy a hidrogénnyomás változása erősen befolyásolja a szerkezetérzékenység mértékét. Kis hidrogénnyomáson a szerkezetérzékenység

gyenge, nagy hidrogénnyomáson közepes, közepes hidrogénnyomáson (33 kPa) pedig maximális. Ez a jelenség megfogalmazásukban arra utal, hogy a szerkezetérzékenység nem a tiszta fémfelülethez, hanem a fém-hidrogén rendszerhez kapcsolódik. A szerkezetérzékenység mértékének különbözősége is két különböző reakcióút jelenlétét valószínűsíti, ahol az egyik egy szerkezetérzékeny, a másik pedig egy szerkezetérzéketlen reakcióút. A szerkezetérzékeny reakcióút – Siegel elképzeléséből következően – nagy valószínűséggel csúcsatomokon játszódik le. Ezek alapján a hidrogénnyomásnak a szerkezetérzékenységre gyakorolt hatását úgy értelmezték, hogy a hidrogénnyomás a két párhuzamos reakcióút relatív sebességét befolyásolja, és ezen keresztül gyakorol hatást a szerkezetérzékenységre. Az egyes katalizátorokon mért sebességi értékeket a két reakcióút együttesen adja, és a körülmények (katalizátorszerkezet, hidrogénnyomás) határozzák meg, hogy melyik reakcióút lesz a domináns. A szerkezetérzékeny reakcióút a meghatározó azokon a katalizátorokon, amelyeken nagy a csúcsatomok részaránya, míg a szerkezetérzéketlen reakcióút uralkodó volta kevés csúcsatomot jelez. Összességében azt állapították meg, hogy az átalakulás szerkezetérzékenységéből a csúcsatomok részarányára lehet következtetni. A regio szelektivitást tanulmányozva azt kapták, hogy azt a fém minősége, nem pedig annak szerkezete határozza meg [33, 34].

Megvizsgálták a 2,2-dimetil-oxirán hordozómentes Pt-katalizátoron végbemenő átalakulását is. A metil-oxiránnal ellentétben szinte kizárólagosan a térgátoltabb irányú hasadást észlelték, akárcsak Cornet és munkatársai [57]. A Pt itt ionos viselkedést mutat. Lester véleménye szerint a Pt gyenge savként fogható fel, amely kationos centrumokat képes a reakció számára létesíteni [67]. A gyenge kölcsönhatás miatt azonban úgy tűnik, hogy az ilyen ionos reakció végbemeneteléhez kvaterner szénatomra van szükség.

A 2,3-dimetil-oxiránok tanulmányozásánál [23, 35] azt kapták, hogy Pt- és Pd-katalizátorokon a *transz*-izomer jóval kisebb sebességgel alakul át, mint a *cisz*-izomer. Ezzel szemben Ni-katalizátoron a két izomer átalakulási sebessége

közel azonos volt. A szerzők szerint ez a tény kétféleképpen magyarázható. Vagy úgy, hogy a Pt- és a Pd-katalizátorokon a C-O kötés hasadása, míg Ni-en a felületi képződmény hidrogenolízise (valószínűleg a Ni-O kötésé) a sebességmeghatározó, vagy pedig úgy, hogy a Pt- és a Pd-katalizátorokon "lapszerű", míg a Ni-en "élszerű" az adszorpció.

Vizsgálták a *cisz*-2,3-dimetil-oxirán átalakulását Pt-katalizátoron az oxirán parciális nyomásának függvényében, amikor is azt kapták, hogy 1,3 kPa felett a 2-butanol képződésének kezdeti sebessége független az oxirán parciális nyomásától [27]. A hidrogénnyomás függvényében végzett méréseknél az izomerizációra maximumgörbét kaptak. Az emelkedő szakasz hidroizomerizációra utal, a csökkenés pedig a mechanizmus disszociatív jellegére. A hidrogénnyomás növelése a hidroizomerizációs lépés sebességét növeli, a disszociációs lépését viszont csökkenti. A két ellentétes hatás eredményeként várható, hogy az izomerizáció sebessége egy optimális felületi hidrogénkoncentrációnál lesz maximális. A pozitív hidrogénkitevő tartományában a hidrogénre nézve 1/2 rendet találtak.

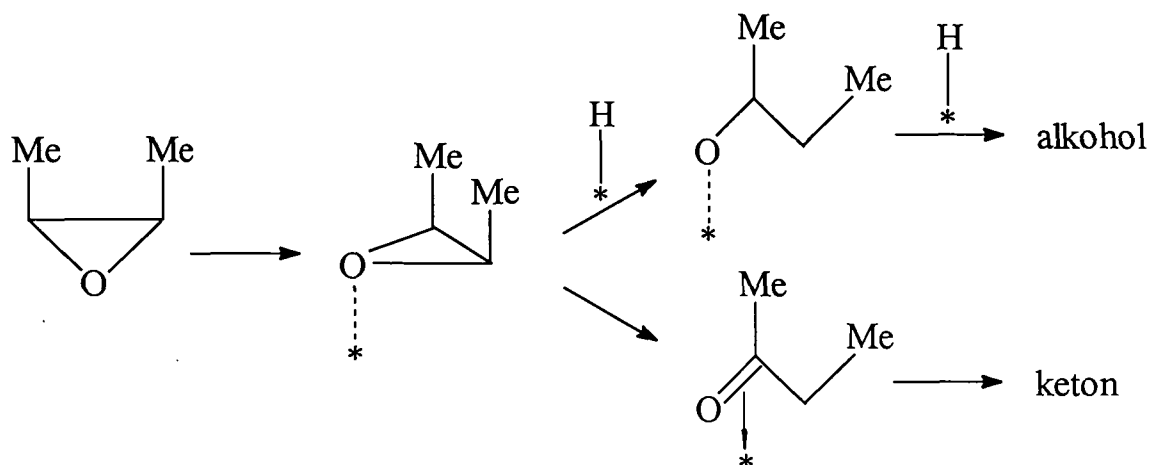
$$r_i = k_i p(\text{H}_2)^{0,5} p(\text{oxirán})^0 \quad (4)$$

A hidrogenolízis során keletkező 2-butanol képződési sebessége az általuk vizsgált hidrogénnyomás tartományban folyamatosan nőtt. A reakciórendre a hidrogénre nézve ez esetben is 1/2 adódott.

$$r_h = k_h p(\text{H}_2)^{0,5} p(\text{oxirán})^0 \quad (5)$$

Tehát ugyanazt a sebességi egyenletet kapták, mint Tenma és Kwan [61] az oxirán hidrogenolízisére. A kemisorbeált hidrogén mindkét reakció sebességmeghatározó lépésében szerepel, azaz az izomerizáció valóban hidroizomerizáció, és a sebességmeghatározó lépése hasonló a hidrogenolíziséhez. Az eredmények alapján javasolt mechanizmuselképzelés a

II.11. sémán látható. A metilcsoport sztérikus hatása gátolja az “élszerű” adszorpció kialakulását, és helyette “lapszerű” adszorpció következik be. A C-H kötés disszociációja (a metil-oxiránnal ellentétben) része a sebességmeghatározó lépésnek, és a C-O kötés hasadásával egyidejűleg megy végbe.



II.11. séma. A *cisz*-2,3-dimetil-oxirán átalakulásának mechanizmusa Pt-katalizátoron

Az irodalom áttekintése után megállapíthatjuk, hogy az oxa-cikloalkánok hidrogenolíziséről nem alakult ki egységes kép. Nincs egyértelműen tisztázva az adszorbeált formák szerkezete, a hidrogén szerepe; a mechanizmuselképzések finomításra szorulnak. Viszonylag kevesen foglalkoztak az oxiránok deuterolízisével, a termékek H-D izotópcseré-reakcióival, az irodalomban közölt ismeretek kiegészítésre szorulnak.

III. KÍSÉRLETI RÉSZ

III.1. A felhasznált vegyületek előállítása és tisztítása

1.1. Ciklohexén

A ciklohexént ciklohexanol dehidratálásával kaptuk. Desztilláció után a tisztaságát GC–MS készülékkel ellenőriztük. A szennyeződés mértéke kevesebb volt, mint 0,1 %. Az esetlegesen képződő peroxidok eltávolítása végett frissen aktivált bázisos alumínium-oxiddal töltött oszlopon (Camag) áramoltattuk át inert (Ar) atmoszférában az átáramlásos rendszerben lejátszódó reakció beindítása előtt, vagy evakuált ampullába zártuk a sztatikus rendszerben történő felhasználásig.

1.2. Ciklopropán

A ciklopropán Aldrich termék volt 99+ % tisztasággal. A vákuumrendszerben desztillációval tovább tisztítottuk.

1.3. *Cisz-* és *transz*-2,3-dimetil-oxirán

A felhasznált *cisz-* és *transz*-2,3-dimetil-oxirán Aldrich gyártmányú volt. 99 illetve 98 % volt az egyes izomerek tisztasága. Megállapítottuk, hogy a *transz*-izomer nem tartalmazott kimutatható mennyiségű *cisz*-izomert. Az anyagokat a felhasználás előtt a vákuumrendszerben desztillációval tovább tisztítottuk.

1.4. Metil-oxirán

A metil-oxirán a BDH gázkromatográfiásan tiszta terméke volt. Felhasználás előtt desztillációval tovább tisztítottuk.

III.2. Az alkalmazott katalizátorok készítése

2.1. 6,36% Cu/SiO₂-katalizátor (ioncsere)

A 6,36% Cu/SiO₂-katalizátort ioncserés módszerrel állították elő [68]. Nagypórusú (120-130 mesh) Strem szilikagélt réz(II)-tetrammin ionokat tartalmazó, pH=11-es oldatba tették. 24 óra után a kék terméket ionmentes vízzel teljesen mosták, 393 K-en 24 óráig szárították, és levegőben 773 K-en elbontották. A katalizátort 20 cm³/min áramlási sebességű hidrogénben redukálták úgy, hogy a hőmérsékletet 8 K/min fűtési sebességgel 673 K-re emelték, és ezt a hőmérsékletet tartották 2 órán keresztül. Majd a katalizátort áramló hidrogénben szobahőmérsékletre hűtötték.

2.2. 3% Pd/SiO₂-katalizátor (impregnálás)

A 3% Pd/SiO₂-katalizátor előállításánál [69] a BDH Cab-O-Sil hordozót PdCl₂ oldattal impregnálták, 403 K-en 16 órán át szárították, majd hidrogénáramban felfűtve redukálták 3 órán át 483 K-en, majd 4 órán át 673 K-en, végül nitrogénáramban lehűtötték és levegőn tárolták.

2.3. 1% Pd/SiO₂-katalizátorok (ioncsere)

A mérésekhez használt 1%-os Pd/SiO₂-katalizátorok előállításához a Davison Grade 56 típusú szilikagél 80-140 mesh közötti frakcióját használták. A hordozót ionmentes vízzel mosták, majd 573 K-en szárították 24 órán keresztül. Ioncserés módszerrel vitték fel a Pd-ot a hordozó felületére. Ennek megvalósítása a következőképpen történt: A hordozót 1 N NH₄OH oldattal kevertették 24 órán át, majd számított mennyiségű PdCl₂ hozzáadása után további 24 óráig kevertették. A szűrés és mosás után 413 K-en tartották 24 órán keresztül, majd áramló hidrogénben redukálták. A szűrletből meghatározták a hordozóhoz nem kötött palládium mennyiségét a Pd-EDTA komplex UV spektroszkópiás vizsgálatával.

III.3. A katalizátorok jellemzése

3.1. Cu-katalizátor

A Cu-katalizátor felületi rézatomtartalmát N_2O -os titrálással határozták meg, impulzus módszerrel, 363 K-en [70, 71]. Az így kapott diszperzitás 14,3% volt. Megfelelő mennyiségű katalizátort (50-150 mg) áramló hidrogénben (20 cm^3/min) redukálták (2 óra, 673 K), majd 363 K-re hűtötték, és fél óráig áramló héliumban tartották. A katalizátorra 400 ml N_2O impulzust adtak, és a keletkező nitrogént gázkromatográfiásan mérték (1,2 m Chromosorb 101 kolonna, szobahőmérséklet). A mennyiségi meghatározáshoz kalibrációs görbét használtak. Hőmérséklet programozott redukcióval (TPR) meghatározták, hogy a redukció után a réz 7%-a maradt ionos (Cu^+) formában [72, 73].

3.2. Pd-katalizátorok

A Pd-katalizátorok diszperzitását hidrogénkemiszorpcióval határozták meg. A méréseket sztatikus berendezésben hajtották végre. A katalizátorokat szobahőmérsékleten, vákuumban (10^{-4} Pa) tartották fél órán át, majd áramló hidrogénben 573 K-re fűtötték, 2 órán keresztül ezen a hőmérsékleten redukálták, fél órán át vákuumban tartották, majd ugyancsak vákuumban szobahőmérsékletre hűtötték. Ismert térfogatú hidrogént adtak a katalizátort tartalmazó térbe, és a nyomást digitális nyomásmérő segítségével mérték meg. A mintatartó térfogatának ismeretében az adszorbeálódott mennyiség kiszámítható. A fenti eljárást ismételve felvették az adszorpció izotermáit. A Pd-katalizátorokon a szobahőmérsékleten és a 343 K-en felvett izotermák között jelentős volt az eltérés a Pd hidridképző hajlama miatt. Ezért a 343 K-en felvett izotermákat extrapolálták nulla nyomásra. Minden izoterma esetében legalább 10-15 mérési pontot határoztak meg 0,2-10 kPa nyomástartományban, és ezt extrapolálták nulla nyomásra.

A Pd-katalizátorok szemcseméretét Hitachi H500H típusú elektronmikroszkóppal vizsgálták. A méréseket csak néhány katalizátor esetében

végezték el, és azt találták, hogy az ioncserével és az impregnálással készült katalizátorok esetében az elektronmikroszkópia útján kapott átlagos szemcseátmérő jó egyezésben volt a diszperzitásból számítható szemcseátmérővel.

A katalizátorok esetleges klórszennyeződésének meghatározását röntgenfluoreszcenciás vizsgálatokkal végezték el. A visszamaradt klór mennyisége minden esetben 10 ppm alatt volt.

A felhasznált katalizátorok jellemző adatait a III.1. táblázatban foglalom össze.

fém tartalom (súly%)	előállítási módszer	diszperzitás (%)
Cu/SiO ₂		
6,36	ioncsere	14,3
Pd/SiO ₂		
3	impregnálás	15,4
1	ioncsere	36
1	ioncsere	49,7
1	ioncsere	63,1
1	ioncsere	75,4
1	ioncsere	80,9

III.1. táblázat. A felhasznált katalizátorok jellemző adatai

III.4. A katalizátorok aktiválása a reakciók előtt

4.1. Előkezelések a recirkulációs rendszerben történő méréseknél

4.1.1. 6,36% Cu/SiO₂-katalizátor

Az előzetesen már redukált Cu-katalizátort a vákuumkészülékben 573 K-en 26,6 kPa nyomású hidrogénnel vagy deutériummal kezeltük elő 1 órán át. A katalizátort szívatas közben a reakció hőmérsékletére hűtöttük.

4.1.2. 3% Pd/SiO₂-katalizátor

Az előredukált Pd-katalizátorokat a vákuumkészülékben 423 K hőmérsékleten 26,6 kPa nyomású hidrogénnel vagy deutériummal kezeltük elő 1 órán keresztül, majd szívatas közben a reakció hőmérsékletére hűtöttük.

4.1.3. 1% Pd/SiO₂-katalizátorok

Az előzetesen már redukált Pd-katalizátorokat a mérések előtt 398 K hőmérsékleten 26,6 kPa nyomású hidrogénnel kezeltük elő 30 percig. Leszívatas után a méréseket szintén ezen a hőmérsékleten végeztük.

4.2. Előkezelések az átáramlásos rendszerben történő méréseknél

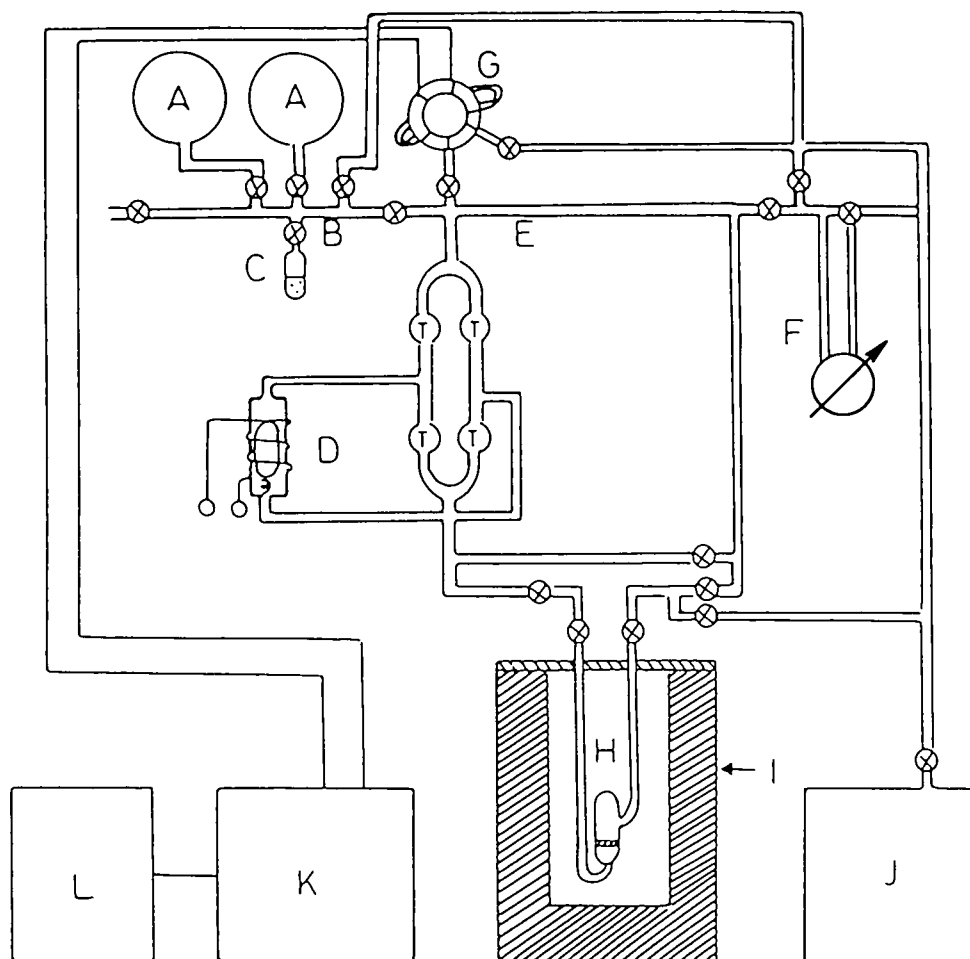
Az előredukált Cu-katalizátort az átáramlásos rendszerben 573 K hőmérsékleten 20 cm³/min hidrogén- vagy deutériumáramban 1 órán keresztül aktiváltuk.

Az általánostól eltérő paramétereket az eredmények ismertetésénél közöljük.

III.5. A kísérleti technika és kromatográfias analízis

5.1. Recirkulációs rendszer

A méréseket üvegből készült sztatikus recirkulációs reaktorban valósítottuk meg, melynek rajza a III.1. ábrán látható.



- | | | | |
|----|-----------------------|----|----------------------|
| A: | üveggömbök | G: | mintavevő kapilláris |
| B: | gáz, és mintabemérő | H: | reaktor |
| C: | mintatartó edény | I: | légtermosztát |
| D: | cirkulációs pumpa | J: | vákuumrendszer |
| E: | cirkulációs kör | K: | GC-MS |
| F: | diafragmás nyomásmérő | L: | HP 5970 Chemstation |

III.1. ábra. A recirkulációs berendezés rajza

A reaktor térfogata 69 cm^3 , a rendszer össztérfogata 170 cm^3 volt. A reaktort légtermosztáttal fűtöttük. A mintavevő kapilláris térfogata $0,05 \text{ cm}^3$, a mintavétel teljes térfogata kb. $0,5 \text{ cm}^3$ volt. A vákuumot egy rotációs pumpa és egy olajdiffúziós szivattyú segítségével állítottuk elő. A hidrogénnyomás hatásának mérésekor az analízist lángionizációs detektorral felszerelt gázkromatográffal (HP 5890) végeztük. A deuterolízis vizsgálatokor egy kvadrupol tömegszelektív detektorral (MSD) ellátott gázkromatográfot (HP 5890) csatlakoztattunk a rendszerhez. Az adatok feldolgozását CSW ill. HP 5970 kromatogramkezelő programmal végeztük. A reaktánsok és a végtermékek elválasztására az oxiránok esetében 25 m-es Carbowax 20M kapillárkolonnát, míg a ciklohexén vizsgálatánál 50 m-es HP-1 kapillárkolonnát használtunk, vivőgázként nagytisztaságú héliumot alkalmaztunk. A mérésekhez használt hidrogént Matheson 8326 típusú, Pd-diffúziós cellával felszerelt elektrolizáló berendezéssel állítottuk elő. A deutérium előállítását General Electric 15EHG generátorral végeztük (a D_2O tisztasága 99,8% volt). A deutérium oxigénmentesítésére MODEL 1000 oxigéncsapdát (CRS, USA) használtunk.

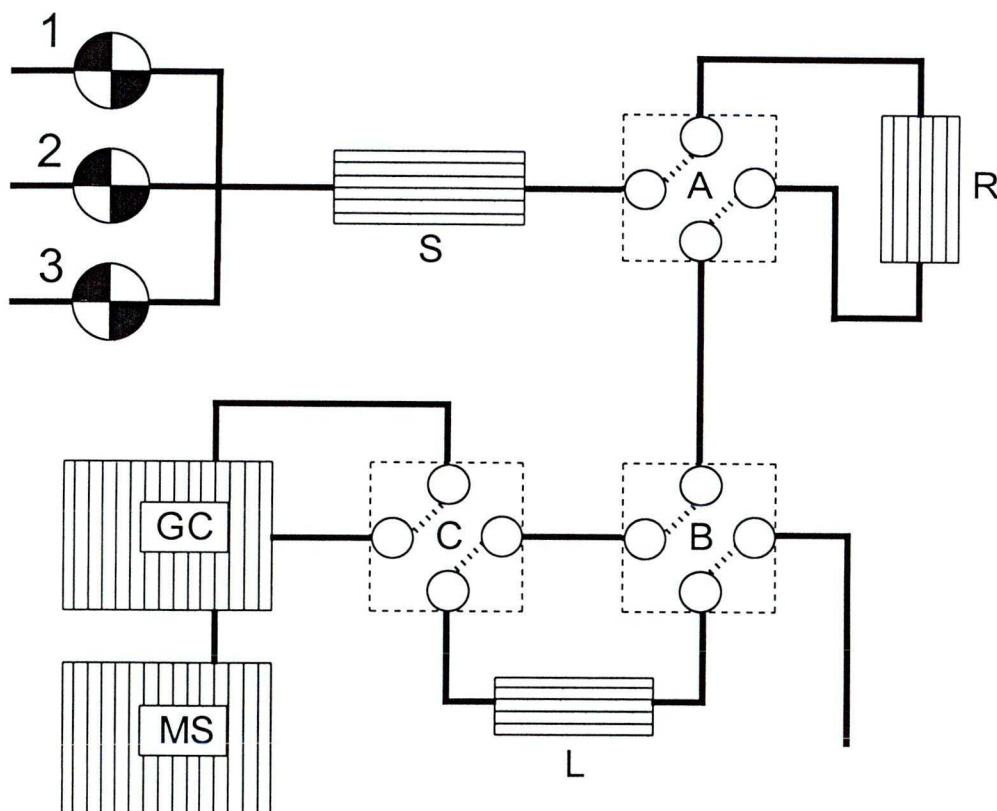
A mérésekhez többször ismételt kifagyasztás-kigázosítás-felmelegítés ciklussal tisztított anyagokat használtunk. A ciklohexén reakcióinak tanulmányozásakor 2,65 kPa ciklohexént, vagy 2,65 kPa ciklopropánt, vagy 2,65 kPa ciklohexén és ciklopropán keveréket és különböző mennyiségű hidrogént vagy deutériumot kevertünk össze a reakció indítása előtt a rendszer cirkulációs részében. A Cu-katalizátor felületén gyengén kötött maradványok mennyiségének meghatározásához 53,2 kPa hidrogént használtunk. Az erősen kötött szénlerakódások mennyiségét CO_2 alakjában mértük, amelyet 1 órás 673 K-en végzett oxidációval (13,3 kPa oxigén) nyertünk.

Az oxiránok vizsgálatánál 1,33 kPa nyomású oxiránt és különböző mennyiségű hidrogént vagy deutériumot elegyítettünk.

Az ettől eltérő beméréseket és egyéb paramétereket az eredmények ismertetésénél feltüntetjük.

5.2. Átáramlásos rendszer

A ciklohexén átalakulásának vizsgálatát – a recirkulációs rendszerben kapott eredmények birtokában – célszerűnek tűnt kiegészíteni átáramlásos módszerrel (steady-state technique) végzett kísérletekkel is. A kísérleti elrendezés a III.2. ábrán látható.

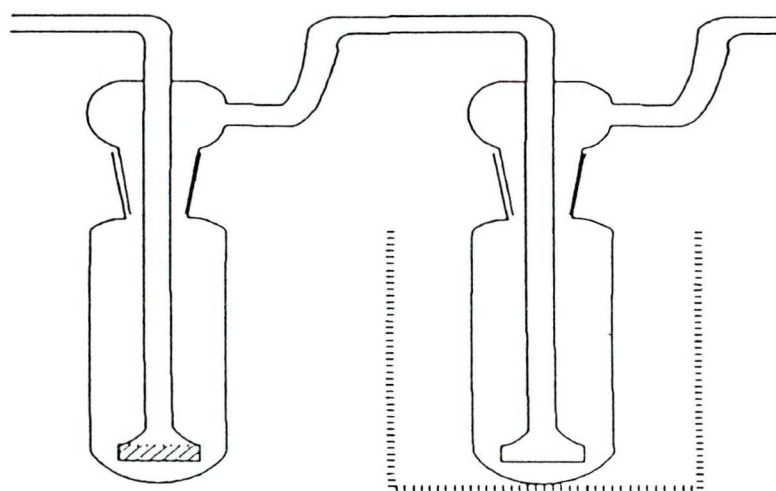


III.2. ábra. Az átáramlásos rendszer kísérleti elrendezésének sematikus rajza

A gázok bevezetésére egy háromutas, rotaméteres gázkeverőt (Ucar, Matheson) használtunk (1, 2, 3). A három teflonbetétes csappal a gázok áramlási sebessége teljesen függetlenül szabályozható. Az A kétállású kétkörös szeleppel (Carlo Erba) a reaktor zárttá tehető, így az előkezelések után a szaturálás megkezdésekor megvárható az egyensúly kialakulása, a rendszeren belül visszamaradt gázok eltávolítása, majd ezután a szelep átállításával a katalizátor a stabilizálódott, egyensúlyi összetételű gázeleggyel lép reakcióba. Az egybeépített B és C kétállású szelepekkel (Valco) juttatható a reaktorból kijövő gázeleggy a

mintavevő egységhez (loop), illetve a mintavevő tartalma a kromatográfba. A mintavevő egység a szaturátortól a kromatográf injektoráig elektromos ellenálláshuzal segítségével melegíthető, így a rendszerben az esetleges kondenzáció megakadályozható. Az ellenálláshuzal tápfeszültségét egy házilag készített transzformátoregység szolgáltatta.

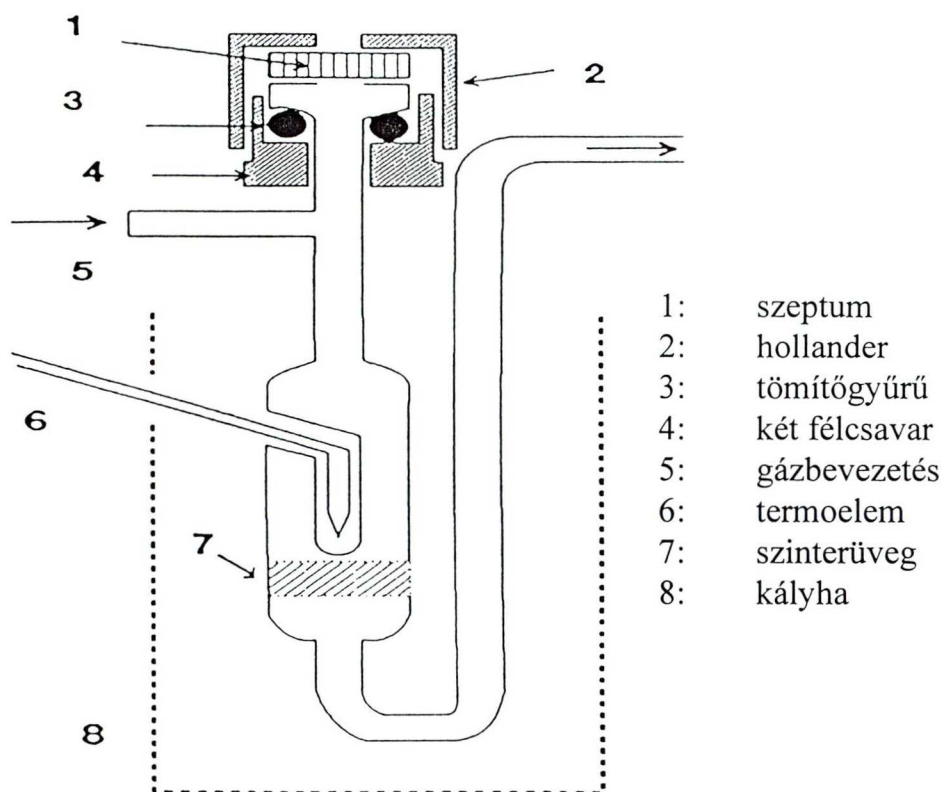
A szaturátor (S) valójában két sorbakapcsolt gázmosó (III.3. ábra). Az első egység egy zsugorított üvegből készített szintert tartalmaz, a második egységet temperáltuk, így az eltávozó gázelegy a reaktánsok adott hőmérsékleten telített gőze.



III.3. ábra. A szaturátor vázlatos rajza

A Pyrex üvegből készített mikroreaktorban (R) egy üvegszinteren helyezkedik el a katalizátor (III.4. ábra). A reaktorba egy termoelem nyúlik, amely egy hőmérséklet szabályzóhoz (1600 series, Love Controls Corp.) csatlakozik. A reaktor fűtését biztosító kályha házi fejlesztésű. A reaktor teteje szeptummal zárható le, két fél zárócsavar és egy hollandier segítségével. A szeptumon keresztül lehetőség van a reaktor impulzustechnikával való működtetésére is.

A kromatográfias mérésekhez itt is a recirkulációs rendszerrel már ismertetett GC-MS berendezést használtuk. A termékek szeparációja és az adatok feldolgozása a fentebb leírtakkal azonos.



III.4. ábra. A mikroreaktor vázlatos rajza

A reakciókat 50 mg katalizátormintán hidrogén- ill. deutériumáramban ($15 \text{ cm}^3/\text{min}$) hajtottuk végre. A ciklohexén parciális nyomása 3,2 kPa, a vizsgált hőmérséklettartomány 323-573 K volt. E tartományon belül a reakcióhőmérsékletet 50 fokként emeltük. Kezdetben friss katalizátormintákat használtunk (573 K-en 1 órán át $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ hidrogén- ill. deutériumáramban aktiválva). Az újraindított reakciókban (a már használt katalizátoroknál) 303 K-en 3-11 órás hidrogénben történő tisztítást alkalmaztunk, vagy megemeltük a hőmérsékletet 303 K-ről 573 K-re. A diffúziós ellenállást a katalizátor mennyiségének változtatásával ellenőriztük. A választott katalizátormennyiséggel a kinetikus tartományban dolgozhattunk.

A deutériumeloszlás minőségi elemzését ^{13}C NMR (Bruker 400 MHz spektrométer) végeztük, a deutérium ciklohexénon belüli helyzetére összpontosítva. Az elemzést az átáramlásos reaktor kimeneténél folyékony nitrogénes csapdában 1 óra alatt összegyűlt mintával végeztük. A recirkulációs

rendszerénél hasonló eljárást nem folytathattunk, mert az ottani minta mennyisége nem volt elegendő az NMR vizsgálatokhoz.

III.6. A reakciósebesség meghatározása

Az aktivitásváltozás miatt – amelyet pl. a katalizátoron történő szénlerakódás okozhat – az újraindított reakciók kivételével minden mérést friss katalizátoron végeztünk. A vizsgálatok reprodukálhatósága 10%-on belüli volt. Összehasonlításra a kezdeti reakciósebességeket használtuk. A reakcióelegyből különböző időpontokban vettünk mintát, és a kapott eredményeket a $t=0$ időpontra extrapoláltuk. A reakciósebességeket a könnyebb összehasonlítás céljából a Boudart által bevezetett, az irodalomban alkalmazott formában adtuk meg (TOF, turnover frequency, molekula s^{-1} felületi atom $^{-1}$) [74]. A kísérleti adatokból a következő összefüggések alapján számítottuk ki a TOF értékeket:

$$\text{Az } S = m m_{sz} d N_A / (10^4 A_t)$$

összefüggés alapján

$$v_t (\text{TOF}) = \frac{1}{S} \frac{dn}{dt} \quad (\text{molekula } s^{-1} \text{ felületi atom}^{-1})$$

ahol

m: a katalizátor tömege (g)

m_{sz} : a katalizátor fémtartalma (%)

d: a katalizátor diszperzitása (%)

N_A : Avogadro-állandó (mol^{-1})

A_t : a fém atomtömege (g mol^{-1})

S: a felületi fématomok száma

dn/dt : időegység alatt átalakult molekulák száma ($\text{molekula } s^{-1}$)

IV. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK

IV.1. A ciklohexén átalakulása Cu/SiO₂-katalizátoron deutérium illetve hidrogén jelenlétében

1.1. Irodalmi bevezető

A ciklohexén átalakulását sokan tanulmányozták [76-96]. Egyszerű szerkezete ellenére különböző átalakulásokban képes résztvenni átmenetifém-katalizátorokon, a fémtől és a reakciókörülményektől (hőmérséklet, hidrogén jelenléte vagy hiánya, nyomása, stb.) függően. A fő reakciók a dehidrogénezés [77, 78], a diszproporcionálódás [78-81] és a hidrogénezés [77, 78, 81-96]. Némi szerencsével találhatunk olyan körülményeket, ahol ezek a reakciók külön-külön vizsgálhatók, de a legtöbb fém esetében a többfajta reakció párhuzamosan megy végbe. A kutatások során ismertté váltak a ciklohexén átalakulásának főbb jellemzői Pt [83, 84], Pd [85], Rh [86], Ni [81, 87] és Ir [95] katalizátorokon, valamint lépcsős Pt egykristályon [77, 78]. Olyan katalitikus vizsgálatot azonban, amely ciklohexén/réz/hidrogén vagy deutérium rendszerre vonatkozott volna, legjobb tudomásunk szerint ezidáig nem végeztek, kivéve egy-egy korábbi vizsgálatot CuCr₂O₄-on [97], valamint Raney Cu-en [98]. Ennek egyik oka az lehet, hogy az elmúlt ötven évben a rézet nemigen tekintették szénhidrogén hidrogénező katalizátornak [72, 73, 98-105]. A hidrogénezési reakciókban használatos Pt-, Pd-, Rh- vagy Ni-katalizátorokhoz képest a Cu valóban nem túlságosan aktív, de éppen mérsékelt aktivitása és a lassú H-D izotópcseré miatt előnyös lehet a fent felsorolt folyamatok (lehetőleg elkülönített) vizsgálatára. Továbbá lehetőség nyílhat a reaktáns és a végtermékek deutériumtartalmának és eloszlásának analízisével a lejátszódó mechanizmusok felderítésére. Kísérleti eredményeinket fontos információkkal egészítettük ki egy viszonylag friss publikációból [106]. A szerzők a ciklohexén/Cu(100)/D₂ rendszert vizsgálták

UHV körülmények között. Bár az eredmények extrapolálása katalitikus rendszerre nagy óvatosságot igényel, néhány megfigyelés segíthet abban, hogy a katalitikus felületen végbemenő folyamatok minél teljesebb magyarázatát adjuk.

Hogy megfelelő háttérrel biztosítsunk a ciklohexén/réz/D₂ rendszerrel kapcsolatos megfigyeléseink értelmezéséhez, röviden összefoglaljuk az átmenetifémekkel katalizált ciklohexén reakciók főbb jellemzőit.

Alapvetően három fajtáját figyelték meg az átalakulásnak. Pt(223) egykristályon UHV körülmények között főként dehidrogéneződés valósul meg, amely érzékeny a kialakuló szénréteg szerkezetére [77, 78]. Pt, Pd és Ni fémeken hélium-áramban diszproporcionálódás történik [79]. Ezt a reakciót a hidrogén inhibálja [78, 81]. Szilícium- vagy alumínium-oxid hordozós Pt [82, 83], Pd [85], Rh [86], valamint Ir/MgO [95] és Pt-korom [84] mintákon nincs diszproporcionálódás, de a reakció megy Ni/SiO₂-katalizátoron gáz- és folyadékfázisban is. A reakció a katalizátor dezaktiválódásához vezet [81, 87]. Az átalakulás szerkezetérzékeny, a nagy fémszemcséken könnyebben végbemegy [81]. Katalitikus körülmények között (kb. 10 kPa hidrogénnyomástól a gázfázisban és 101,3 kPa hidrogénnyomástól a folyadékfázisban) Pt(223) egykristályon [77, 78], Pt-kormon [84], hordozós Pt-án [82, 83], Pd-on [85], Rh-on [86] és Ir-on [95] csak hidrogéneződés megy végbe. Ezen fémeken [82-86] és Ni/SiO₂-katalizátoron [87] lezajló reakció teljesen szerkezetérzéketlen vagy csak gyengén szerkezetérzékeny [91, 92]. A reakció nulladrendű a ciklohexénre nézve, folyadék- és gázfázisban egyaránt. A hidrogénre vonatkoztatott rend gázfázisban függ a hidrogén parciális nyomásától. Alacsony nyomáson (5-33 kPa) 1/2 rendű, míg magasabb nyomáson (33-100 kPa) elsőrendű a reakció. Folyadékfázisban a hidrogénre vonatkoztatott rend szintén 1/2, azaz megegyezik a gázfázisú, kis nyomásokhoz tartozó renddel, hiszen a folyadékfázis is hidrogénszegény környezetet jelent [82-87, 91, 92]. A hordozós katalizátorokon mért aktiválási energiák: 28,2 kJ/mol (Pt [83]), 38,9 kJ/mol (Pd [85]), 20,9 kJ/mol (Rh [86]), 22,8 kJ/mol (Ni [87]).

Mint majd látni fogjuk, a sztatikus recirkulációs rendszerben a legtöbb D_2 -nyomáson a reakció indukciós periódussal kezdődik. Ez csak 40 kPa fölött tűnik el. Az indukciós periódus jelenléte azt jelzi, hogy a valódi katalizátor nem a tiszta Cu/SiO_2 , hanem a reaktánsok maguk alakítják ki a katalitikus felületet. Miután nem volt más reaktáns a rendszerben mint ciklohexén és deutérium (hidrogén), ezért az aktív felület kialakításában a legfőbb szerepet valószínűleg néhány, esetleg különböző fajta szénlerakódás játsza, amelyek többé kevésbé a kiindulási anyagokra és/vagy a termékekre hasonlítanak. Ismeretes, hogy a szénlerakódás bizonyos formái, főként amikor a szénréteg hidrogénben szegény, dezaktiválódást okoznak [107-117].

Taylor már 1925-ben feltételezte [1], hogy a reaktánsok maguk is alakíthatják a katalitikus felületet. Azóta a jelenséget nagyszámú reakcióra bizonyították, legmélyrehatóbban Somorjai és munkatársai [118-122] foglalkoztak a témával. Ezek a vizsgálatok főleg átmenetifém-katalizátorokra vonatkoztak (leggyakrabban Pt-ra), s a legtöbbet használt tesztreakció a hidrogénezés volt. Miután a réz nem számít hatékony hidrogénező katalizátornak, nem szerepelt ezekben a vizsgálatokban. Hiánypótlásként érdemesnek tűnt megvizsgálni az aktív felület kialakulását és információt gyűjteni a réz/ciklohexén/ $D_2(H_2)$ rendszer dezaktiválódási folyamatáról. A teljesebb kép érdekében a jelenséget sztatikus recirkulációs és átáramlásos reaktorokban is megvizsgáltuk, különböző eljárásokkal: (i) a szénlerakódások deszorpciója illetve hidrogénezése a kiindulásihoz közeli és a használt katalizátorról; (ii) a katalizátorok több lépésben történő öregítése, aktiválással illetve aktiválás nélkül a lépések között; (iii) olyan kompetitív reakciók használata, melyekről köztudott, hogy teljesen különböző felületi állapotokat kívánnak meg [123, 124].

1.2. A ciklohexén átalakulása a deutériumnyomás függvényében sztatikus recirkulációs reaktorban

1.2.1. Termékképződés és eloszlás

A sztatikus recirkulációs reaktorban a méréseket különböző deutériumnyomásokon, 443 K-en végeztük (IV.1. táblázat).

IV.1. táblázat. A ciklohexén átalakulása során Cu/SiO₂-katalizátoron, különböző deutériumnyomásokon, sztatikus recirkulációs reaktorban keletkező termékek

($m_{\text{kat}}=50$ mg, $P_{\text{ciklohexén}}=2,65$ kPa, 443 K)

D ₂ -nyomás (kPa)	termékek	koncentráció (mol%)			
		5 min	15 min	30 min	35 min
2,7	benzol	0	0	0,5	1,4
	ciklohexán	0	0	0	0
9,1	benzol	0	0	4,1	11,4
	ciklohexán	0	0	3,9	8,9
20,0	benzol	0	0	0	0
	ciklohexán	0	0	7,3	14,1
33,3	benzol	0	0	0	0
	ciklohexán	0	2,9	39,6	57,6
40,0	benzol	0	0	0	0
	ciklohexán	0	0	11,9	24,4
46,7	benzol	0	0	0	0
	ciklohexán	0,3	1,1	5,5	10,5
54,4	benzol	0	0	0	0
	ciklohexán	0,2	0,5	0,6	0,9

Amikor a ciklohexénhez nem kevertünk deutériumot, nem volt mérhető átalakulás, azaz deszorbeálódott termékeket nem találtunk. Alacsony D₂-nyomásnál (2,7 kPa) csak dehidrogéneződés történt, s így benzol képződött. Valamivel

nagyobb D_2 -nyomásnál (9,1 kPa) dehidrogéneződést (amely során benzol) illetve hidrogéneződést (amely során ciklohexán képződött) tapasztaltunk. A 20,0 kPa D_2 -nyomásnál, illetve az ennél nagyobb nyomásoknál már csak hidrogéneződés történt. A 46,7 kPa-nál alacsonyabb nyomásoknál a reakció indukciós periódussal kezdődött, amely új reakcióelegy (pl. 2,6 kPa ciklohexén és 20,0 kPa D_2) ismételt hozzáadására eltűnt. A 46,7 kPa D_2 -nyomásnál (ahol csak hidrogéneződés történik) a ciklohexán már az 5 perces mintavételnél kimutatható volt.

1.2.2. A reaktáns és a termékek deutériumtartalma és eloszlása a sztatikus recirkulációs reaktorban

Az átalakulás ideje alatt a deutériumtartalmat és a deutériumeloszlást is követtük. Mielőtt a részletekre térnénk meg kell említeni, hogy “egyedül” sem a benzol (673 K-ig), sem a ciklohexán (473 K-ig) esetén nem tapasztaltunk deutériumcserét, így ezekbe a molekulákba csak a ciklohexén felületi reakciói révén kerülhetett deutérium.

Ciklohexén (adatok a IV.2. táblázatban)

Az indukciós periódus alatt minden D_2 -nyomásnál a ciklohexénben csak egyszeres H-D cserét tapasztaltunk.

Az alkalmazott legkisebb D_2 -nyomásnál (2,7 kPa), azaz a dehidrogénezés tartományában, a cserélt molekulák között a d_1 -ciklohexén volt domináns, a d_2 -ciklohexén csak 35 perces mintavételnél jelent meg, s akkor is közel két nagyságrenddel kisebb intenzitással. (A cserélt deutérium helyét itt nem tudtuk meghatározni a *Kísérleti rész 5.2. pontjának utolsó bekezdésében* adott okok miatt).

A 9,1 kPa-os D_2 -nyomásnál (amikor a termékdeszorpció elkezdődik) polideuterált ciklohexénmolekulákat (d_2 - d_7 -ciklohexén molekulák a deutériumtartalom növekedésével csökkenő mennyiségben) is detektáltunk, de a d_1 -ciklohexén végig domináns maradt.

IV.2. táblázat. A ciklohexén deutériumoszlása Cu/SiO₂-katalizátoron, különböző deutériumnyomásokon, sztatikus recirkulációs reaktorban zajló reakciók esetén ($m_{\text{kat}}=50$ mg, $P_{\text{ciklohexén}}=2,65$ kPa, 443 K)

D ₂ -nyomás (kPa)	D-atomok száma	deutériumoszlás (%)			
		5 min	15 min	30 min	35 min
2,7	d_0	93,8	93,7	93,6	93,1
	d_1	6,2	6,3	6,4	6,8
	d_2	-	-	-	0,1
9,1	d_0	94,1	93,8	88,8	82,9
	d_1	5,9	6,2	7,7	9,8
	d_2	-	-	1,1	1,3
	d_3	-	-	0,6	1,6
	d_4	-	-	0,9	1,9
	d_5	-	-	0,8	1,8
	d_6	-	-	0,1	0,6
	d_7	-	-	-	0,1
20,0	d_0	93,9	93,8	93,2	92,9
	d_1	6,1	6,2	6,8	7,1
33,3	d_0	93,8	91,3	81,2	79,1
	d_1	6,2	8,3	8,4	8,1
	d_2	-	0,2	0,9	1,1
	d_3	-	0,1	0,9	0,4
	d_4	-	-	1,0	1,2
	d_5	-	0,1	1,1	1,0
	d_6	-	-	0,9	1,6
	d_7	-	-	1,7	1,6
	d_8	-	-	2,2	2,9
	d_9	-	-	1,7	2,3
	d_{10}	-	-	-	0,7

A hidrogénezés tartományának kezdetétől (20,0 kPa) csak d_1 -ciklohexént észleltünk a reakció időtartama alatt. Magasabb D_2 -nyomásnál (33,3 kPa) a deutériumeloszlás megváltozott. Ugyan továbbra is a d_1 -ciklohexén maradt domináns, később (35 perces mintavétel után) mindenféle deuterált ciklohexén megjelent, a d_8 -ciklohexénnél lokális maximummal.

Benzol

A dehidrogénezéssel keletkező benzol eleinte nem cserélt hidrogént, de 9,1 kPa D_2 -nyomásnál már d_1 -benzol is képződött. Sőt, a reakció előrehaladtával többszörösen cserélt (d_1 - d_4 -benzol) molekulákat is detektáltunk, egyre növekvő mennyiségben.

Ciklohexán (adatok a IV.3. táblázatban)

Ciklohexán először 9,1 kPa nyomásnál, 30 perc után jelent meg. Itt a d_2 -ciklohexán volt domináns, bár jelentős mennyiségben találtunk különböző deutériumtartalmú molekulákat (d_3 - d_6 -ciklohexán). A reakció előrehaladtával d_1 - d_8 -ciklohexán molekulák is megjelentek körülbelül azonos mennyiségben. Ez a tény jelezheti egy felülettel párhuzamosan adszorbeált köztitermék jelenlétét.

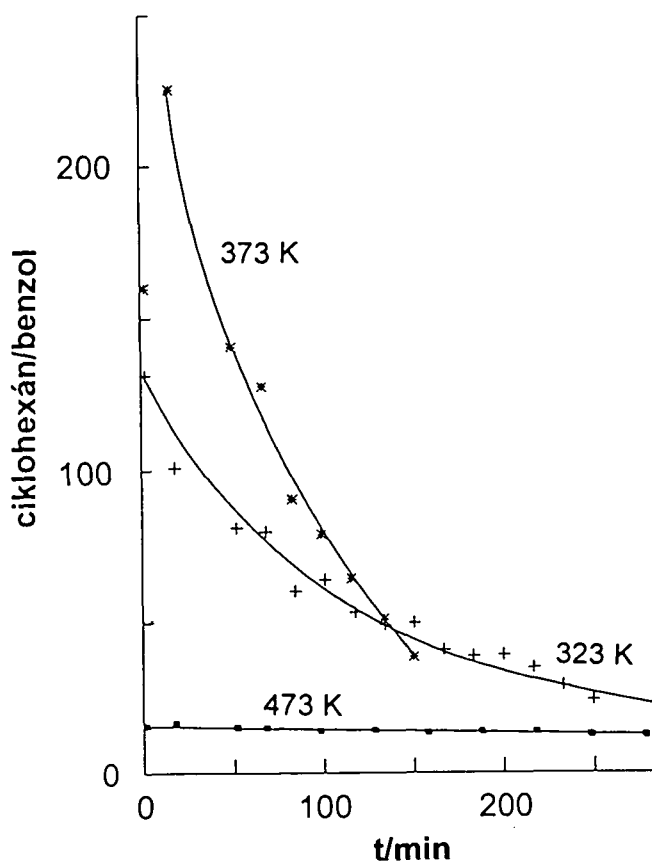
A 20 kPa-os D_2 -nyomásnál (a hidrogénezés tartományának kezdetén) d_2 -ciklohexán volt domináns a 30 perces mintavételnél (korábbi mintavételeknél nem tapasztaltuk a ciklohexén átalakulását), de d_6 -ciklohexánt is jelentős mennyiségben észleltünk. Érdeemes megemlíteni, hogy d_1 -, d_3 - és d_4 -ciklohexánmolekulát nem találtunk. A d_1 - és d_3 -ciklohexán később sem képződött, míg az egyéb deutériumtartalmú ciklohexán mindegyike megjelent. A deuterált termékek eloszlása 33,3 kPa D_2 -nyomásnál (bőven a hidrogénezés tartományában) ismét más volt. Itt 15 perces mintavételnél a d_2 - és a d_3 -ciklohexán közel azonos mennyiségben képződött (akárcsak a többi esetben, itt sem volt d_1 -termék), míg később a d_1 - d_{12} -ciklohexánmolekulák mindegyike megjelent.

IV.3. táblázat. A ciklohexén reakciója során képződő ciklohexán deutériumeloszlása Cu/SiO₂-katalizátoron, különböző deutériumnyomásokon, sztatikus recirkulációs reaktorban ($m_{\text{kat}}=50$ mg, $P_{\text{ciklohexén}}=2,65$ kPa, 443 K)

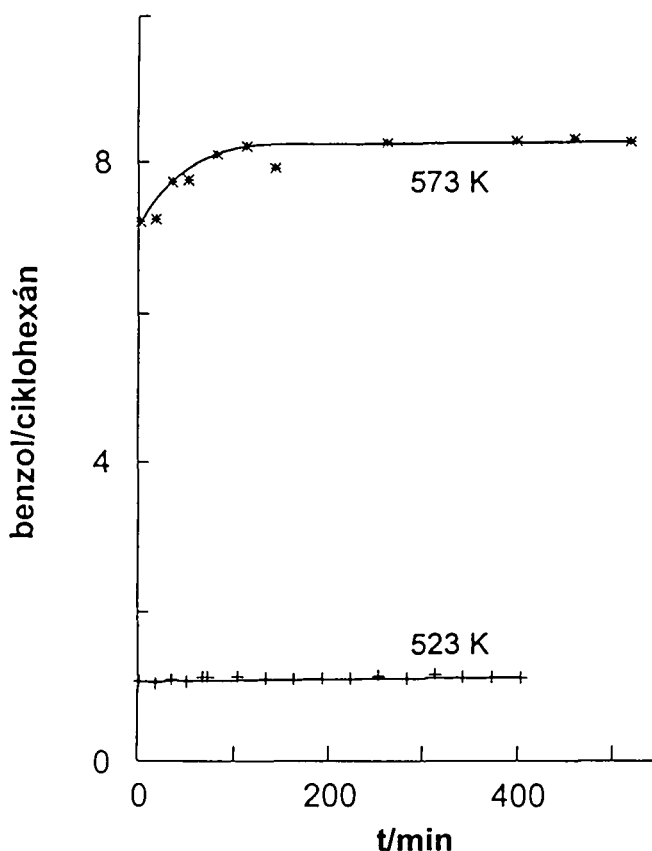
D ₂ -nyomás (kPa)	t (min)	deutériumeloszlás (%)											
		<i>d</i> ₁	<i>d</i> ₂	<i>d</i> ₃	<i>d</i> ₄	<i>d</i> ₅	<i>d</i> ₆	<i>d</i> ₇	<i>d</i> ₈	<i>d</i> ₉	<i>d</i> ₁₀	<i>d</i> ₁₁	<i>d</i> ₁₂
9,1	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	30	-	36,4	19,5	16,7	7,9	19,5	-	-	-	-	-	-
	35	3,0	13,3	13,8	16,5	17,7	18,1	12,4	5,2	-	-	-	-
20,0	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	30	-	45,3	-	-	-	37,9	16,8	-	-	-	-	-
	35	-	6,2	-	1,9	5,1	4,8	17,7	28,3	22,6	11,6	1,8	-
33,3	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	15	-	38,1	44,6	-	8,2	-	9,1	-	-	-	-	-
	30	0,4	5,9	6,4	6,1	7,2	8,7	10,6	14,1	14,8	14,4	9,4	2,0
	35	0,9	4,7	5,1	5,5	6,5	7,7	10,9	13,2	15,3	15,9	11,3	3,0

1.3. A ciklohexén átalakulása átáramlásos reaktorban

Ebben a reaktorban a ciklohexén már jóval alacsonyabb hőmérsékleten reagálni kezdett, mint a recirkulációsban. Hélium atmoszférában nem volt átalakulás, de deutérium jelenlétében mind benzol, mind ciklohexán képződött a vizsgált hőmérsékletek mindegyikén. Olyan hőmérséklet, ahol kizárólag dehidrogénezés vagy hidrogénezés történt volna, nem volt. A 323-473 K hőmérséklettartományban túlnyomórészt ciklohexán képződött (IV.1. ábra), 523 K-nél közel egyforma mennyiségben keletkezett a két termék, míg 573 K-en benzolból képződött több (IV.2. ábra).



IV.1. ábra. A ciklohexán/benzol arány az idő függvényében, átáramlásos reaktorban ($m_{\text{kát}}=50$ mg, $P_{\text{ciklohexén}}=3,2$ kPa, 15 cm³/min D₂-áram)



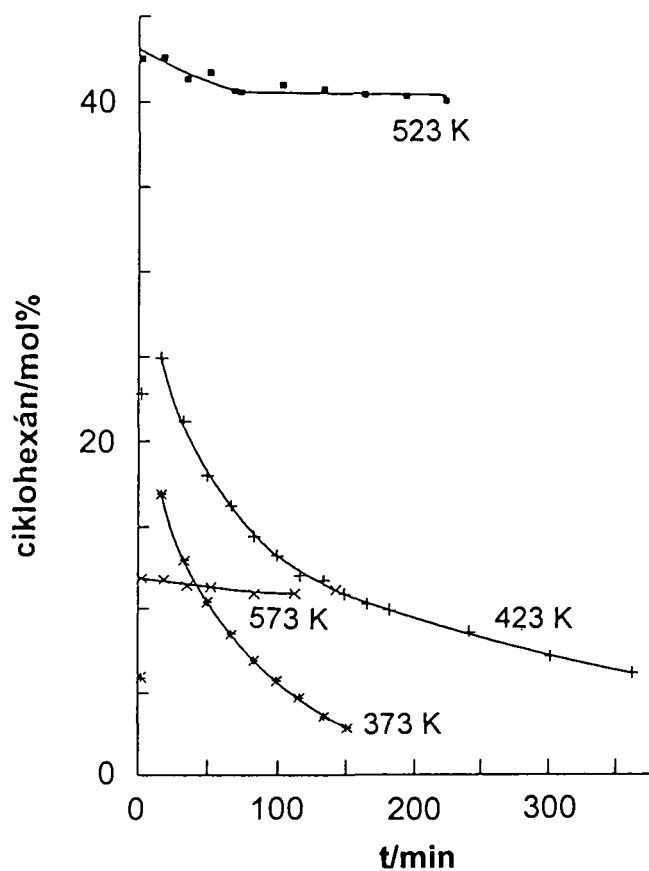
IV.2. ábra. A benzol/ciklohexán arány az idő függvényében, átáramlásos reaktorban ($m_{\text{kat}}=50$ mg, $P_{\text{ciklohexén}}=3,2$ kPa, 15 cm³/min D₂-áram)

Minden hőmérsékleten elértük a stacionárius benzolképződési sebességet, amelynek értéke természetesen a hőmérséklettel növekedett (IV.4. táblázat).

A ciklohexánképződés csak 523 és 573 K-en érte el a stacionárius állapotot (IV.4. táblázat). A többi hőmérsékleten exponenciális jellegű görbével leírható dezaktiválódást tapasztaltunk az idő függvényében (IV.3. ábra).

IV.4. táblázat. A ciklohexán és a benzol stacionárius hozamai különböző hőmérsékleteken, átáramlásos rendszerben
 ($m_{\text{kat}}=50$ mg, $P_{\text{ciklohexán}}=3,2$ kPa, 15 cm³/min D₂-áram)

T (K):	stacionárius hozam (mol%)					
	323	373	423	473	523	573
ciklohexán	-	-	-	-	40,74±0,86	11,07±0,43
benzol	0,029±0,002	0,071±0,003	0,077±0,012	3,98±0,41	44,39±0,70	86,64±1,13



IV.3. ábra. A ciklohexán hozam az idő függvényében, átáramlásos reaktorban

($m_{\text{kat}}=50$ mg, $P_{\text{ciklohexén}}=3,2$ kPa, 15 cm³/min D₂-áram)

1.3.1. A reaktáns és a termékek deutériumtartalma és eloszlása átáramlásos reaktorban

Itt is a deutériumtartalmat és a deutériumeloszlást követtük két hőmérsékleten (423 és 523 K; IV.5. és IV.6. táblázatok).

IV.5. táblázat. A ciklohexén Cu/SiO₂-katalizátoron átáramlásos reaktorban, D₂-áramban végbemenő reakciója során keletkező ciklohexén, ciklohexán és benzol deutériumeloszlása ($m_{\text{kat}}=50$ mg, $P_{\text{ciklohexén}}=3,2$ kPa, 423 K, 15 cm³/min D₂-áram)

összetétel ^a	t (min)	deutériumeloszlás (%)						
		d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7
ciklohexén ^b	5	58,4	25,6	10,3	4,2	1,4	0,1	-
	15	59,0	24,2	10,4	4,3	1,5	0,1	-
	35	67,1	22,9	6,9	2,4	0,7	-	-
	45	76,7	17,7	4,2	1,1	0,3	-	-
ciklohexán	5	2,8	46,3	29,6	13,1	5,3	2,2	0,7
	15	2,9	46,6	28,9	12,6	5,9	2,5	0,6
	35	3,2	56,2	28,4	9,1	2,9	0,2	-
	45	3,4	62,8	26,2	7,3	0,4	0,0	-

a: a benzol nem cserélt

b: a nemcserélt ciklohexén százalékos mennyisége: 52,0 % (5 min), 50,5 % (15 min), 60,2 % (30 min), 69,7 % (45 min).

IV.6. táblázat. A ciklohexén Cu/SiO₂-katalizátoron átáramlásos reaktorban, D₂-áramban végbemenő reakciója során keletkező ciklohexén, ciklohexán és benzol deutériumeloszlása ($m_{\text{kat}}=50$ mg, $P_{\text{ciklohexén}}=3,2$ kPa, 523 K, 15 cm³/min D₂-áram)

összetétel	t (min)	deutériumeloszlás (%)											
		d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8	d_9	d_{10}	d_{11}	d_{12}
ciklohexén ^b	5	50,2	25,4	9,4	6,4	4,1	2,5	2,0	-	-	-	n	n
	15	46,2	24,2	10,9	7,0	4,5	3,5	2,2	1,5	-	-	n	n
	35	43,5	23,0	12,4	8,0	5,4	3,6	2,2	1,4	0,5	-	n	n
	190 ^a	32,2	19,4	13,2	10,2	9,0	6,1	4,9	2,9	1,6	0,5	n	n
ciklohexán	5	1,1	53,1	26,5	10,4	4,1	2,7	2,1	-	-	-	-	-
	15	1,2	49,3	26,5	10,9	5,1	3,1	2,4	1,5	-	-	-	-
	35	1,1	45,5	26,4	11,3	6,0	4,1	3,2	2,3	0,1	-	-	-
	190 ^a	0,8	34,0	24,8	13,6	7,8	5,9	5,0	4,0	2,8	0,5	0,5	0,3
benzol ^c	5	53,1	32,6	14,2	0,1	-	-	n	n	n	n	n	n
	15	46,7	30,8	18,2	4,3	-	-	n	n	n	n	n	n
	35	42,3	28,8	17,3	9,8	2,6	-	n	n	n	n	n	n
	190 ^a	35,1	25,3	18,2	12,1	6,0	3,3	n	n	n	n	n	n

n: nincs értelme

a: stacionárius felület

b: a nemcserélt ciklohexén százalékos mennyisége: 46,5 % (5 min), 43,0 % (15 min), 39,7 % (35 min), 29,9 % (190 min).

c: a nemcserélt benzol százalékos mennyisége: 44,4 % (5 min), 40,2 % (15 min), 35,2 % (35 min), 26,1 % (190 min).

Ciklohexén

Mindenekelőtt hadd jegyezzük meg, hogy a ciklohexénmolekulák körülbelül fele vesz csak részt a deutériumcserében. Mindkét hőmérsékleten, és 523 K-en a stacionárius felületen az egyszeres H-D csere volt a domináns. Emellett még a d_2 -ciklohexén képződés is jelentős volt. Alacsonyabb hőmérsékleten a többszörös csere főleg a molekula egyik oldalára korlátozódott, de 523 K után a másik oldal is egyre jobban bekapcsolódott a cserébe. A ^{13}C NMR mérésekből kiderül, hogy az első deutérium főképp allil helyzetbe lép be, de a vinilhidrogének cseréje is végbemegy. (Meg kell jegyeznünk, hogy a mintagyűjtés technikája miatt pontos adatot nem tudunk adni a vinil- illetve allil-helyzetben elhelyezkedő deutérium arányára, csupán becslést, amely 1:2.)

Benzol

A mindig képződő benzol 423 K-en nem tartalmaz deutériumot, de érélyesebb körülmények között jelentős mértékben képződik d_1 -benzol. Miután a benzolmolekulák körülbelül fele nem vesz részt deutériumcserében még 523 K-en sem a kiindulási felületen, és egyharmada még a stacionárius felületen is cseréletlen marad, azt mondhatjuk, hogy a benzolban a csere másodlagos felületi átalakulások eredménye. Fontos megemlíteni, hogy a stacionárius felületen a cserélt molekulák közt a d_1 - d_6 -benzol mennyisége növekedett.

Ciklohexán

A deuterált ciklohexánképződés a recirkulációs reaktorban megfigyeltekhez hasonlóan történt. Túlnyomórészt d_2 -ciklohexán képződött, de d_3 -ciklohexán is jelentős mennyiségben észlelhető volt. Ezekről eltérő mennyiségű deutériumot tartalmazó molekulákat (d_4 - d_9 -ciklohexán 423 K-en és d_4 - d_{12} -ciklohexán csökkenő mennyiségben a stacionárius felületen) is találtunk. Fontosnak tartjuk megemlíteni, hogy a d_1 -ciklohexánképződés azonban mindig elenyésző volt.

1.4. A Cu/SiO₂ aktív felülete a ciklohexén hidrogenatív átalakításában

1.4.1. Az újraindított reakciók által bekövetkező dezaktiválódás a sztatikus recirkulációs rendszerben

A friss katalizátormintán 443 K-en, 33,3 kPa hidrogén jelenlétében a ciklohexénből csak ciklohexán képződik egy indukciós periódus után. A reakcióelegy elszívása után az újraindított reakcióban az indukciós periódus eltűnik és a hidrogénező aktivitás fokozatosan növekszik. A harmadik újraindított reakcióban már benzolt is találtunk. Érdekes módon 10 K-el magasabb hőmérsékleten már az első újraindított reakcióban is keletkezett benzol (a friss katalizátoron csak hidrogénezés történt). Az erre vonatkozó adatokat a IV.7. táblázat tartalmazza.

IV.7. táblázat. Termékfelhalmozódás a sztatikus recirkulációs rendszerben végzett öregítési kísérletekben ($m_{\text{kat}}=50$ mg, $P_{\text{ciklohexén}}=2,65$ kPa, $P_{\text{hidrogén}}=33,3$ kPa, 443 K)

kísérlettípus	termékek	koncentráció (mol%)			
		5 min	15 min	30 min	35 min
friss katalizátor	benzol	0	0	0	0
	ciklohexán	0	2,9	39,6	57,6
újraindítás (1) ^a	benzol	0	0	0	0
	ciklohexán	0,2	0,3	1,4	3,2
újraindítás (2)	benzol	0	0	0	0
	ciklohexán	0,3	0,4	7,7	12,3
újraindítás (3)	benzol	0	0	0,02	0,03
	ciklohexán	0,7	5,4	19,1	24,5

a: az újraindított reakciók között a részben átalakult reakcióelegyet mindig elszivattuk (20 min, 1 Pa, 443 K)

1.4.2. Az újraindított reakciók során bekövetkező dezaktiválódás az átáramlásos reaktorban

A friss katalizátoron 303 K-en mind benzol, mind ciklohexánképződést megfigyeltünk. A minta 3 óra alatt dezaktiválódott. Az újraindított reakcióban (3 óras 303 K-en végzett hidrogénes tisztítás után) 1 óra alatt elértük a dehidrogénezés és a hidrogénezés stacionárius aktivitását. A stacionárius hidrogénezési sebesség körülbelül 1 nagyságrenddel nagyobb volt, mint a kiindulási katalizátor legaktívabb állapotában (2 perces mintavétel). A benzolképződés azonos szinten volt a kiindulási katalizátor legaktívabb állapotával (2 perces mintavétel). Az ide tartozó adatokat a IV.8. táblázat tartalmazza.

IV.8. táblázat. A termékeloszlás az átáramlásos rendszerben végzett öregítési kísérletekben ($m_{\text{kat}}=50$ mg, $P_{\text{ciklohexén}}=3,2$ kPa, 303 K, 15 cm³/min H₂-áram)

t (min)	benzol (mol%)			ciklohexán (mol%)		
	1 ^a	2 ^b	3 ^c	1 ^a	2 ^b	3 ^c
2	0,03	0	ny	1,2	0,03	1,1
18,5	0,02	0	ny	0,6	0,02	0,3
35	0,01	ny	0	0,4	1,9	0,2
51,5	0,01	0,02	0	0,3	11,4	0,1
68	ny	0,02	0	0,2	12,1	0,04
84,5	-	0,02	0	-	12,2	0,03
101	-	0,02	0	-	12,0	0,01
134	ny	-	-	0,02	-	-

ny: nyomnyi

a: friss katalizátor

b: használt katalizátor

c: használt katalizátor 11 órás H₂-es tisztítással regenerálva (20 min 303 K-en, 20 min 373 K-en, 10 óra 423 K-en és 20 min 573 K-en)

Kétórás reakció után a katalizátort hidrogénben tisztítottuk egy hőmérsékletprogram szerint (20 perc 303 K-en, 20 perc 373 K-en, 10 óra 423 K-en és 20 perc 573 K-en), és bizonyos időintervallumokban a kiáramló gázt

analizáltuk. Egészen 423 K-ig nem találtunk deszorbeált terméket, de 423 K-en ciklohexánt, és 573 K-en benzolt (egy nagyságrenddel kevesebbet mint 423 K-en ciklohexánt) detektáltunk. A hidrogénes tisztítás után egy új reakciót indítottunk és egészen hasonló hidrogénezési tulajdonságot tapasztaltunk mint a kiindulási katalizátoron.

1.4.3. A katalizátor felületének tanulmányozása ciklopropán és ciklohexén kompetitív hidrogénezésével sztatikus recirkulációs rendszerben

A friss katalizátormintán, 443 K-en, a ciklopropán propánt ad mint egyszerű gyűrűfelynyílási terméket. A gyűrűnyitódás a ciklopropán esetében nulladrendű. Miután 443 K-en evakuálással eltávolítottuk a reakcióelegyet, az új keverék körülbelül azonos sebességgel reagált, azaz dezaktiválódás alig történt. A reakciórend is ugyanaz maradt.

Mikor a ciklopropán és a ciklohexén ekvimoláris keverékét (2,67 kPa mindegyikből) vezettük a reaktorba H_2 jelenlétében (13,3 kPa), a ciklopropán molekula egyáltalán nem reagált. A ciklohexén viszont dehidrogénezésben (benzolt termelve) és hidrogénezésben (ciklohexánt termelve) is résztvett. Miután elszívattuk a ciklopropán+ciklohexén+hidrogén keveréket, a csak ciklohexénnel és hidrogénnel újraindított reakció ugyanazokat a termékeket (benzol és ciklohexán) adta, mint az előző reakció, bár némi dezaktiválódás történt.

Miután eltávolítottuk a ciklohexén hidrogénezésben (443 K) használt katalizátormintákról a felületi lerakódásokat oxidációval (673 K) és redukcióval (573 K), a minta újra aktív lett a ciklopropán gyűrűfelynyítésében. Mi több, az aktivitása megnőtt. Az átalakulás rendje nullához közeli maradt ciklopropánra nézve. Az erre vonatkozó adatokat a IV.9. táblázat tartalmazza.

Annak érdekében, hogy újabb információkat gyűjtsünk a ciklohexén hidrogenatív átalakításáért felelős felületi formák kémiai tulajdonságairól, a következőképpen jártunk el: a felületet szénlerakódásokkal mérgeztük (ciklohexén+ H_2 keveréket vezettünk a katalizátorra hosszabb időn keresztül, 443 K-en; az eljárás pontos leírása a IV.10. táblázat feliratában található), majd

ciklopropán hidrogénezést hajtottunk végre ezen a felületen.

IV.9. táblázat. A termékeloszlás a sztatikus recirkulációs rendszerben végbemenő különböző típusú újraindított reakciókban ($m_{\text{kat}}=50$ mg, $P_{\text{ciklopropán}}=2,65$ kPa, $P_{\text{ciklohexén}}=2,65$ kPa, $P_{\text{hidrogén}}=13,3$ kPa, 443 K)

kísérlettípus	termékek	összetétel (mol%)				
		5 min	15 min	30 min	35 min	40 min
friss	propán	0,3	1,0	2,0	2,3	2,5
újraindítás (1)	propán	0,3	1,1	2,2	2,5	2,7
újraindítás (2)	propán	0	0	0	0	0
	benzol	0,2	1,8	4,9	5,6	6,9
	ciklohexán	4,9	15,9	28,8	32,1	35,3
újraindítás (3)	benzol	ny	0,9	3,2	3,8	4,5
	ciklohexán	1,9	6,9	17,1	19,2	21,8
újraindítás (4)	propán	0,6	1,8	3,6	-	4,6

friss: ciklopropán+H₂, friss katalizátor

újraindítás (1): ciklopropán+H₂, az előző reakcióban használt katalizátor

újraindítás (2): ciklopropán+ciklohexén+H₂, az előző reakciókban használt katalizátor

újraindítás (3): ciklohexén+H₂, az előző reakciókban használt katalizátor

újraindítás (4): ciklopropán+H₂, a használt katalizátort előzőleg regeneráltuk (oxidálás: 13,3 kPa O₂, 673 K, 1 óra; ezután redukálás: 26,7 kPa H₂, 573 K, 1 óra)

IV.10. táblázat. A ciklohexén hidrogénezés során ($m_{\text{kat}}=50$ mg, $P_{\text{ciklohexén}}=2,65$ kPa, $P_{\text{hidrogén}}=13,3$ kPa, 1 óra, 443 K, és ez még egyszer megismételve) Cu/SiO₂-katalizátoron kialakuló szénlerakódás ciklopropán+H₂ elegy ($P_{\text{ciklopropán}}=2,65$ kPa, $P_{\text{hidrogén}}=13,3$ kPa, 443 K) hatására deszorbeálódó komponenseinek felhalmozódása a sztatikus recirkulációs rendszerben

reakciótípus	termékek	mért mennyiség/10 ⁻³ (mol/g)				
		5 min	15 min	30 min	35 min	40 min
kicserélés	benzol	0,35	1,93	3,79	4,09	4,18
	ciklohexán	2,66	9,48	15,3	17,6	19,8
	ciklohexén	5,86	13,0	13,7	14,5	14,1

Bár a ciklopropán+H₂ keverékből nem képződött propán (azaz nem találtunk deszorbeált gyűrűfelnyílási terméket), de a felületi lerakódások deszorbeálódtak, és benzol, ciklohexán (hidrogén jelenlétében) és ciklohexén került a gáztérbe (IV.10. táblázat). A deszorpció nem volt teljes, mivel a ciklopropán még 40 perc elteltével sem alakult át propánná.

1.4.4. A szénlerakódások közvetlen megfigyelése a sztatikus rendszerben

A friss katalizátorminta felületén 473 K-en a ciklohexén+H₂ keverékből szénlerakódás képződik.

Evakuálás után 53,2 kPa hidrogént vezettünk a reaktorba ugyanazon a hőmérsékleten. 30 perc elteltével a gázösszetételt elemeztük, és benzolt, ciklohexánt sőt még ciklohexént is észleltünk 2:4:1 arányban. A gyengén kötött molekulák koncentrációja $3,3 \times 10^{-2}$ mmol/mg katalizátor volt.

Egy újabb evakuálással eltávolítottuk a gyengén kötött molekulákat, majd az ezek után visszamaradt erősen kötött szénhidrogénmaradékokat oxidálással, CO₂ formájában távolítottuk el a katalizátorfelületről. Ez utóbbiak koncentrációja $6,7 \times 10^{-4}$ mmol/mg katalizátor volt.

1.5. Értékelés

Az előzőekben (1.1. pontban) már röviden összefoglalt irodalmi eredmények áttekintése azt mutatja, hogy a Ni/SiO₂-katalizátor hasonlít legjobban a Cu/SiO₂-katalizátorunkra. Itt is volt egyidejű benzol és ciklohexánképződés alacsony hidrogén (deutérium) nyomásnál, és a nyomás növekedésével a benzolképződés itt is visszaszorul. A szénlerakódás, amely valószínűleg a benzolból származtatható, mérgezi a ciklohexén hidrogénezését az áramlásos rendszerben. A Ni/SiO₂-katalizátorhoz képest lényeges különbségek is vannak, pl. a dehidrogéneződés illetve a dehidrogéneződés plusz hidrogéneződés körülményei itt beállíthatók, és a folyamatok külön-külön is vizsgálhatók. Az áramlásos rendszer körülményei megengedik a katalizátor részleges

regenerálódását, így a ciklohexán és a benzolképződés széles hőmérséklet-tartományban vizsgálhatóvá vált.

1.5.1. Átalakulás a sztatikus recirkulációs és az átáramlásos rendszerekben

A kísérleti eredmények néhány közös jelenséget mutatnak a két reaktortípusban: (i) nincs reakció hidrogén (deutérium) nélkül, (ii) a termék benzol és ciklohexán, és (iii) fragmentáció nem történik. Azonban, ha a részleteket is megvizsgáljuk, akkor sok, lényeges különbséget tapasztalhatunk a két reaktortípusnál. Mindazonáltal a kapott eredmények jól kiegészítik egymást.

A termékek recirkulációja a sztatikus rendszerben olyan körülményeket teremtett, ahol három eltérő tartományt lehet megkülönböztetni és vizsgálni:

(a) hidrogén (deutérium) szegény körülmények között csak dehidrogéneződés történik,

(b) valamivel több hidrogén (deutérium) betáplálás esetén a körülmények lehetővé tették a benzol és ciklohexán egyidejű képződését,

(c) hidrogén (deutérium) gazdag környezet a hidrogénezésnek kedvez, a többi reakciót elnyomja.

Az áramlásos reaktorban a folyamatos hidrogénáram a katalizátor részleges regenerálódásához vezet, és így mindkét termék (benzol és ciklohexán) keletkezik. A várakozásnak megfelelően az aktivitást és a szelektivitást alapvetően a hőmérséklet változtatása befolyásolta. A magas hőmérséklet elősegíti a szénlerakódások kialakulását, amelyek hozzájárulnak a benzol és a ciklohexán termelésében tartós és nagy aktivitású stacionárius felület kialakításához. Bár a benzolképződés stacionárius aktivitását el lehet érni alacsony hőmérsékleten is, a felület ott valószínűleg más. Valószínűleg benzolszerű szénhidrogén-maradékokból áll, amelyek meggátolják a ciklohexánképződést. A termékeloszlás drámaian megváltozik 473 K és 573 K között, a kezdeti ciklohexán/benzol arány 17 körüliről 0,9 körülire esik vissza, amely az átalakulás mechanizmusában bekövetkező jelentős változást jelzi.

1.5.2. Az átalakulás mechanizmusa

A deutériumeloszlás, amely közvetlen információkat tartalmaz a ciklohexénben bekövetkező deutériumcsere helyére vonatkozóan (423 K, áramlásos rendszer), betekintést enged a felületen lejátszódó események kémiájába. Továbbá a hasonló rendszerekről szóló közlemények (ciklohexén/D₂/Pt vagy Pd [15], cikloalkének/D₂/Pd [125], ciklopentén/D₂/Pt, Pd, Ir, Rh, Ni vagy Ru [126]) adhatnak segítséget az átalakulás mechanizmusának valószínűsítésében.

Általában a *d*₁-ciklohexén jelenléte az indukciós periódus alatt minden D₂-nyomáson és az áramlásos rendszerben azt jelzi, hogy a felületen nagy mennyiségben található félig hidrogénezett és π-allil ciklohexil adszorbeált formák. Az indukciós periódus alatt, a sztatikus rendszerben lejátszódó H-D csere azt jelenti, hogy ez gyorsabban végbemenő folyamat, mint akár a dehidrogéneződés, akár a hidrogéneződés (IV.1.a. séma).

A Cu(100) felületen, UHV körülmények között is találtak monodeuterált ciklohexént [106]. A szerzők bebizonyították, hogy a deutérium felülről addicionálódik a kettős kötésre (a ciklohexén síkjával a felületen fekszik), és egy hidrogénatom eliminálódik alulról (β elimináció) 100%-os szelektivitással, s így *d*₁-ciklohexént kaptak mint deszorpciós terméket. Ezt az átalakulási mechanizmust kölcsönöztük, mert a mi eredményeinkhez is jól illeszthető.

A sztatikus reaktorban a dehidrogéneződés tartományában, és 423 K-en az áramlásos reaktorban a cserélt benzol hiánya arra utal, hogy a két ponton adszorbeált "könnyű" ciklohexén a kezdeti átalakulás egyedüli forrása. Ez azt jelenti, hogy a felületen gyorsan kialakulnak a benzolszerű adszorbeált képződmények. Deszorpciójuk azonban lassú, és a hozzáadott deutérium nem vesz részt reaktánsként a dehidrogéneződésben, mindössze a deszorpciót segíti valamilyen mértékben (IV.1.b. séma).

Erélyesebb körülmények között (523 K, áramlásos rendszer) ez marad az átalakulás meghatározó útja, mivel kezdetben több mint 40% benzol cseréletlen. Emellett még a kezdeti felületen is jelentős a *d*₁-benzol mennyisége, ami azt jelzi,

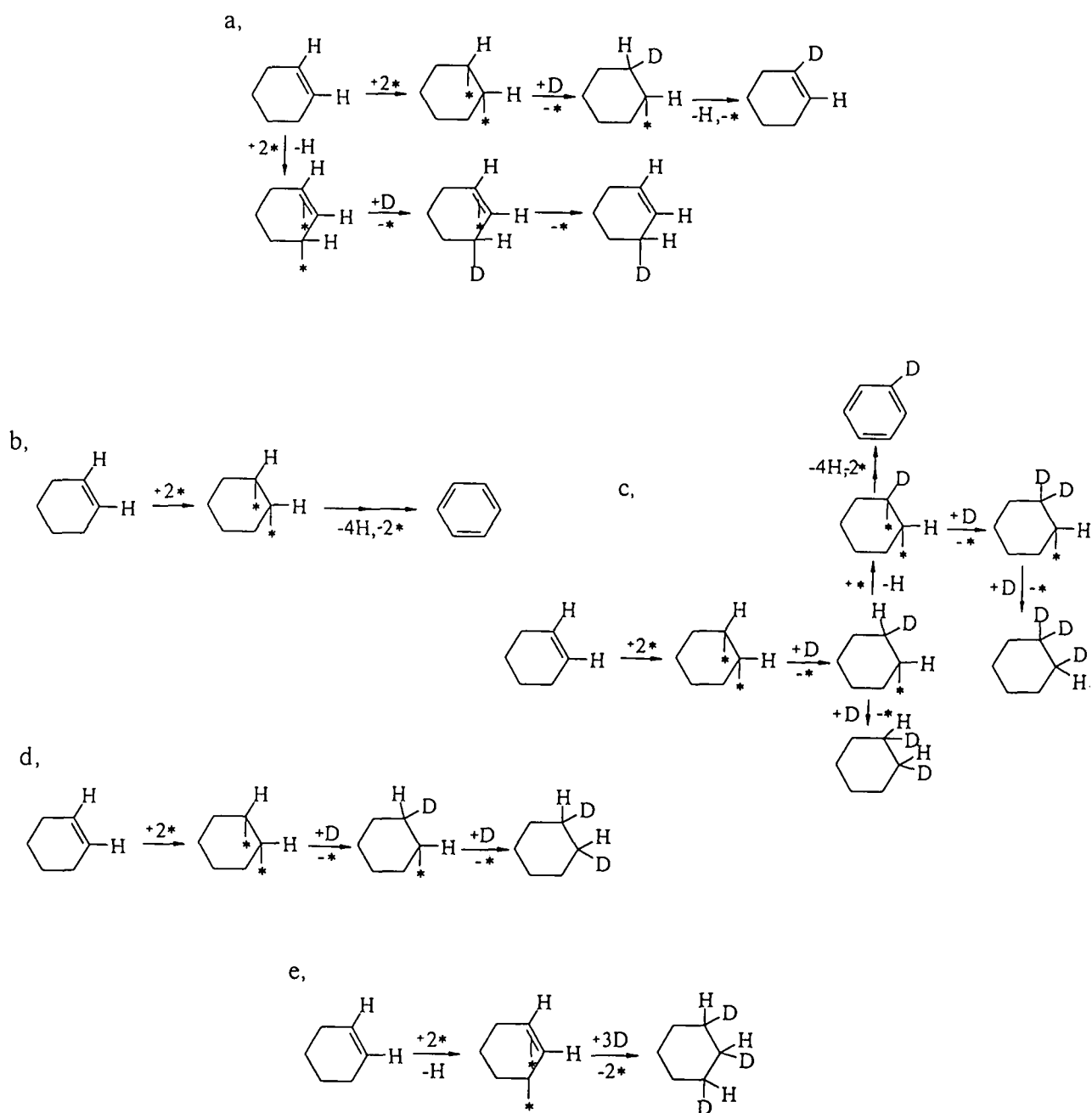
hogy a benzol is keletkezhet az allil-adszorbeált ciklohexén prekurból. A stacionárius felületen található d_1 - d_6 -benzolmolekulák is mutatják azt a többszörös cserét, mely az aktív felület egy részét alkotó benzolprekursorok dinamikus cseréjéből adódik (azaz az aktív felületen benzolszerű szénmaradékok vannak). Mivel tartózkodási idejük a felületen hosszú, ezért többszörös, vagy akár teljes H-D cserén is áteshetnek.

Abban a tartományban, ahol benzolt és ciklohexánt detektáltunk a sztatikus rendszerben, a d_0 -benzolképződés a IV.1.b. séma szerint mehet végbe. A viszonylag nagy mennyiségben képződő d_1 -benzol és d_2 -ciklohexán az egyszeresen cserélt adszorbeált ciklohexil átmeneti termékből ered. A félig hidrogénezett formából kialakuló diadszorbeált, egyszeresen cserélt köztitermékek egyrészt d_1 -benzol képződéséhez vezetnek, másrészt a d_3 -ciklohexán kialakulásáért felelősek (IV.1.c. séma).

20,0 kPa-nál a d_2 -ciklohexán a Horiuti-Polányi mechanizmus terméke (IV.1.d. séma), ahol szintén a d_1 -ciklohexil a kulcs köztitermék. A d_6 -ciklohexán magas relatív intenzitása egyértelműen azt mutatja, hogy a csere a fémfelülettel párhuzamosan adszorbeált formákon át jön létre.

Ha a deutériumnyomást tovább növeljük, a d_2 -ciklohexán mellett a d_3 -ciklohexán mennyisége is jelentős lesz (mely 20,0 kPa-nál egyáltalán nem volt jelen). A d_2 -ciklohexán képződése megmagyarázható a Horiuti-Polányi mechanizmussal, míg a d_3 -ciklohexán nem lehet a IV.1.c. sémán leírtak eredménye (ahol a readszorpció folytán d_1 -diadszorbeált köztitermék képződik, majd két deutériumatom addicionálódik), mert a nagy D_2 -nyomás nem kedvez a hidrogénkilépésnek, ami a readszorpció szükséges előfeltétele. Képződése sokkal valószínűbb egy új reakcióutat feltételezve, mely szerint először π -allil köztitermékek keletkeznek, majd három D-atom addicionálódik (IV.1.e. séma).

Ami a ciklohexánképződést illeti, az átáramlásos rendszerben 423 és 523 K-en, a IV.1.e. séma elfogadhatóan leírja a helyzetet. A Horiuti-Polányi mechanizmus a meghatározó, de a π -allil köztitermékeken keresztül lejátszódó hidrogénezés szintén jelentős reakcióút.



IV.1. séma. (a) A d_1 -ciklohexén képződésének reakcióját a sztatikus recirkulációs rendszerben minden D_2 -nyomáson, és az áramlásos reaktorban. (b) A d_0 -benzol képződésének reakcióját a sztatikus recirkulációs rendszerben a dehidrogénezés tartományában, és az áramlásos reaktorban 423 K-en. (c) A d_1 -benzol, d_2 -ciklohexán és a d_3 -ciklohexán képződésének reakcióját a félig hidrogénezett formán keresztül a dehidrogénezés plusz hidrogénezés tartományában. (d) Hidrogénezés, a d_2 -ciklohexán képződése Horiuti-Polányi mechanizmussal. (e) A d_3 -ciklohexán képződése π -allil adszorpcióval.

A fenti reakcióutak egyszerre élnek a körülményektől függő arányban, és együtt adnak elfogadható képet a felületi jelenségekről. A sémák a kezdeti átalakulásokra alkalmazhatók, míg a többszörös csere (mely lassú, de mégis előfordul) jelentősen bonyolítja a képet. A többszörös csere valószínűleg egy α,β -folyamaton és egy roll-over mechanizmuson keresztül történik ugyancsak a hidrogénezés körülményei között.

1.5.3. Az aktív felület

Az újraindított reakciók mind a sztatikus recirkulációs rendszer, mind az áramlásos reaktor esetében világosan azt mutatták, hogy a ciklohexén hidrogenatív átalakításában a valódi katalizátor nem a frissen redukált rézkatalizátor. Az első érintkezéskor a reaktánsok elkezdik kialakítani az aktuális aktív felületet. A friss katalizátormintákon megfigyelt indukciós periódus azt mutatja, hogy az aktív felület nagyban különbözhet a redukált Cu/SiO₂-tól. Az újraindított reakcióknál növekvő aktivitást regisztráltunk a sztatikus rendszerben és stacionárius aktivitást értünk el az áramlásos reaktorban. A sztatikus rendszerben újraindított reakciók esetén az indukciós periódus eltűnt, ami azt jelenti, hogy a reakcióelegy a már átalakult felülettel találkozott. Két fő oka lehet a katalitikus felület megváltozásának: (i) a felület átrendeződése és/vagy (ii) a szelektivitást és az aktivitást meghatározó, vagy legalábbis befolyásoló különböző hidrogéntartalmú felületi szénmaradványok keletkezése. Bár az első lehetőséget nem zárhatjuk ki, sőt valószínűleg hozzájárul a megfigyelt hatásokhoz, a második lehetőséget tartjuk a döntő tényezőnek a következők alapján:

– A ciklopropán, mely köztudottan tiszta fémfelületet [123, 124] kíván a hidrogénezéséhez, sem a ciklohexén hidrogenatív átalakításában már használt katalizátoron, sem a kompetitív hidrogénezésben nem reagált. A katalizátor oxidatív-reduktív regenerálása után a ciklopropánmolekula meghidrogéneződött. A hidrogenatív gyűrűfelnnyílás kinetikai jellemzői nagyon hasonlóak a tiszta rézfelületen tapasztaltakhoz.

– A használt katalizátor felületének vizsgálatakor jelentős mennyiségű hidrogénben gazdag szénlerakódást lehetett lehidrogénezni vagy lecserélni a felületről enyhe körülmények között. Ezek minden bizonnyal a termék-prekursorok és az elreagálatlan ciklohexén voltak. Természetesen a felületen ezek termék- és reaktánszerű felületi képződmények. Felületi összetételük különbözött a gázfázis összetételétől.

Hidrogénben szegény szénlerakódást is tapasztaltunk. Természetesen ilyen enyhe körülmények között ez nem volt számottevő mértékű, így a dezaktiváló hatása csekély volt a hidrogénben gazdag képződmények aktiváló hatásához képest.

IV.2. A *cisz-* és *transz-2,3*-dimetil-oxiránok átalakulásának vizsgálata

A *cisz-* és a *transz-2,3*-dimetil-oxiránok Pd-katalizátoron lejátszódó hidrogenatív gyűrűfelnnyílásáról az eddigi vizsgálatok [23, 42] számos információt nyújtottak. Noha a két izomer átalakulásának sebességét külön-külön is vizsgálták [23], és az izomerek elegyének deuterálása is lényeges ismereteket nyújtott a reakciómechanizmus értelmezéséhez [42], nem volt eddig a kutatások tárgya a két izomer átalakulásának tanulmányozása a hidrogénnyomás függvényében, valamint deutérium jelenlétében.

Viszonylag új adatok férhetők hozzá az irodalomból a metil-oxirán Cu-katalizátoron bekövetkező átalakulásáról [24, 42, 57, 75]. A metil-oxirán gyűrűfelnnyílásánál a regioszelektivitás elsősorban az alkalmazott fémkatalizátortól függ. Míg a Pt és a Pd a molekulát a kevésbé térgátolt irányból hasítja, addig a Ni és a Cu a térgátoltabb irányból. Az észlelt különbséget azzal lehetett értelmezni, hogy hidrogenolitikus hasítás megy végbe az egyik, illetve inzertálódás a másik esetben. A dimetil-oxiránok rézkatalizátoron végbemenő átalakulásáról viszont egyáltalán nem találtunk leírt kísérleti megfigyelést. Ezért, valamint a réznek a platinafémektől való eltérő tulajdonságai miatt jelentős feladatnak tűnt a *cisz-* és a *transz-2,3*-dimetil-oxiránok átalakulásának tanulmányozása rézkatalizátoron, különböző hidrogénnyomásokon és deutérium jelenlétében. A fentiek alapján várható, hogy a réz a dimetil-oxiránok átalakulásánál is (akárcsak a metil-oxirán esetében) a nikkellez hasonlóan fog viselkedni.

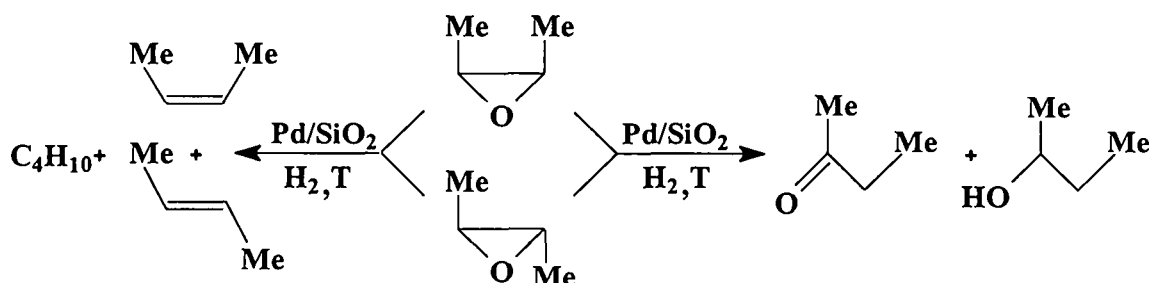
Lényeges tehát annak vizsgálata, hogy a Pd- valamint a Cu-katalizátorokon hogyan érvényesül a hidrogénnyomás hatása, és az ezáltal körvonalazódó kép mennyire van összhangban az eddig kialakított mechanizmuselképzelésekkel. A deutériummal végzett vizsgálatok segítségével pedig következtetéseket vonhatunk le a fémfelületeken kialakuló adszorbeált formák szerkezetére, ami alapján hasznos információkhoz juthatunk a reakciók mechanizmusára és az

aktívhelyek típusára vonatkozóan, és a deutériumcsere vizsgálata során kapott eredményeket összevethetjük a korábbi mechanizmusleírásokkal.

2.1. Pd/SiO₂-katalizátor

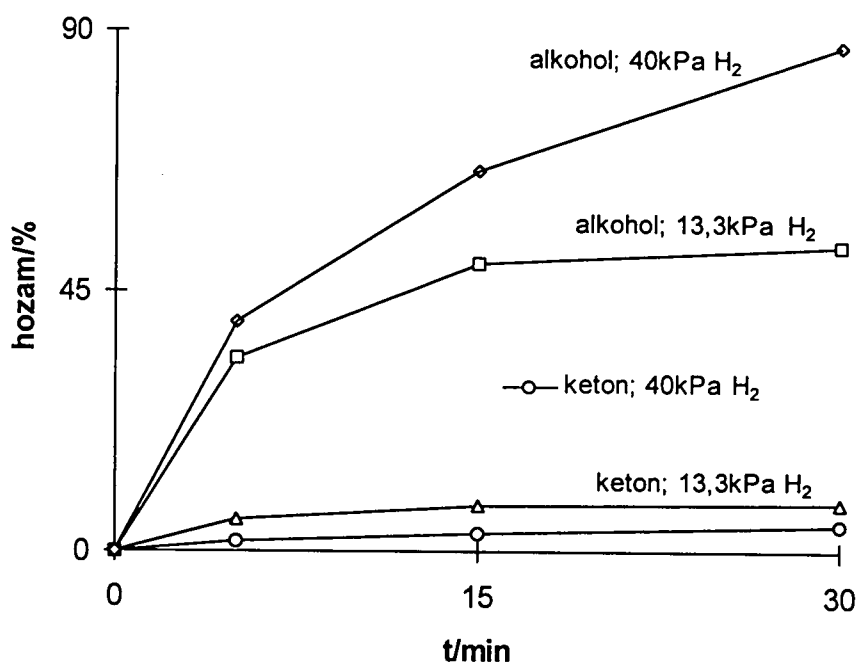
2.1.1. Az átalakulások aktivitása és szelektivitása

Az átalakulás során két fő reakció megy végbe, a 2-butanolhoz vezető hidrogenolízis, valamint a 2-butanont eredményező izomerizáció. Kismértékű dezoxigéneződés is lejátszódik (IV.2. séma).

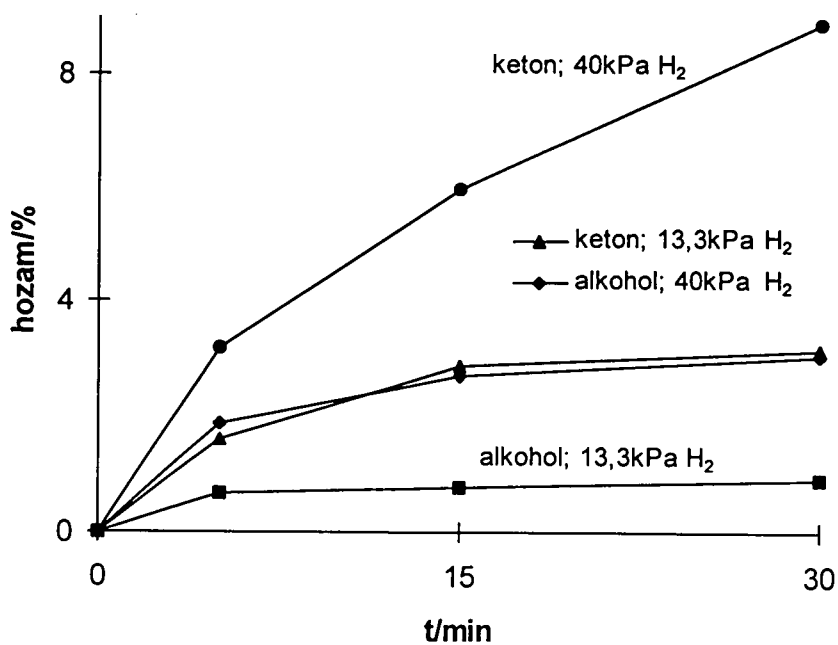


IV.2. séma. A *cis*- és a *trans*-2,3-dimetil-oxirán átalakulása során, Pd/SiO₂-katalizátoron keletkező termékek

A *cis*- és a *trans*-2,3-dimetil-oxirán átalakulási sebessége Pd/SiO₂-katalizátoron igen eltérő volt (IV.4. és IV.5. ábrák). A *cis*-izomer már 363 K-en is igen nagymértékű átalakulást szenved, míg a *transz* 398 K-en is csak egy nagyságrenddel kisebb mértékben alakul át. A termékarány alakulásában is jelentős eltérés van. A *cis*-izomer esetében a főtermék a 2-butanol, *transz*-izomernél ezzel szemben a 2-butanon a főtermék. A képződő szénhidrogén mennyiségének tekintetében nincs jelentős különbség. Mindkét izomer esetében butén (nagyobb hidrogénnyomásnál kevesebb) és bután (nagyobb hidrogénnyomásnál több) is keletkezett.



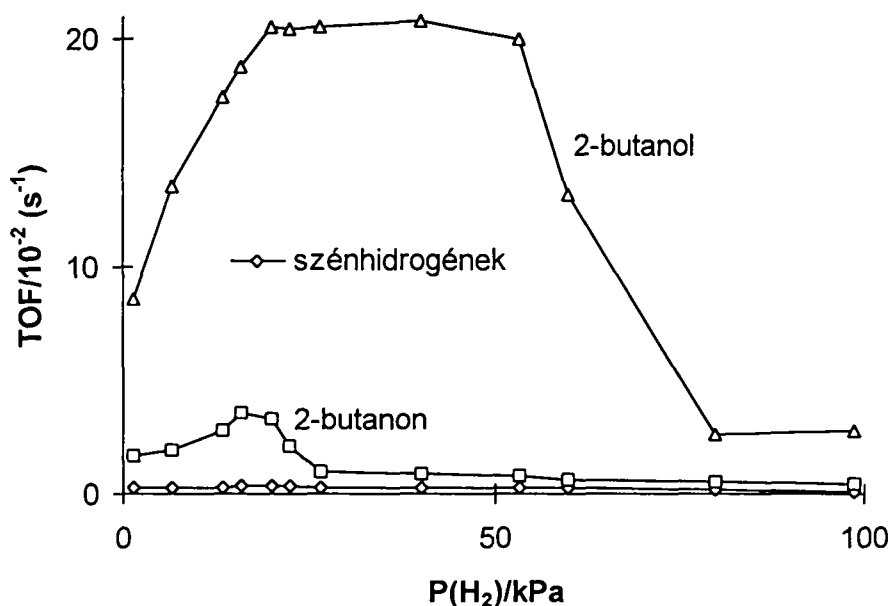
IV.4. ábra. A *cisz*-2,3-dimetil-oxirán átalakulása ($m_{Pd}=20$ mg, $P_{oxirán}=1,33$ kPa, $P_{hidrogén}=13,3$ kPa/40 kPa, 363 K)



IV.5. ábra. A *transz*-2,3-dimetil-oxirán átalakulása ($m_{Pd}=20$ mg, $P_{oxirán}=1,33$ kPa, $P_{hidrogén}=13,3$ kPa/40 kPa, 398 K)

2.1.2. Hidrogénnyomásfüggés

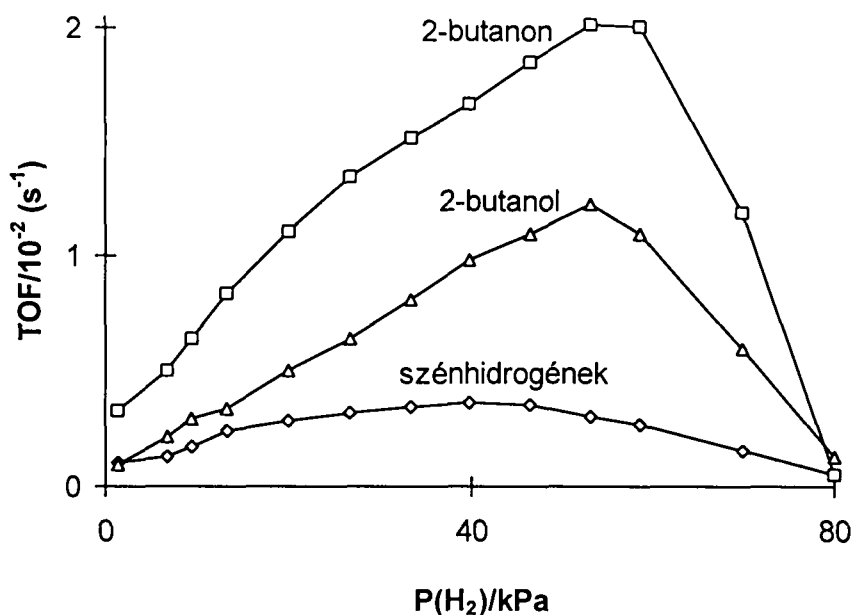
A *cisz*-2,3-dimetil-oxirán átalakulását a hidrogénnyomás függvényében vizsgálva (IV.6. ábra) megállapítható, hogy a hidrogenolízis és az izomerizáció sebességének is maximuma van, ezek helye azonban nem esik egybe. A 2-butanon esetén 17 kPa körül a legnagyobb a sebesség, s közvetlenül ezután csökken, míg a 2-butanol maximuma egy széles intervallumon belül (20-53 kPa) közel állandó, s csak igen nagy hidrogénnyomáson esik vissza. Ebből arra lehet következtetni, hogy a két termék nem azonos felületi komplexből keletkezik, és a nagyobb hidrogénérzékenység arra utalhat, hogy a ketonhoz vezető felületi képződmény telítetlenebb, mint az alkoholhoz vezető.



IV.6. ábra. A termékképződés sebessége a hidrogénnyomás függvényében a *cisz*-2,3-dimetil-oxirán esetében ($m_{\text{Pd}}=20 \text{ mg}$, $P_{\text{oxirán}}=1,33 \text{ kPa}$, 363 K)

A *transz*- és a *cisz*-izomer között jelentős eltérés mutatkozik nemcsak az átalakulás sebességében és a termékeloszlásban, hanem a hidrogénfüggés menetében is. A *transz*-izomernél a hidrogénnyomás hatását a IV.7. ábra mutatja. Az izomerizációnak és a hidrogenolízisnek is maximuma van, s ennek helye (kb.

53 kPa) közel azonos. Ebből arra lehet következtetni, hogy a *transz*-izomer esetében az alkohol és a keton hasonló felületi szpecieszéből keletkezik, és ez a felületi képződmény a kis hidrogénérzékenységből eredően nem disszociatív jellegű, sokkal inkább a *cisz*-izomernél alkoholhoz vezető asszociatív mechanizmusra emlékeztet.

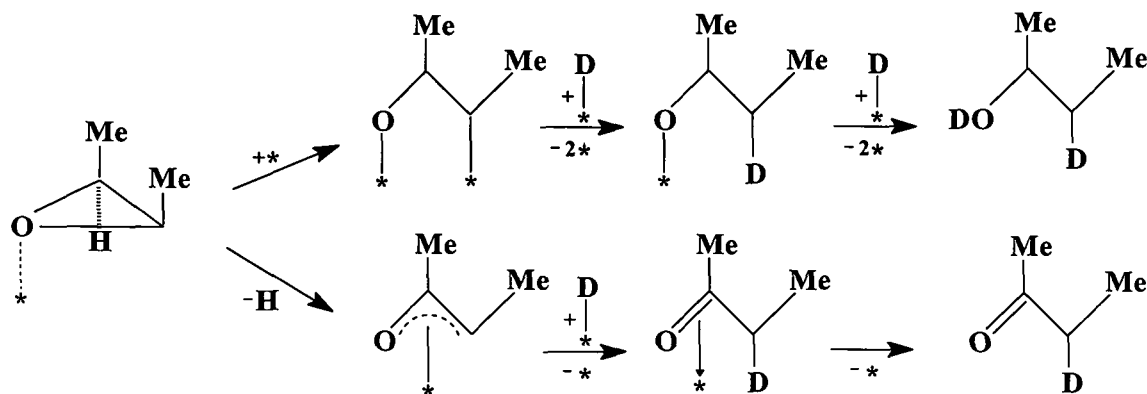


IV.7. ábra. A termékképződés sebessége a hidrogénnyomás függvényében a *transz*-2,3-dimetil-oxirán esetében ($m_{\text{Pd}}=20$ mg, $P_{\text{oxirán}}=1,33$ kPa, 398 K)

2.1.3. Az átalakulások mechanizmusa

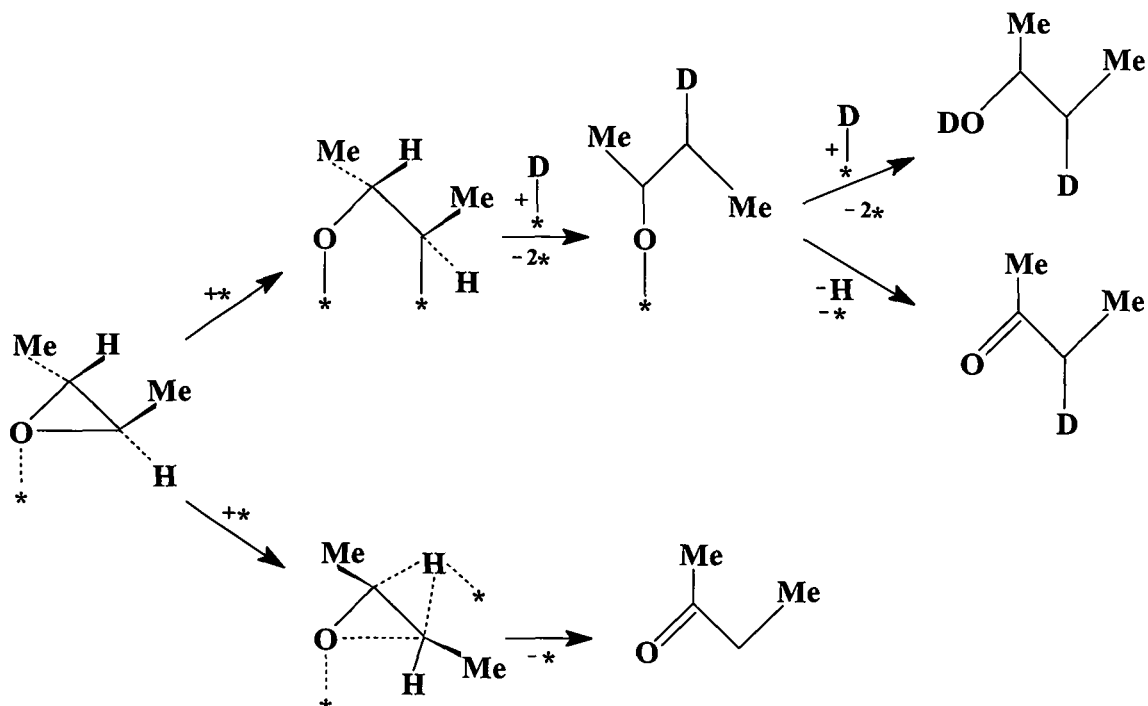
A korábbi vizsgálatok során, elsősorban sztereokémiai megfontolások alapján, arra a következtetésre lehetett jutni, hogy a reaktív C-O kötések hasadása a hidrogén részvételével megy végbe [127]. Mivel a *cisz*-izomerből jóval nagyobb sebességgel képződött a 2-butanol, mint a *transz*-izomerből, nagyon valószínű, hogy az oxirán “lapszerű” adszorpciója esetén alakul ki a C-O kötés hidrogenolízise számára optimális felületi forma. A *transz*-izomer esetében nincs mód ilyen jellegű “lapszerű” adszorpcióra, a metilcsoportok jelentős térgátlása miatt a “lapszerű” adszorpciónak csak egy torzult változata jöhet létre.

A *cisz*-izomer esetében a 2-butanol és a 2-butanon eltérő hidrogénnyomás függéséből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az izomerizáció és a hidrogenolízis nem azonos mechanizmussal játszódik le. Az irodalomban az oxiránok izomerizációját disszociatív, az oxiránok C-O kötésének hidrogenolízisét pedig asszociatív mechanizmussal szokás kapcsolatba hozni [42, 56, 69]. Egy disszociatív jellegű mechanizmusnak értelemszerűen nagyobb a hidrogénérzékenysége, mint egy asszociatív jellegűé. Ez alapján az izomerizációnál tapasztalt emelkedő szakasz arra utal, hogy az átalakulás hidroizomerizáció, s a csökkenés pedig arra, hogy a mechanizmus disszociatív. A hidrogénnyomás növelése a hidroizomerizációs lépés sebességét növeli, a disszociációs lépését viszont csökkenti. Így a két ellentétes hatás eredményeként az izomerizáció sebessége egy optimális felületi hidrogénkoncentrációnál lesz maximális. A *cisz*-izomer esetében a "lapszerű" adszorpció lehetőséget ad arra, hogy a C-O kötés hasadásával szinkronban a C-H kötés hasadása is végbemenjen (IV.3. séma).



IV.3. séma. A *cisz*-2,3-dimetil-oxirán átalakulásának mechanizmusa Pd/SiO₂-katalizátoron

A *transz*-izomer esetében valószínűleg azonos az izomerizáció és a hidrogenolízis sebességmeghatározó lépése (IV.4. séma).





IV.4. séma. A 2-butanon- d_0 , a 2-butanon- d_1 és a 2-butanol- d_2 képződésének mechanizmusa a *transz*-2,3-dimetil-oxiránból, Pd/SiO₂-katalizátoron

A kicsi átalakulási sebesség arra vezethető vissza, hogy a hidrogén részvételével végbemenő gyűrűfelyláláshoz szükséges felületi forma kialakulása a *transz*-izomernél gátolt a metilcsoport és a katalizátorfelület között kialakuló térbeli feszültség miatt. Ugyanakkor a kialakuló C=O csoport szénatomjának hidrogénje a felülettől távol helyezkedik el, és ez megakadályozza azt, hogy ennek a hidrogénnek a lehasadása a C-O kötés hasadásával egyidejűleg menjen végbe. A mechanizmus szerint a két termék közös felületi intermedieren keresztül képződik. Ennek a köztiterméknek a továbbalakulása a reakció szelektivitásmeghatározó lépése, és a szelektivitás elsősorban a hőmérséklettől és a hidrogénnyomástól függ.

A látszólagos aktiválási energiák (IV.11. táblázat) mindkét izomer esetében közel azonosak voltak, s értékük kicsi. Ez arra enged következtetni, hogy a vizsgált hőmérséklettartományban az oxirángyűrű az adszorpcióval egyidejűleg felhasad.

IV.11. táblázat. A látszólagos aktiválási energiák (E_a) összehasonlítása

($m_{\text{Pd}}=20$ mg, $P_{\text{oxirán}}=1,33$ kPa, $P_{\text{hidrogén}}=20$ kPa, 323-423 K)

termékek	E_a (kJ/mol)	
		
szénhidrogének	5,6	14,3
2-butanon	20,4	20,4
2-butanol	14,9	16,6
oxirán	15,4	18,5

A deutériumban végzett vizsgálatok során, függetlenül attól, hogy melyik izomert vizsgáltuk, az átalakulatlan oxiránban nem találtunk deutériumot. Ez alátámasztja azt az elképzelést, miszerint az oxirán irreverzibilisen kötődik meg a Pd felületén, és csak termékként deszorbeálódik onnan. A reakció során keletkező 2-buténben és butánban viszont a deutériumeloszlás maximuma d_8 , illetve d_{10} volt, ami azt mutatja, hogy a dezoxigénezéssel egyidőben a C-H kötések hasadása is végbemegy.

A deutériumban végzett mérések eredményeit a IV.12. és IV.13. táblázatok tartalmazzák. A *cisz*-izomer esetében a tapasztalt deutériumeloszlás jó egyezésben van a feltételezett reakciómechanizmussal. Az alkoholt eredményező asszociatív mechanizmus esetében a C-O kötés hasadása után kialakuló Pd-OR monoadszorbeált forma a hidrogénnel reagálva viszonylag gyorsan deszorbeálódik a felületről. A keton esetében jóval nagyobb mérvű többszörös csere volt kimutatható, mint az alkohol esetében. Ez alátámasztja azt, hogy a két reakció sebeségmeghatározó lépése valóban nem azonos a *cisz*-vegyület esetén. A ketonhoz vezető disszociatív mechanizmusú kötéshasadás azt jelenti, hogy a képződő intermedier erősebben kötődik a katalizátor felületéhez és ezáltal nagyobb lehetőség nyílik a többszörös cserére.

IV.12. táblázat. A *cisz*-2,3-dimetil-oxirán átalakulása D₂ jelenlétében (m_{Pd}=20 mg, P_{oxirán}=1,33 kPa, P_{deutérium}=20 kPa, 363 K)

t (min)	konv. (%)	deutériumeloszlás (%)																	
		S _{2-butanon}	S _{2-butanol}	S _{szénhidrogén}	2-butanon										2-butanol				
					d ₀	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄	d ₅	d ₆	d ₇	d ₈	d ₂	d ₃	d ₄	d ₅	d ₆	
5	67,9	0,13	0,86	0,01	3,0	11,8	18,3	16,9	18,3	15,8	8,9	5,3	1,7	81,5	6,6	4,8	6,5	0,6	
15	85,3	0,13	0,86	0,01	0	3,8	10,6	16,0	20,8	20,1	13,5	10,2	5,0	82,1	6,6	4,7	6,3	0,3	
30	89,8	0,14	0,85	0,01	0	0	3,5	10,5	20,0	25,3	15,1	15,3	10,3	81,7	6,3	4,8	6,8	0,4	

IV.13. táblázat. A *transz*-2,3-dimetil-oxirán átalakulása D₂ jelenlétében (m_{Pd}=20 mg, P_{oxirán}=1,33 kPa, P_{deutérium}=20 kPa, 398 K)

t (min)	konv. (%)	deutériumeloszlás (%)															
		S _{2-butanon}	S _{2-butanol}	S _{szénhidrogén}	2-butanon										2-butanol		
					d ₀	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄	d ₅	d ₆	d ₇	d ₈	d ₂	d ₃	d ₄	d ₅
5	5,8	0,62	0,24	0,14	58,7	6,9	4,1	5,2	7,5	9,4	5,2	3,0	0	100	0	0	0
15	10,5	0,64	0,17	0,19	60,4	6,5	5,0	4,8	7,7	9,1	4,1	2,1	0,3	72,2	0	14,5	13,3
30	11,1	0,63	0,18	0,19	58,2	6,8	5,0	5,4	8,4	9,4	4,4	1,5	0,9	78,1	6,5	7,4	8,0

Az alkoholhoz vezető hidrogenolízis esetében nem volt kimutatható jelentősebb különbség a deutériumcserében a *cisz*- és a *transz*-izomer között. Mindkét esetben a 2-butanol- d_2 volt a deuterolízis főterméke. A IV.12. és IV.13. táblázatok alaposabb vizsgálata során azonban kitűnik, hogy a *cisz*-izomernél hamarabb jelenik meg a 2-butanol- d_3 , mint a *transz*-izomernél. Ez nagymértékben alátámasztja azt a feltevést, hogy a *cisz*-izomer lapszerűen adszorbeálódik a fémfelületre, míg a *transz*-izomer esetében csak egy torzult “lap-él” kötődés jöhet létre, mely során a molekula nem tud elég közel kerülni a felülethez, és ez gátolja a deutériumcserét is.

A deuterolízissel ellentétben azonban alapvető különbség mutatkozik a két izomer között a képződő keton deutériumeloszlásában. A *transz*-izomerból főleg 2-butanon- d_0 képződik, míg a *cisz*-izomernél közel azonos mennyiségben képződnek a d_1 - d_5 közötti, többszörösen deuterált termékek. A 2-butanon- d_0 megjelenése főtermékként azt jelenti, hogy a *transz*-izomer esetében az izomerizáció molekulán belüli hidrogénvándorlással megy végbe. Az ilyen típusú átalakulás elektrofil katalizátorokra jellemző. Lehetséges, hogy az izomerizációhoz szükséges elektrofil helyek a dezoxigénezési reakció hatására jönnek létre a katalizátor felületén [22, 33]. A *transz*-izomer esetében tehát azért van szükség magasabb hőmérsékletre a reakció lejátszódásához, mert a mechanizmus is alapvetően eltér. Ez alátámasztja azt a feltételezést, hogy a C-O kötés hasadása a hidrogén részvételével megy végbe, és az ehhez szükséges felületi képződmény kialakulásához kedvező, ha az oxirán lapszerűen tud adszorbeálódni. A *transz*-izomernél a C-O hidrogenolízishez szükséges adszopció gátolt, ezért az alkoholképződés ennél az izomernél háttérbe szorul. Megfelelően magas hőmérsékleten azonban intramolekuláris hidrogénvándorlásra nyílik lehetőség, és ennek során 2-butanon- d_0 jön létre. Ezzel a mechanizmussal azonban csak keton képződik, így jól értelmezhető az is, hogy a *transz*-izomer esetében miért válik a keton főtermékké.

A *transz*-izomerból képződő keton deutériumeloszlásának részletesebb vizsgálata azonban arra is felhívja a figyelmet, hogy a d_2 - d_7 deutériumeloszlás

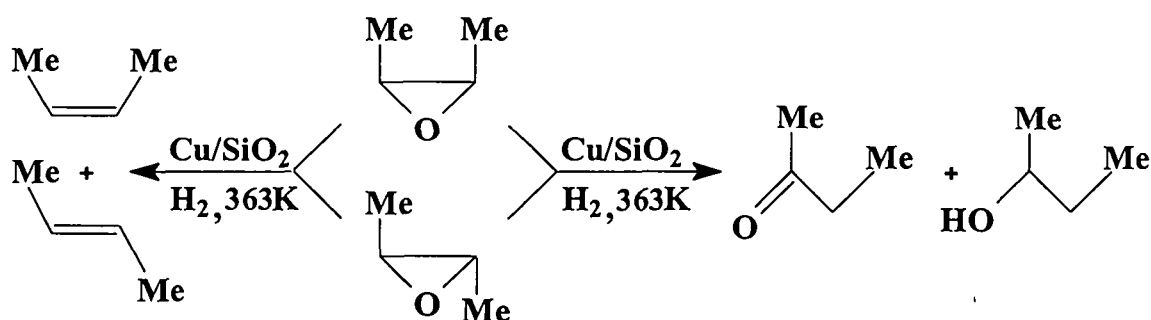
nagyon hasonló ahhoz, amit a *cisz*-izomer esetében lehetett megfigyelni. Ez arra utal, hogy az alkoholhoz vezető hidrogenolízis mellett ugyanúgy lejátszódik az izomerizáció is, mint a *cisz*-izomer esetében. A keton fő tömege azonban az intramolekulás mechanizmussal jön létre. A IV.4. sémán látható mechanizmus alapján véve asszociatív jellegű mechanizmus, így az alkoholhoz hasonló hidrogénfüggés várható. Egyúttal azt is meg lehet állapítani, hogy a többszörös csere a felületi komplexben megy végbe és nem a keton adszorpciójakor.

A deutériumeloszlás vizsgálata során megfigyeltük, hogy a disszociatív mechanizmushoz nagyobb mérvű többszörös csere tartozott, mint az asszociatív mechanizmushoz, azaz annál nagyobb mérvű a csere, minél erősebben kötődik egy intermedier a katalizátor felületéhez. Ebből arra lehet következtetni, hogy a butén, illetve a bután esetében tapasztalt d_8 , illetve d_{10} maximum a felülethez nagyon erősen kötött képződményre utal, azaz a felülethez nagyon erősen kötött, többszörösen adszorbeált formák vezetnek dezoxigéneződéshez.

2.2. Cu/SiO₂-katalizátor

2.2.1. Az átalakulások aktivitása és szelektivitása

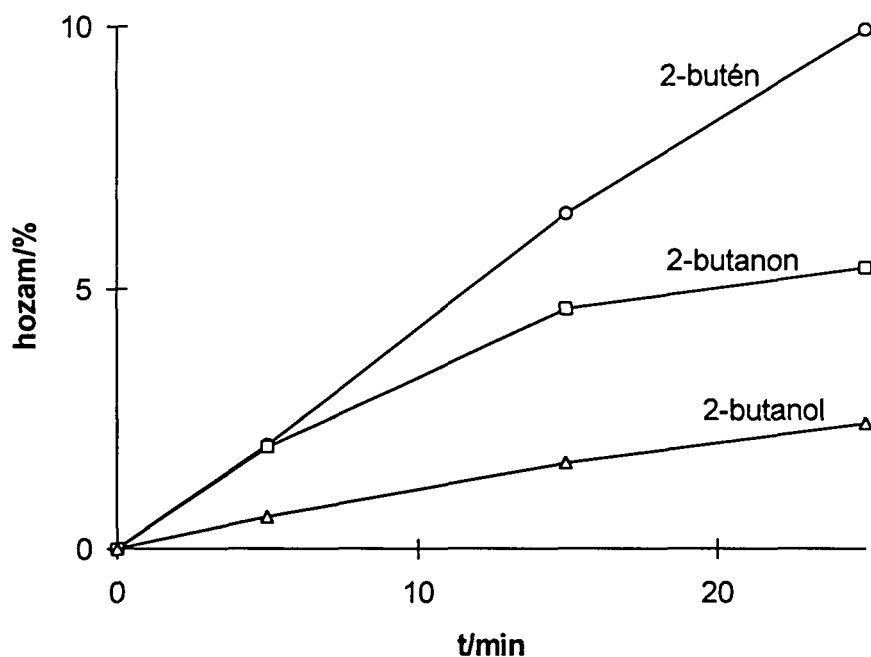
A hidrogenatív gyűrűfelynyílás során 2-butanol és 2-butanon képződik, dezoxigéneződés révén pedig *cisz*- és *transz*-2-butén keletkezik (IV.5. séma).



IV.5. séma. A *cisz*- és a *transz*-2,3-dimetil-oxirán átalakulása során, Cu/SiO₂-katalizátoron keletkező termékek

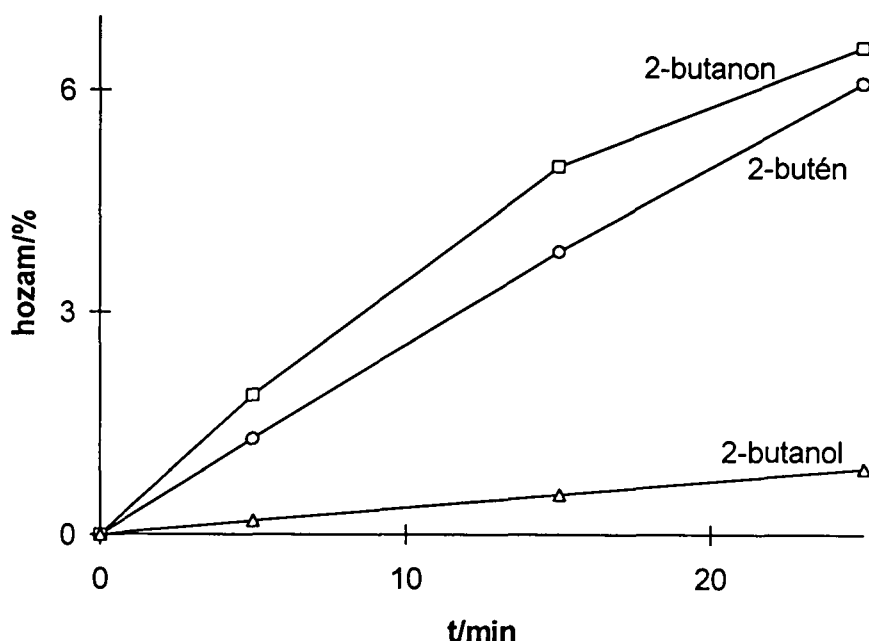
A GC-MS-recirkulációs rendszer – amely kapillárkolonnával működik – nem tette lehetővé az illékony, és a kevésbé illékony komponensek egyidejű szétválasztását. Ezért olyan körülményeket választottunk, ahol a 2-butanol, a 2-butanon és az oxiránok jól elváltak egymástól, a *cisz*- és *transz*-butének azonban egy csúcsban jelentek meg. Hasonló kísérleti körülmények között, de nikkel-katalizátoron már megállapítást nyert, hogy a dezoxigénezés nem jár konfigurációváltozással, azaz *cisz*-oxiránból *cisz*-2-butén, a *transz*-oxiránból pedig *transz*-2-butén keletkezik [56].

A két izomer átalakulása az idő függvényében a IV.8. ill. a IV.9. ábrán látható.



IV.8. ábra. A *cisz*-2,3-dimetil-oxirán átalakulása Cu/SiO₂-katalizátoron

($m_{\text{Cu}}=20$ mg, $P_{\text{oxirán}}=1,33$ kPa, $P_{\text{hidrogén}}=20$ kPa, 363 K)



IV.9. ábra. A *transz*-2,3-dimetil-oxirán átalakulása Cu/SiO₂-katalizátoron

($m_{\text{Cu}}=20$ mg, $P_{\text{oxirán}}=1,33$ kPa, $P_{\text{hidrogén}}=20$ kPa, 363 K)



A *cisz*-2,3-dimetil-oxirán átalakulási sebessége Cu/SiO₂-katalizátoron, 363 K-en csupán 20%-kal volt nagyobb a *transz*-énál, ellentétben a platinán, illetve palládiumon tapasztaltakkal [23, 39] ahol $k_{\text{cisz}} \gg k_{\text{transz}}$, azaz a rézen tapasztalt kísérleti eredmények a dimetil-oxiránok esetében a nikkeléhez hasonlítanak. A Cu/SiO₂-on megfigyelt reakciósebességbeli különbség a két izomer oxirán dezoxigéneződési reakciója közötti sebességbeli különbözőséggel magyarázható.

A hőmérséklet függvényében végzett vizsgálatok eredményeként meghatároztuk a látszólagos aktiválási energiákat (IV.14. táblázat), amelyek mindkét izomer esetében közel azonosak voltak, s értékük nagyobb mint azt a Pd-katalizátor esetén tapasztaltuk. A palládiumnál az alacsony aktiválási energia azt jelzi, hogy az oxirán már igen alacsony hőmérsékleten is megkötődik a fémfelületen és teljesen beborítja azt. A hőmérsékletnek a C-Pd kötések hidrogenolízisében van szerepe, s alacsony hőmérsékleten ez a folyamat a sebességmeghatározó. Ezzel szemben valószínű, hogy a rézen a felület nincs

teljesen beborítva oxiránnal, és a sebességmeghatározó lépés, ellentétben a palládiumon tapasztalattal, a C-O kötés hasadása.

IV.14. táblázat. A látszólagos aktiválási energiák (E_a) összehasonlítása

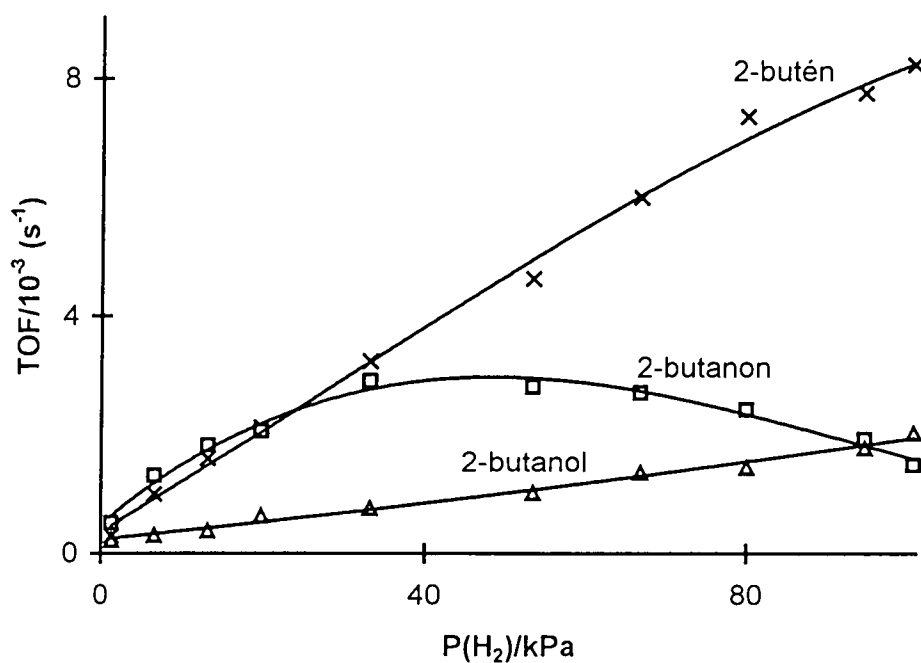
($m_{\text{Cu}}=20$ mg, $P_{\text{oxirán}}=1,33$ kPa, $P_{\text{hidrogén}}=20$ kPa, 353-403 K)

termékek	E_a (kJ/mol)	
		
2-butén	64,3	77,1
2-butanon	60,7	77,7
2-butanol	36,9	47,1
oxirán	60,0	76,3

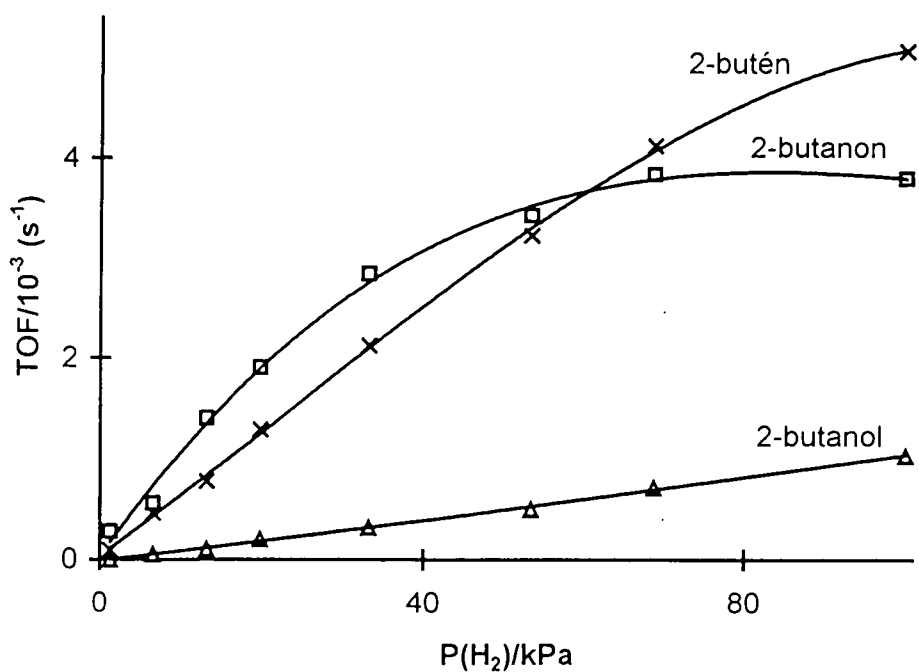
2.2.2. Hidrogénnyomásfüggés

Az átalakulásokat a hidrogénnyomás függvényében vizsgálva (IV.10. és IV.11. ábra) megállapítható, hogy a hidrogenolízis és a dezoxigéneződés sebessége mindkét izomer esetében a növekvő hidrogénnyomással monoton nő, míg az izomerizáció sebessége maximumot mutat (lásd később). A növekedés különösen erős a dezoxigéneződés esetében, ezért míg kis és közepes hidrogénnyomásoknál a 2-butanon és a 2-butén a főtermék, addig nagyobb hidrogénnyomásokon egyértelműen a dezoxigéneződés válik meghatározóvá. A platnával, a palládiummal és a nikkellel ellentétben, rézen nem tapasztaltuk a 2-butén butánná történő hidrogéneződését. (Ilyen körülmények között oxirán jelenlétében a Cu nem hidrogénezi az olefint, az oxirán jelentősen nagyobb adszorpciós készsége miatt).

Figyelemre méltó, hogy a 2-butén és a 2-butanol esetében a hidrogénnyomás hatásának tendenciája azonos, s nagyobb hidrogénnyomáson sem szorul vissza ezen termékek képződése. Ebből arra lehet következtetni, hogy nagy valószínűséggel hasonló szerkezetű aktívhelyeken keletkeznek.



IV.10. ábra. A termékképződés sebessége a hidrogénnyomás függvényében a *cisz*-2,3-dimetil-oxirán esetében ($m_{\text{Cu}}=20$ mg, $P_{\text{oxirán}}=1,33$ kPa, 363 K)



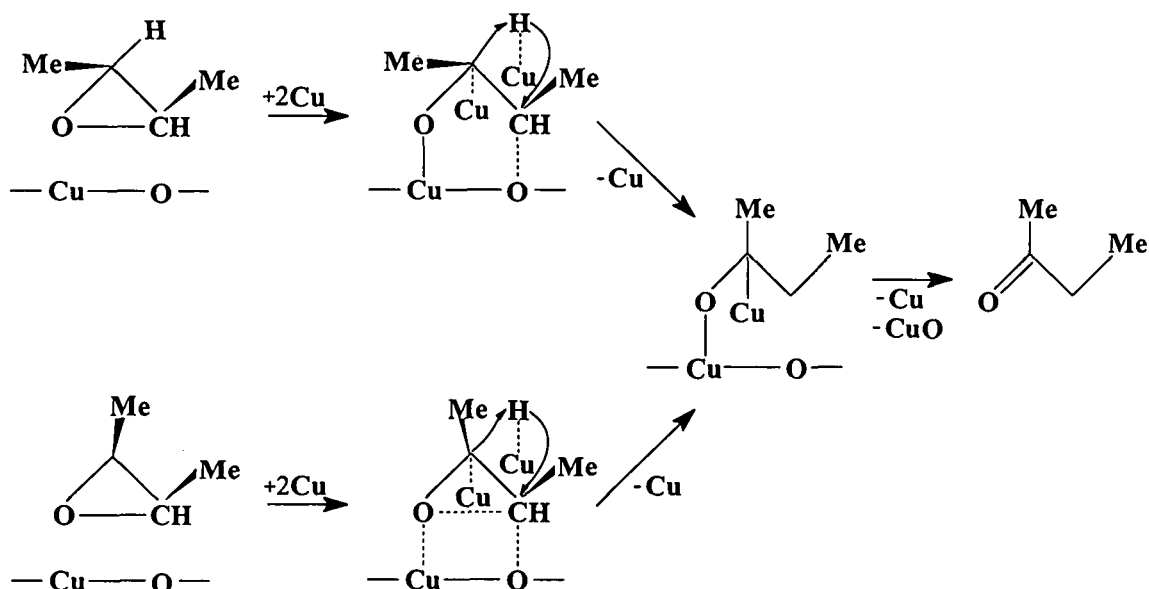
IV.11. ábra. A termékképződés sebessége a hidrogénnyomás függvényében a *transz*-2,3-dimetil-oxirán esetében ($m_{\text{Cu}}=20$ mg, $P_{\text{oxirán}}=1,33$ kPa, 363 K)

Az oxiránok a dezoxigéneződés révén oxidálják a rézkatalizátor felületét [24]. A hidrogén jelenléte miatt azonban az oxidálódott felület regenerálódik, így egy részlegesen oxidált fémfelület jön létre [128]. A hidrogénnyomás növelésével nő a redukció sebessége és ezáltal a Cu(0)-atomok aránya a rézionokhoz képest. Ezért nagyobb hidrogénnyomás esetén azok a reakciók kerülhetnek előtérbe, amelyek a Cu(0)-atomokon mennek végbe, és azok szorulhatnak vissza, amelyek a rézionokhoz kötöttek. A dezoxigéneződés nyilvánvalóan a Cu(0)-felületen megy végbe, ezért várható, hogy a hidrogénnyomás növelésével nő a 2-butén mennyisége. A hasonló hidrogénfüggés miatt valószínű, hogy a 2-butanol is a Cu(0)-atomok jelenlétéhez kötött (azaz a 2-butanol képződéséhez a Cu(0)-atomokra szükség van).

Az izomerizációval kapcsolatban azt lehet megállapítani, hogy a *cisz*-izomernél az izomerizációnak enyhe maximuma van, míg a *transz*-nál a vizsgált nyomástartományban inkább telítési jellegű az összefüggés. Természetesen nem zárható ki, hogy 100 kPa felett a *transz*-izomer esetében is bekövetkezhet a sebesség csökkenése. A hidrogénnyomásnak a reakció sebességére gyakorolt hatásából arra lehet következtetni, hogy a 2-butanon képződése nem csupán a rézionok által katalizált elektrofil katalízis eredménye.

Ismeretes, hogy a nulla vegyértékű réznek kicsi az affinitása az alkoholok iránt [129]. Az oxigén rézfelületbe történő beékelődése azonban olyan pozitív töltésű aktívhelyeket generál, amelyek elősegítik az alkoholok adszorpcióját. A részlegesen oxidált rézfelületen pl. az adszorbeált metanol mennyisége 20%-os felületi oxigénborítottságnál maximumot mutat. Lewis sav-Lewis bázis típusú aktívhely-párok alkotják az aktív centrumokat. Az alkoxidion adszorbeálódik a fémionon, míg a hidroxilcsoport hidrogénje az oxigéneken [130]. A fentiek analógiájára az oxiránok adszorpciója és C-O kötésének hasadása hasonló módon mehet végbe. Az aktív centrumokat körülvevő Cu(0)-atomok a hidrogén utánpótlásban játszhatnak fontos szerepet [24]. Mivel az izomerizációhoz Cu-O aktívhely-pár szükséges, a sebesség annál a hidrogénnyomásnál lesz várhatóan maximális, amelynél ezen aktívhelyek felületi koncentrációja a legnagyobb.

A *cisz*-izomernél a 40 kPa körül fellépő maximum arra utal, hogy ennek az izomernek nagyobb a hidrogénérzékenysége, mint a *transz*-izomernek. Ez a különbség azt támasztja alá, hogy az izomerizáció sebességének csökkenése nemcsak a rézionok felületi koncentrációjának csökkenésével, hanem a mechanizmus disszociatív jellegével is kapcsolatos. A *transz*-izomernél a kisebb hidrogénérzékenység azt mutatja, hogy a disszociációs lépés ebben az esetben kisebb súllyal szerepel a mechanizmusban. Igen valószínűnek látszik, hogy a gyűrűfelnnyíláshoz szükséges C-O kötéshasadás azonos sebességgel megy végbe, akár “lapszerű”, akár “élszerű” az adszorpció. A *cisz*-izomernél lehetőség van a “lapszerű” adszorpcióra, míg a *transz*-nál a térgátlás miatt inkább “élszerű” adszorpció valósulhat meg. Ennek kapcsán valószínű, hogy a *cisz*-izomernél a C-O és a C-H kötések hasadása egyidőben megy végbe, míg a *transz*-izomernél a C-O kötés hasadása megelőzi a C-H kötés hasadását, és ezáltal kevésbé érzékennyé teszi ezt az izomert a hidrogén hatásával szemben (IV.6. séma).



IV.6. séma. A 2-butanon képződésének mechanizmusa Cu/SiO₂-katalizátoron

2.2.3. Az átalakulások mechanizmusa; az aktív helyek természete

A deutériumban végzett vizsgálatok során, függetlenül attól, hogy melyik izomert vizsgáltuk, az átalakulatlan oxiránban (a Pd-katalizátoron tapasztaltakhoz hasonlóan) nem találtunk deutériumot. Eszerint az oxirán irreverzibilisen kötődik a rézfelületre, és csak termékként deszorbeálódik. Ugyancsak nem volt deutérium kimutatható a 2-buténekben sem, ami azt mutatja, hogy a dezoxigéneződés a C-H kötés hasadása nélkül megy végbe (ellentétben a Pd-on észleltekkel).

Az izomerizáció főleg 2-butanon- d_0 képződéséhez vezetett, de kisebb mértékben 2-butanon- d_1 is képződött. A 2-butanon- d_0 domináns jellege arra utal, hogy alapjában véve intramolekuláris hidrogénvándorlás megy végbe.

Összehasonlítva a IV.15. és IV.16. táblázatokban szereplő adatokat az irodalomban a nikkellel leírtakkal [56], megállapítható, hogy míg rézen a 2-butanon- d_0 , addig nikkelen 2-butanon- d_1 keletkezik legnagyobb mennyiségben az izomerizáció során. Ebből arra lehet következtetni, hogy a rézzel ellentétben nikkelen főként a triadszorbeált (vagy π -allil) formán keresztül képződik a 2-butanon.

Jelentős különbség figyelhető meg a *cisz*- és a *transz*-2,3-dimetil-oxiránból képződő deuterált 2-butanol deutériumeloszlásában. Nevezetesen a *cisz*-vegyületből több 2-butanol- d_3 , míg a *transz*-vegyületből több 2-butanol- d_2 képződött. Ennek valószínű oka, hogy a *cisz*-oxirán "lapszerű" adszorpciója lehetővé teszi a π -allil adszorbeált forma gyorsabb kialakulását, ami a 2-butanol- d_3 képződésének feltétele. A IV.7. sémában vázolt mechanizmus jól érzékelteti a kétféle deuterált 2-butanol keletkezését.

A *transz*-oxiránban azonban gátolt a fenti forma kialakulása, hiszen a C(2)-H és a C(3)-H hidrogénatomok közül csak az egyik van közel a katalizátor felületéhez. Következésképpen kedvezményezettebb az "élszerű" adszorpció megvalósulásával a diadszorbeált felületi forma kialakulása, amelynek eredménye a 2-butanol- d_2 képződésének nagyobb sebessége.

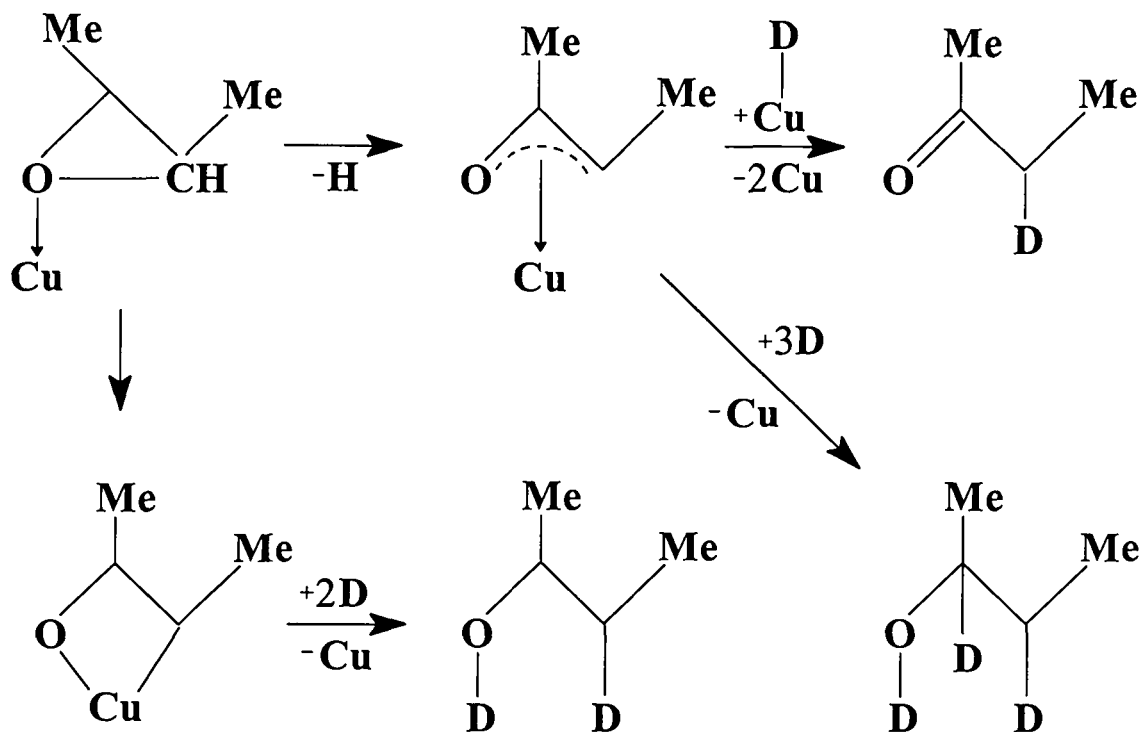
IV.15. táblázat. A *cisz*-2,3-dimetil-oxirán átalakulása D₂ jelenlétében ($m_{\text{Cu}}=20$ mg, $P_{\text{oxirán}}=1,33$ kPa, $P_{\text{deutérium}}=20$ kPa, 363 K)

t (min)	konv. (%)	deutériumeloszlás (%)										
		S _{2-butanon}	S _{2-butanol}	S _{2-butén}	2-butanon					2-butanol		
					d_0	d_1	d_2	d_3	d_4	d_2	d_3	d_4
5	4,6	0,43	0,13	0,44	70,9	26,0	3,1	0	0	91,6	8,4	0
15	12,7	0,36	0,13	0,51	55,2	37,8	6,1	0,9	0	82,5	17,5	0
50	23,1	0,30	0,14	0,56	37,2	45,2	13,9	3,3	0,4	66,8	24,7	8,5

IV.16. táblázat. A *transz*-2,3-dimetil-oxirán átalakulása D₂ jelenlétében ($m_{\text{Cu}}=20$ mg, $P_{\text{oxirán}}=1,33$ kPa, $P_{\text{deutérium}}=20$ kPa, 363 K)

t (min)	konv. (%)	deutériumeloszlás (%)										
		S _{2-butanon}	S _{2-butanol}	S _{2-butén}	2-butanon					2-butanol		
					d_0	d_1	d_2	d_3	d_4	d_2	d_3	d_4
5	3,4	0,56	0,06	0,38	72,1	25,4	2,5	0	0	95,8	4,2	0
15	9,4	0,53	0,06	0,41	55,0	38,1	6,0	1,0	0	92,5	7,5	0
50	17,6	0,49	0,06	0,45	35,9	44,3	15,1	4,2	0,6	88,3	9,7	2,1

A kísérleti eredményeink alapján az izomerizáció, a hidrogenolízis és a dezoxigéneződés a IV.6. és a IV.7. sémák alapján értelmezhető.



IV.7. séma. A 2-butanon- d_1 , a 2-butanol- d_2 és a 2-butanol- d_3 képződésének mechanizmusa Cu/SiO₂-katalizátoron

A IV.6. sémában felvázolt mechanizmuselképzelés szerint az izomerizáció során a gyűrű felnyílása szomszédos -Cu-O- felületi atomokon megy végbe. A reakció intramolekuláris hidrogénvándorlás, amely alapján véve azonos jellegű a *cisz*- és a *transz*-izomereknél. Azonban a *cisz*-izomernél a “lapszerű” adszorpció miatt a C-O és C-H kötések hasadása egyidejűleg mehet végbe, míg a *transz*-izomernél a térgátlás miatt inkább “élszerű” az adszorpció, és emiatt a C-O kötés hasadása megelőzi a C-H kötés hasadását.

A 2-butanol képződése a Cu(0)-atomokon megy végbe (IV.7. séma). A rézatom inzertálódik a C-O kötésbe és ennek során egy metalla-oxaciklobután jön létre. A reakció hajtóereje a hármas gyűrű feszülési energiája, amely a négytagú

gyűrű kialakulásával jelentősen csökken. Az inzertálódás nem igényel “lapszerű” adszorpciót, ezáltal nincs jelentős különbség a két izomer átalakulási sebességei között.

Az oxidáció és a redukció ellentétes folyamatai által generált, részlegesen oxidált rézfelület szolgáltatja az aktív centrumokat a fenti reakciókhoz. A maximális katalitikus aktivitás akkor valósul meg, amikor kialakul az optimális réz-rézoxid felületi struktúra. Az izomerizációnál a rézionok jelenléte, míg a hidrogenolízis és a dezoxigéneződés esetében a Cu(0) jelenléte a meghatározó.

2.2.4. A dimetil-oxiránok és a dimetil-ciklopropánok Cu-katalizátoron végbemenő átalakulásának összehasonlítása

Az oxirán sztereoizomerekkel előzőekben ismertetett kísérleti eredmények lehetővé teszik a megfelelő ciklopropán sztereoizomerek (*cisz*- és *transz*-1,2-dimetil-ciklopropánok) korábban publikált eredményeivel [73] való összehasonlítást. Nevezetesen a hasonló geometriájú sztereoizomerek esetén a háromtagú gyűrűben levő heteroatom milyen hatást gyakorolt az átalakulás sebességére, a szelektivitásokra és nem utolsósorban a sztereokémiai jellegzetességekre, összefüggésekre.

A C- és az O-atomok elektronegativitása közötti jelentős különbségek folytán az oxiránok rézen könnyebben adszorbeálódnak a ciklopropánoknál. Ennek következtében a hidrogenatív gyűrűfelnyílás sebessége oxiránoknál jelentősen nagyobb.

A sztereoizomerek közül a *cisz*-vegyületek átalakulása nagyobb sebességgel megy végbe mindkét vegyülettípusnál. Ez, valamint egyéb kísérleti adatok (hidrogénnyomásfüggés, hőmérséklet hatása) az adszorbeált felületi formák geometriájára és szerkezetére vonatkozóan adnak felvilágosítást, nevezetesen a *cisz*-vegyületek adszorpciója “lapszerű”, míg a *transz*-vegyületeké “élszerű”.

Értelemszerűen a reakcióirányokban is jelentős különbség tapasztalható. Ciklopropánoknál csak C-C kötéshasadás történhet, míg az oxiránoknál elvileg

C-O és C-C kötéshasadás is, bár – ugyancsak a fentiek következtében – az utóbbi elmarad. A ciklopropánoknál kétirányú hidrogenolízis (pentán és izopentán képződik) és izomerizáció történik, az oxiránoknál dezoxigéneződés, izomerizáció és hidrogenolízis megy végbe. A sztereoizomerek geometriájából adódó különbségek hatással vannak az átalakulás szelektivitására.

Végül lényeges megjegyezni, hogy a katalitikus reakciók különböző típusú felületi aktívhelyeken játszódnak le. A ciklopropánoknál túlnyomórészt Cu(0)-atomok a meghatározóak, az oxiránok átalakulásában a Cu(0)-atomok mellett jelentős szerepet játszanak a részlegesen oxidált felületi rézatomok.

IV.3. A metil-oxirán regioszelektív gyűrűfelynyílása Pd/SiO₂-katalizátorokon

Az irodalmi áttekintésben már láthattuk, hogy a metil-oxirán Pt- és Pd-katalizátorokon végbemenő átalakulásakor a fő termékek az acetone és a 2-propanol, azaz a kevésbé térgátolt kötés hasad el [23-25, 76]. A Pt/SiO₂-katalizátorokon végzett vizsgálatok szerint [32] a metil-oxirán hidrogenolízisének sebessége (különböző parciális hidrogénnyomásokon mérve) a hidrogénnyomás függvényében maximumon halad át. A legnagyobb reakciósebesség minden katalizátor esetén a 33,3 kPa hidrogénnyomásnál van. A maximum relatív nagysága függ a Pt diszperzitásától, mutatva, hogy a reakció szerkezetérzékeny. A hidrogénnyomás változtatása erősen befolyásolja a szerkezetérzékenységet mértékét, ebből következően a szerkezetérzékenység nem a tiszta fémfelülettel arányos, hanem szorosabban a Pt-hidrogén rendszerhez kötődik. A feltételezések szerint hidrogén és/vagy metil-oxirán indukált felületi átrendeződés történik. A 60%-os diszperzitású részecskék az optimálisak az átrendeződés számára, ami megmagyarázza, hogyan lehet eltérő reakcióknak ennél a diszperzitásnál sebességmaximuma.

Ebben a fejezetben a metil-oxirán izomerizációjára és hidrogenolízisére vonatkozó azon eredményeinket mutatjuk be, melyeket különböző parciális hidrogénnyomásoknál, különböző diszperzitású Pd/SiO₂-katalizátorokon mértünk.

A mérési eredményekből számított sebességi értékeket a IV.17. táblázat tartalmazza.

IV.17. táblázat. A metil-oxirán hidrogenolízisének és izomerizációjának sebességi adatai (TOF, s^{-1}) Pd/SiO₂-katalizátorokon ($m_{Pd}=5$ mg, $P_{oxirán}=2$ kPa, 398 K)

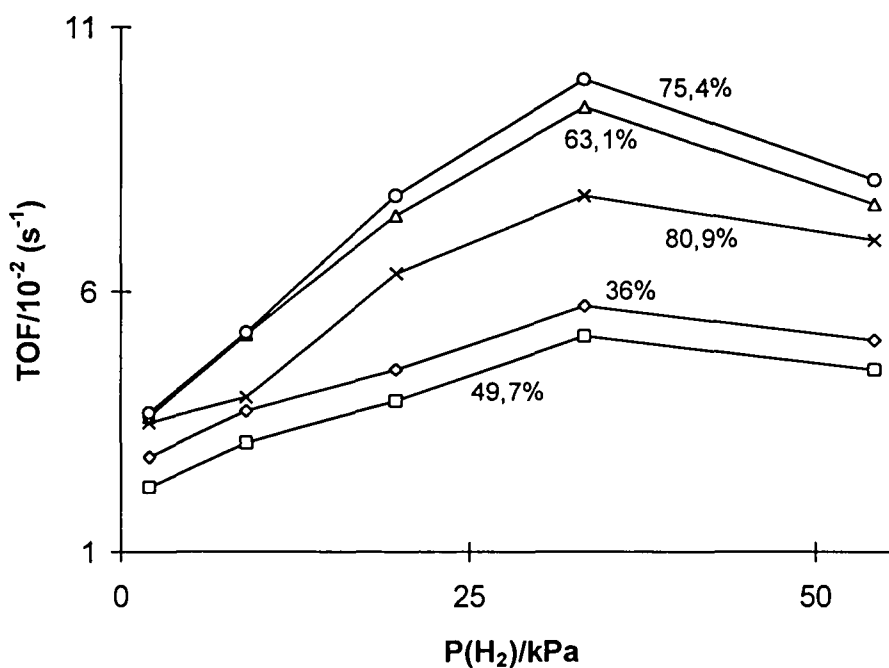
katalizátor	H ₂ -nyomás (kPa)	TOF/10 ⁻² (s ⁻¹)			
		propanal	aceton	2-propanol	totál
1% Pd/SiO ₂	2	0,67	2,17	0	2,83
D=36 %	9	0,80	2,72	0,20	3,72
	19,8	1,08	3,08	0,33	4,50
	33,3	1,38	3,68	0,65	5,72
	54,2	0,85	2,55	1,68	5,08
1% Pd/SiO ₂	2	0,58	1,58	0,08	2,25
D=49,7 %	9	0,73	2,13	0,23	3,10
	19,8	1,02	2,38	0,50	3,90
	33,3	1,28	3,13	0,73	5,15
	54,2	0,78	2,00	1,72	4,50
1% Pd/SiO ₂	2	0,78	2,63	0,18	3,60
D=63,1 %	9	0,98	3,75	0,45	5,18
	19,8	1,30	4,97	1,15	7,42
	33,3	1,58	6,17	1,72	9,47
	54,2	1,05	4,43	2,17	7,65
1% Pd/SiO ₂	2	0,83	2,60	0,23	3,67
D=75,4 %	9	1,05	3,17	1,00	5,22
	19,8	1,35	5,20	1,25	7,80
	33,3	1,63	6,20	2,18	10,02
	54,2	1,08	3,53	3,48	8,10
1% Pd/SiO ₂	2	0,72	2,53	0,22	3,47
D=80,9 %	9	0,87	2,67	0,42	3,95
	19,8	1,12	4,32	0,88	6,32
	33,3	1,43	4,92	1,47	7,82
	54,2	0,92	3,40	2,67	6,98

Az adatokból látható, hogy a Pd/SiO₂-katalizátorokon a metil-oxirán átalakulása során a fő termékek az acetone és a 2-propanol, azaz a kevésbé térgátolt C-O kötés hasadása a domináns. Ezzel szemben a térgátoltabb kötés hasadása lassabban megy végbe, és termékként csak propanal ad.

A metil-oxirán átalakulását ugyan az egész diszperzitástartományban megmértük, de a 8% diszperzitással rendelkező katalizátor szinte teljesen inaktív volt az általunk beállított reakciókörülmények között.

Az egyes katalizátorokon mért sebességi értékeket összehasonlítva megállapítható, hogy ezek függenek a diszperzitástól, valamint a hidrogénnyomástól.

Ha a sebességi adatokat a hidrogénnyomás függvényében ábrázoljuk (IV.12. ábra), az egyes görbék a különböző katalizátorokon mért adatoknak felelnek meg.



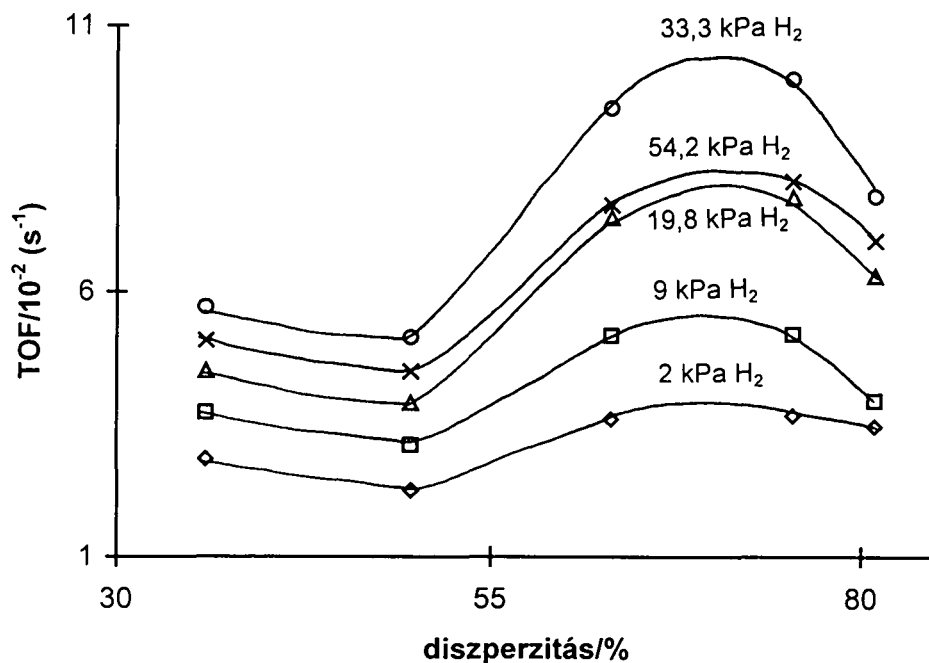
IV.12. ábra. A hidrogénnyomás hatása a metil-oxirán átalakulásának sebességére, különböző diszperzitású Pd/SiO₂-katalizátorokon

A görbékét összehasonlítva láthatjuk, hogy mind az öt katalizátornál jelentős a hidrogénnyomás változtatásának hatása, és minden esetben 33,3 kPa nyomáson maximális a sebesség. Az aldehid és az acetone képződési sebességeire külön-külön is hasonló görbékét kaptunk, míg a 2-propanolnál nem jelentkezik a maximum, hanem a hidrogénnyomás növelésével fokozatosan nőtt a 2-propanol képződésének a sebessége. Mivel az acetone is és a 2-propanol is a kevésbé térgátolt C-O kötés hasadása útján keletkezik, eltérő viselkedésük feltétlenül említést érdemel. A mérési eredményekből azt a következtetést lehet levonni, miszerint a Pd/SiO₂-katalizátorokon az a mechanizmus érvényesül, amit a Pt- és a Pd-katalizátorokon a *cisz*-2,3-dimetil-oxirán esetében lehetett tapasztalni. Ennél a mechanizmusnál az alkohol asszociatív, míg a ketone disszociatív mechanizmussal képződik. Mivel a nagy hidrogénnyomás nem kedvez a disszociatív mechanizmusnak, ezért a ketoneképződés sebessége egy optimális felületi hidrogénborítottságnál lesz maximális.

Megfigyelhető, hogy a kis hidrogénnyomások tartományában azonos módon változik valamennyi termék képződésének sebessége, nevezetesen nő a sebesség a hidrogénnyomás növekedésével. A különböző diszperzitású katalizátoroknál azonban a hidrogéneffektus eltérő mértékű.

A 33,3 kPa-nál jelentkező maximum végsősoron azt fejezi ki, hogy az egyes reakciókhoz optimális felületi hidrogénborítottság tartozik. Ez a jelenség azonban jobban érzékelhető olyan ábrázolásban, amikor az átalakulási sebességet a diszperzitás függvényében tüntetjük fel.

Ha a sebességi adatokat a diszperzitás függvényeként ábrázoljuk (IV.13. ábra), akkor az egyes görbék a hidrogén különböző parciális nyomásain mért értékeket mutatják be. Hasonló görbékét kapunk az egyes termékek képződési sebességeire külön-külön is.



IV.13. ábra. A metil-oxirán átalakulásának szerkezetérzékenysége Pd/SiO₂-katalizátorokon, különböző hidrogénnyomásokon

Jelenlegi ismereteink alapján [132-135] a szerkezetérzékenység szempontjából a reakciókat négy kategóriába sorolhatjuk annak megfelelően, hogy az egy felületi fématomon másodpercenként átalakult molekulák száma (TOF) hogyan változik a részecskeméret vagy a diszperzitás függvényében. Ha a TOF értéke állandó marad a részecskeméret függvényében, a reakció szerkezetérzéketlen. A szerkezetérzékeny reakciók esetében a TOF két módon változhat. Ha a TOF csökken a részecskeméret csökkenésével, azaz a nagyobb részecskék aktívabbak mint a kisebbek, akkor negatív részecskeméret-hatásról beszélhetünk. Ha a TOF nő a csökkenő részecskemérettel, vagyis a kis részecskék az aktívabbak, pozitív részecskeméret-hatásról van szó. A 4. kategória, ha a TOF maximumgöriben megy át a diszperzitás függvényében. A IV.13. ábrán a TOF értékeknek a megváltozásából látható, hogy esetünkben ez utóbbi állapot valósul meg, azaz a metil-oxirán átalakulása Pd/SiO₂-katalizátorokon szerkezetérzékeny reakció, és a görbéknek a 65-75 % diszperzitás

intervallumban van maximumuk. Ez azt jelenti, hogy a kis részecskék negatív, míg a nagy részecskék pozitív részecskeméret-hatást mutatnak, azaz a közepes méretű részecskék lesznek a legnagyobb aktivitásúak.

Megállapíthatjuk továbbá, hogy a regioszelektivitás alig függ a diszperzitástól; minden katalizátoron a kevésbé térgátolt kötés hasadása a kedvezményezett, ami egyezik a korábbi eredményekkel [33]. Tehát a regioszelektivitást a fém minősége, nem pedig annak szerkezete határozza meg.

A fenti ábrából az a következtetés is levonható, miszerint a hidrogén eltérő mértékben befolyásolja a reakciósebességet a különböző diszperzitású katalizátorok esetében. A hatás kisebb mértékű a kis és a nagy diszperzitású katalizátoroknál, s a közepes diszperzitásoknál pedig maximális mértékű.

Érdemes megjegyezni, hogy az általunk tapasztalt hidrogénhatás hasonló, mint amit a Pt/SiO₂-katalizátorsorozat esetén megfigyeltek [32]. A legnagyobb különbség, hogy a Pd/SiO₂-katalizátorokon a hidrogén hatása kevésbé kifejezett, mint a Pt/SiO₂-katalizátorokon. A reakciósebesség a különböző katalizátorokon eltérő, de a hidrogén hatása a reakciósebességekre közel azonos.

Az egyik lehetséges következtetés az (amit a Pt/SiO₂-al kapcsolatban már feltételezték [32]), hogy a metil-oxirán hidrogenolízise alatt két különböző mechanizmus megy végbe párhuzamosan. Az egyik mechanizmus esetében a hidrogén résztvesz a sebességmeghatározó gyűrűfelnyílási lépésben. Ez az a reakcióút, melynek sebessége erősen függ a hidrogénnyomástól. A másik mechanizmus az lehet, amelynek során a C-O kötés hasadása a hidrogén részvétele nélkül történik, és ezáltal a hidrogénnyomás csak minimális hatású erre a reakcióútra.

A két, párhuzamosan lejátszódó reakcióút feltételezéséből az adódik, hogy a kis hidrogénnyomásnál a hidrogén részvétele nélkül végbemenő reakcióút a domináns, míg nagyobb hidrogénnyomásnál a hidrogén részvételével történő reakcióút válik meghatározóvá.

A diszperzitások függvényében ábrázolt sebességi adatokból az állapítható meg, hogy a hidrogén részvétele nélküli reakcióút szerkezetérzékeny (II.10.

sémával azonosítható), míg a másik mechanizmus szerkezetérzékeny átalakulás (II.8. sémával azonosítható).

A hidrogénnyomás által erősen befolyásolt reakcióút az oxirán és a hidrogén egyidejű adszorpcióját igényli, ezért ez a mechanizmus élatomokon (két szabad hely) vagy csúcsatomokon (három szabad hely) mehet végbe. (Ugyanis, ha egy reakció meghatározott felületi atomokon játszódik le, akkor a koordinatív telítetlenebb atomokon is végbemegy [66, 135]). A hidrogénnyomás által kevésbé befolyásolt reakcióút teraszatomokon (egy szabad hely) is végbemehet, ha feltételezzük, hogy a szénatom és az oxigénatom szomszédos fématomokon adszorbeálódhat.

Most pedig vizsgáljuk meg részletesebben, vajon hogyan valósulhat meg a hidrogénnyomás által erősen befolyásolt reakcióút a csúcsatomokon. Mivel ezek az atomok három kötést tudnak létesíteni, valószínű hogy az oxirán mellett hidrogén foglalja el a másik helyet. Kis hidrogénnyomásnál a harmadik hely üresen maradhat. Mivel a kialakuló köztitermék egy helyen kapcsolódik a fématomhoz, ezért kettő üres hely is akad, ahová egy lehasadó hidrogén adszorbeálódhat, s így acetone képződhet. Nagy hidrogénnyomásnál azonban a harmadik helyet is elfoglalhatja egy hidrogén, s a köztitermék kialakulása után csak egy szabad hely marad, ahová egy esetlegesen lehasadó hidrogén beléphetne, így az acetone képződésének itt kisebb a valószínűsége. Az acetone kialakulását az is hátráltatja, hogy az említett szabad helyre adszorbeálódhat a gáztérből egy hidrogénmolekula. Ezért inkább az játszódik le, hogy belép a köztitermékbe a mellette adszorbeálódó hidrogén és 2-propanol képződik. Élatomok esetén is hasonlóképpen zajlik a folyamat, azzal a különbséggel, hogy ezek az atomok csak két kötés kialakítására képesek.

Tehát a fentiekből az állapítható meg, hogy a nagyobb hidrogénnyomásoknál – azaz a felület hidrogénborítottságának növekedésével – a 2-propanol képződésének sebessége nő, az acetone pedig csökken.

A kis részecskék alakjának és szerkezetének nagyműszeres vizsgálata (nagy felbontású elektronmikroszkópia, EXAFS, XRD) igazolja [136-143], hogy

a hordozós katalizátorok felületén helyet foglaló fémkristálykák szerkezete függ a hordozó és a fém minősége mellett az előállítás módjától és körülményeitől is. A merevszerkezetű modell feltételezése esetén a diszperzitás növekedésével az élatomok száma maximumon megy át, míg a csúcsatomoké folyamatosan növekszik [144]. Minél nagyobb az él+csúcsatomok aránya, annál nagyobb hidrogéneffektus várható. Magyarázatra szorul azonban az, hogy a nagydiszperzitású katalizátoroknál ismét csökken a hidrogéneffektus mértéke.

Az egyik lehetséges magyarázat az, miszerint a létrejövő kristályszemcsék kis és közepes diszperzitásoknál főleg szabályosak, a nagyobb diszperzitások esetén azonban többnyire szabálytalanok. Ha a szemcsék szabályosak, akkor a különböző koordinációjú felületi atomok aránya a szabályos kristályszerkezet alapján felállított felületi statisztikák [144] segítségével kiszámítható. Tehát az egyes katalizátorok esetén a diszperzitástól függően meghatározott számú élatom és csúcsatom van a felületen. Egyes vizsgálatok szerint, amikor például köbös oktaéder kristályszerkezet alakul ki, ahol a felépítő atomok száma lehet: 13 (elemi cella), 55, 147, 309, 561, 923,...elképzelt, miszerint ezek eltérő arányban vannak jelen egy adott diszperzitásnál [145]. Az EuroPt-1 referenciakatalizátor röntgendiffrakciós vizsgálatával azt állapították meg, hogy a katalizátor 90 %-ban 55-atomos krisztallitokból áll (amely 76 %-os diszperzitást képvisel), míg a fennmaradó részt a nagyobb kristályszemcsék képviselik, így hozva létre a hidrogénkemisorpcióval meghatározott 65 %-os diszperzitást. Mivel az általunk észlelt maximális hidrogénhatás a 70 %-os diszperzitás körül található, arra lehet gondolni, hogy eddig a szemcseméretig folyamatosan nő az él+csúcsatomok aránya, és az 55-atomos krisztallitnál éri el a maximumot. Az ennél kisebb krisztallitok azonban már nem mutatnak szabályos viselkedést, és ez a hatás csökkenéséhez vezethet. Azaz a katalitikus aktivitás nem egyszerűen a koordinatív telítetlenséghez, hanem a kristályrácsban elfoglalt helyhez köthető.

Ha azt feltételezzük, hogy az általunk vizsgált katalizátorok felülete nem merev, hanem rugalmas (azaz kis klaszterek formájában létezőnek tekinthető), akkor a metil-oxirán reakcióját lehet értelmezni a felület dinamikus

átrendeződésével is [146, 147]. Itt az aktívhelyek számának változása felületi átrendeződéssel történik. A kis részecskék felülete a reaktánsok adszorpciója során olyanná alakul át, amely az adott reakcióhoz a legjobban illik. A kb. 70 %-os diszperzitásnál észlelt nagy aktivitásnövekedést ez esetben úgy lehet értelmezni, hogy itt a dinamikus felületi átrendeződés sebessége megnövekszik, ami arányosan növeli a reakcióban észlelhető átalakulási sebességet. A felületet rugalmassága szerint csoportosíthatjuk [121]. Minél nyitottabb egy felület, annál rugalmasabbak a felületi atomok. A kis diszperzitású katalizátoroknál a zártabb felület kevésbé rugalmas, ezért nemigen hajlamos átrendeződésre, míg a nagyon kis klasztereknél a túl gyors átrendeződés a sebesség csökkenését is okozhatja, mert instabil szerkezetet eredményez. A túl gyors átrendeződés extrém esete az extraktív kemisorpció [148, 149]. Ily módon tehát az 55-atomos krisztallit tekinthető optimálisnak a felületi átrendeződés számára, azaz ez a szemcseméret a leginkább hajlamos az olyan átrendeződésre, amely maximális mennyiségű aktívhelyet szolgáltat a hidrogénezési reakció részére.

A Pd/SiO₂ katalitikus aktivitására a hidrogénnyomás hatása hasonló, mint amit a Pt/SiO₂ esetében tapasztaltak, de néhány különbség megfigyelhető közöttük. Például a Pt/SiO₂-katalizátoron a nagyon kicsi és a nagyon nagy diszperzitásoknál a hidrogénnyomás nem befolyásolja a metil-oxirán átalakulásának sebességét. A Pd/SiO₂ esetében viszont nincs olyan diszperzitás, ahol a hidrogénnyomás ne befolyásolná a sebességet. Mindez azt jelenti, hogy a szerkezetérzékeny mechanizmus hozzájárulása kisebb a Pd/SiO₂-on, mint a Pt/SiO₂-on, és a Pd/SiO₂ egész diszperzitástartományában a szerkezetérzékeny mechanizmus a fő mechanizmus. Ezáltal a sebességváltozás mértéke hasonló minden diszperzitásnál.

Megállapítható még, hogy a Pd/SiO₂-nál a hidrogénnyomás sebességre kifejtett hatása kisebb, mint a Pt/SiO₂ esetében. Ez azt sugallja, hogy a fém-metil-oxirán kölcsönhatás gyengébb a Pd-on, mint a Pt-án. Következésképpen a metil-oxirán adszorpció által indukált felületi átrendeződés kisebb mértékű a Pd-on, mint a Pt-án.

V. ÖSSZEFOGLALÁS

1. A ciklohexén átalakulását Cu/SiO₂-katalizátoron vizsgáltuk sztatikus recirkulációs reaktorban (különböző mennyiségű D₂ jelenlétében, 443 K-en) és áramlásos rendszerben (323-573 K hőmérséklettartományban, D₂-áramban).

1.1. A két reaktortípusnál a kísérleti eredményeket összevetve közös jelenségeket tapasztaltunk: (i) nincs reakció hidrogén (deutérium) nélkül, (ii) a termék benzol és ciklohexán, és (iii) fragmentáció nem történik. A két reaktortípusnál a deutériumban lejátszódó ciklohexénátalakulás körülményei lényegesen eltérnek, de a kapott eredmények jól kiegészítik egymást.

1.2. Megállapítottuk, hogy a sztatikus recirkulációs rendszerben az eltérő deutériumnyomás és a termékek recirkulációja olyan körülményeket teremt (más fémkatalizátorokon tapasztaltakkal ellentétben), hogy a dehidrogéneződés, a dehidrogéneződés+hidrogéneződés, és a hidrogéneződés reakciózónái megkülönböztethetők, és külön vizsgálhatók.

1.3. Kimutattuk, hogy az áramlásos reaktorban a folyamatos hidrogénáram a katalizátor részleges regenerálódásához vezet, és így benzol és ciklohexán mindig egyidejűleg keletkezik. A várakozásnak megfelelően a hőmérséklet változtatása befolyásolta az aktivitást és a szelektivitást. Meggyőződünk arról, hogy a magas hőmérséklet elősegíti a szénhidrogénszerű felületi képződmények kialakulását, amelyek hozzájárulnak a benzol és a ciklohexán termelésében tartós és nagy aktivitású stacionárius felület kialakításához.

1.4. A ¹³C NMR mérésekből megállapítottuk, hogy a ciklohexén molekulába az első deutérium főképp allil pozícióba lép be, de vinil helyzetben is jelentős mennyiségben észlelhető. A vinil- illetve allil helyzetben elhelyezkedő deutérium aránya megközelítőleg 1:2.

1.5. Az áramlásos rendszerben kapott eredményeink azt mutatták, hogy a benzolban a deutériumcsere másodlagos felületi átalakulások eredménye.

1.6. A deutériumban lejátszódó reakciók eredményeiből azt a következtetést vontuk le, hogy a rézfelületen az adszorbeált d_1 -ciklohexil formák (félig hidrogénezett állapot) a legnagyobb mennyiségben képződő köztitermékek. Ezeknek kulcsszerepük van mind a benzol, mind a ciklohexán képződésében. Az adszorbeált π -allil köztitermék részvételével lejátszódó hidrogéneződés nagyobb D_2 -nyomásnál és az áramlásos reaktorban (mely D_2 -gazdag környezetet is jelent) válik versenyképessé.

1.7. A ciklohexén sztatikus rendszerben, az indukciós periódus alatt lejátszódó H-D cseréje alapján meggyőződünk arról, hogy a H-D csere gyorsabban végbemenő folyamat, mint akár a dehidrogéneződés, akár a hidrogéneződés.

1.8. Úgy találtuk, hogy a fémfelületet mind hidrogénben gazdag, mind szénszerű képződmények által alkotott szénlerakódás borítja. Nyilvánvaló, hogy a szenesedés dezaktiválja a katalizátort, de a szénfelhalmozódás lassú. A hidrogénben gazdag szénmaradványok a termékekre és a reaktánsra hasonlítanak, és viszonylag erősen kötődnek. Jelentősen hozzájárulnak az aktív felület kialakításához, az aktívhelyek részeinek tekinthetők. Kialakulásuk időigényes, hidrogénben szegény körülmények között lassú, és elhasználja a reaktáns molekulákat. Ennek következtében a sztatikus rendszerben indukciós periódust találtunk. A használt katalizátoron újraindított reakcióban ez az indukciós periódus eltűnik. A reakció előrehaladtával a fémfelület nagymértékben borítódik szénhidrogénszerű képződményekkel és nem marad elég nagy hozzáférhető fémfelület a hidrogénezendő pl. ciklopropán molekulának (mely köztudottan tiszta fémfelületet igényel) sem a kompetitív reakcióban, sem olyan katalizátorminta alkalmazásánál, amely már érintkezett ciklohexén+ D_2 reakcióeleggyel.

2. A *cisz*- és *transz*-2,3-dimetil-oxiránok átalakulását sztatikus recirkulációs rendszerben tanulmányoztuk Pd/SiO₂- és Cu/SiO₂-katalizátorokon, a hidrogénnyomás és a hőmérséklet függvényében, valamint deutérium jelenlétében.

2.1. Meggyőződünk arról, hogy a Pd/SiO₂-katalizátoron a két sztereoizomer átalakulása eltérő mechanizmussal játszódik le. Feltételeztük, hogy a *cisz*-izomernél a C-O kötés hasadása a hidrogén részvételével megy végbe, és a két termékhez különböző felületi képződmények tartoznak. Kimutattuk, hogy a *transz*-izomernél a hidrogén hatására végbemenő gyűrűfelynyílás kisebb jelentőségű, és a 2-butanonhoz vezető intramolekuláris hidrogénvándorlás a fő reakció.

2.2. Az adszorpciós állapot geometriáját tekintve azt tartjuk valószínűnek, hogy a Pd-katalizátor felületén a *cisz*-2,3-dimetil-oxirán adszorpciója "lapszerű", míg a *transz*é átmenetet képvisel az "élszerű" és a "lapszerű" adszorpció között.

2.3. A Cu/SiO₂-katalizátoron végzett vizsgálatok során azt találtuk, hogy a *cisz*-2,3-dimetil-oxirán átalakulási sebessége 363 K-en csupán 20%-kal volt nagyobb a *transz*-izomerénél. Ezzel szemben a Pd/SiO₂-katalizátoron a *cisz*-izomer jóval nagyobb sebességgel alakult át, mint a *transz* ($k_{cisz} \gg k_{transz}$). Ez azt a nézetet támasztja alá, hogy a Cu az oxiránok reakcióiban a Ni-hez hasonlít leginkább. Megállapítottuk, hogy a Cu/SiO₂-on megfigyelt reakciósebességbeli különbség a két izomer oxirán dezoxigéneződési reakciója közötti sebességbeli különbségből ered.

2.4. Megfigyeltük, hogy Cu-katalizátoron a *cisz*-vegyület esetében a vizsgált három reakció sebessége a dezoxigéneződés > izomerizáció > hidrogenolízis sorrendben változik, míg a *transz*-vegyület esetén a sorrend: izomerizáció > dezoxigéneződés > hidrogenolízis.

2.5. Kimutattuk továbbá, hogy rézen a hidrogénnyomás növelése a *cisz*-vegyület átalakulásának sebességére jelentősebb hatással van, mint a *transz*-vegyületére.

2.6. A rézen tapasztalt kísérleti eredményeket a két izomer oxirán adszorpciójának eltérő geometriájával értelmeztük; a *cisz*-vegyület "lapszerűen", míg a *transz*-vegyület "élszerűen" kötődik a felülethez.

2.7. Az átalakulás során a dezoxigéneződés révén a katalizátor felülete oxidálódik, és ennek során Lewis sav-Lewis bázis típusú aktívhely-párok generálódnak. Az izomerizációval kapcsolatban valószínűsítettük, hogy az oxirángyűrű felnyílása szomszédos -Cu-O- felületi atomokon megy végbe. A reakció intramolekuláris hidrogénvándorlás, amely alapján véve azonos jellegű a *cisz*- és a *transz*-izomereknél. Azonban a *cisz*-izomernél a “lapszerű” adszorpció miatt a C-O és C-H kötések hasadása egyidejűleg mehet végbe, míg a *transz*-izomernél az “élszerű” adszorpció miatt a C-O kötés hasadása megelőzi a C-H kötés hasadását, és ezáltal kevésbé érzékennyé teszi ezt az izomert a hidrogén hatásával szemben.

A hidrogenolízissel kapcsolatban meggyőződünk arról, hogy a 2-butanol képződése a Cu(0)-atomokon megy végbe. Ekkor a rézatom inzertálódik a C-O kötésbe és ennek során egy metalla-oxaciklobután jön létre. Az inzertálódás nem igényel “lapszerű” adszorpciót, ezáltal nincs jelentős különbség a két izomernél a 2-butanol képződési sebességei között.

2.8. A deutériumban végzett vizsgálatok során, függetlenül attól, hogy melyik izomert vizsgáltuk, az átalakulatlan oxiránban nem találtunk deutériumot sem Pd-on, sem Cu-en. Ez alátámasztja azt az elképzelésünket, miszerint az oxirán irreverzibilisen kötődik a fémfelülethez, és csak termékként deszorbeálódik onnan.

2.9. Kimutattuk, hogy a Pd esetében a dezoxigéneződéssel egyidőben a C-H kötések hasadása is végbemegy, míg rézen az oxigén kihasadása a C-H kötések hasadása nélkül megy végbe.

3. A metil-oxirán regioszelektív gyűrűfelnyílását különböző hidrogénnyomásoknál, különböző diszperzitású Pd/SiO₂-katalizátorokon vizsgáltuk sztatikus recirkulációs rendszerben.

3.1. A hidrogénnyomás függvényében végzett mérések során azt figyeltük meg, hogy az átalakulás sebessége 33,3 kPa hidrogénnyomásnál maximumon halad át. Ez annak bizonyítéka, hogy az egyes reakciókhoz optimális felületi hidrogénborítottság tartozik.

3.2. Megállapítottuk továbbá, hogy a metil-oxirán átalakulási sebessége (TOF) a diszperzitás függvényében maximumon megy át, azaz a reakció szerkezetérzékeny.

3.3. Vizsgálataink szerint a regioszelektivitás alig függ a diszperzitástól. Minden katalizátoron a kevésbé térgátolt kötés hasadása a kedvezményezett, amiből következően a regioszelektivitást a fém minősége, nem pedig annak szerkezete határozza meg.

3.4. A metil-oxirán átalakulása során Pd-katalizátoron két reakcióút valószínűsíthető. Egy feltehetően az él- és csúcsatomokon lejátszódó szerkezetérzékeny, és egy a felület bármely helyén végbemenő szerkezetérzéketlen reakcióút. A szerkezetérzékeny folyamat sebességmeghatározó lépésében részt vesz a hidrogén, míg a szerkezetérzéketlen átalakulásban nem. Mivel a hidrogénnyomás minden diszperzitás esetén befolyásolja a reakciósebességet, ezért a domináns reakcióút minden diszperzitás esetén a szerkezetérzékeny reakcióút.

VI. SUMMARY

1. The transformations of cyclohexene were investigated over a Cu/SiO₂ catalyst in a static circulation reactor in the presence of varying amount of D₂ at 443 K and in a flow system in the 323-573 K temperature range under D₂ flow.

Experimental results show some common features in the two types of reactors: (i) there is no reaction without hydrogen (or deuterium), (ii) the products are benzene and cyclohexane, and (iii) fragmentation does not occur. Conditions for cyclohexene transformations in D₂ are substantially different but complimentary in the recirculation static system and the flow reactor.

In the static system D₂ pressure significantly influenced the types of reactions taking place (distinct regions for dehydrogenation, dehydrogenation plus hydrogenation, and hydrogenation were observed).

Continuous hydrogen flow in the flow reactor results in partial regeneration of the catalysts, thus both products (benzene and cyclohexane) are always formed. Here, temperature is expected to be the crucial factor, and indeed activity and as well as selectivity are substantially influenced by its variation. High temperature promotes the formation of carbonaceous residues, which do contribute to the formation of a steady-state surface appropriate for a lasting and high activity of benzene and cyclohexane production.

¹³C NMR measurements revealed that the first deuterium goes into allylic position mainly, but it also can be found at the double bond in appreciable amount. Although accurate quantitative data cannot be given for the ratio of deuterium in the vinyl to deuterium in the allylic positions due to the technique of sample collecting, a rough estimation may be attempted and it puts the ratio to 1:2.

Since about half the amount of benzene did not undergo deuterium exchange even at 523 K over the initial surface and about one third remained

deuterium free over the steady-state surface too, it is safe to say that exchange in benzene was due to secondary surface transformations.

Reactions in D_2 revealed that adsorbed *d*₁-cyclohexyl species are the most abundant intermediates over the copper surface. They are the key species on the way to both benzene and cyclohexane formation. Hydrogenation through adsorbed π -allyl intermediate becomes competitive at high D_2 pressure and in the flow reactor (this also means D_2 abundant circumstances).

H-D exchange during the induction period in the static system means that it is a more facile process than either dehydrogenation or hydrogenation.

We found that the metal surface was covered by carbonaceous residues, both hydrogen-rich and coke-like species. Obviously, coking deactivates the catalyst; nonetheless, its accumulation was slow. The hydrogen-rich residues were product- and reactant-like, relatively strongly held species. They do contribute significantly to the formation of the active surface; that is, they are part of the active sites. Their formation needs time, and under hydrogen-poor conditions this formation is slow and takes up the introduced reactant molecules. Consequently, induction period was found in the static system. In restart reactions over the used catalysts this induction period disappeared. While the reaction proceeds, the metal surface is largely covered by carbonaceous residues and large enough metal ensembles are not available to hydrogenate, e.g., the cyclopropane molecule (known to require clean metal surface) either in a competitive reaction or in using the catalyst sample, which have already seen cyclohexene-deuterium reaction mixture.

2. Transformation of *cis*- and *trans*-2,3-dimethyloxiranes on a Pd/SiO₂ and Cu/SiO₂ catalysts was studied at various hydrogen pressures as well as in the presence of deuterium, in a recirculating reactor.

The transformation of the two stereoisomers on a Pd/SiO₂ catalyst involves different mechanisms. In the case of the *cis* isomer, hydrogen participates in the cleavage of the C-O bond and different surface species belong to the two products. In the case of the *trans* isomer, ring opening by hydrogen (the formation of 2-

butanol) is less significant and the main reaction is intramolecular hydrogen migration leading to the formation of 2-butanone. Considering the geometry of the adsorbed species, *cis*-2,3-dimethyloxirane is most probably adsorbed on the surface of the Pd catalyst in a planar manner, while the adsorption of the *trans* isomer is intermediate between edgewise and planar adsorption mode.

The transformation rate of *cis*-2,3-dimethyloxirane on a Cu/SiO₂ catalyst at 363 K was only 20% higher than that of the *trans* isomer, unlike on a palladium catalyst where $k_{cis} \gg k_{trans}$; i.e., in the case of dimethyloxiranes experimental results obtained on copper resemble those measured on nickel. The difference between reaction rates on Cu/SiO₂ may be accounted for by the difference between the rates of the deoxygenation reactions of the two oxirane isomers.

In the case of the *cis* isomer, the rates of the three reactions studied decrease in the following order: deoxygenation > isomerization > hydrogenolysis, while the order for the *trans* isomer is isomerization > deoxygenation > hydrogenolysis. Increasing hydrogen pressure has a more significant effect on the pattern of transformations of the *cis* isomer than on that of the *trans* compound. The above results are interpreted by the different geometry of the adsorption of the two compounds: the *cis* isomer is adsorbed on the surface in a planar manner, while adsorption of the *trans* isomer is edgewise.

In the course of transformation, the surface of the catalyst is oxidized via deoxygenation, leading to the generation of Lewis acid-base ion pairs. In the course of isomerization the ring is opened on neighboring surface -Cu-O- atoms. The reaction itself is intramolecular migration of hydrogen, which proceeds in an essentially similar way in both the *cis* and the *trans* isomer. In the case of the *cis* isomer, however, cleavage of C-O and C-H bonds may occur simultaneously due to planar adsorption, while steric hindrance makes adsorption of the *trans* isomer edgewise and, therefore, cleavage of C-O precedes that of C-H.

2-Butanol is formed on Cu(0) atoms. The copper atom is inserted into the C-O bond, leading to the formation of metalla-oxacyclobutane. The driving force of the reaction is the strain energy of the three-member ring which is markedly

reduced upon formation of the four-member ring. Insertion does not require planar adsorption, therefore there is no significant difference between the transformation rates of the two isomers.

In the course of experiments in deuterium on a Pd and Cu catalysts, no deuterium was found in unreacted oxirane irrespective of the kind of isomer studied, indicating that oxirane is irreversibly adsorbed on the metal surface and is desorbed only as a product.

3. The hydrogenolysis and isomerization of methyloxirane was studied on a series of Pd/SiO₂ catalysts. We found that on Pd/SiO₂ the rates of the hydrogenolysis of methyloxirane, measured at different hydrogen partial pressures, go through maxima as functions of hydrogen pressure. On each catalyst the fastest reaction rate occurs at a hydrogen pressure of 33.3 kPa. The relative height of the maximum depends on the dispersion of palladium and shows that the reaction is structure sensitive. We supposed that hydrogen- and/or methyloxirane-induced surface restructuring occur and that 70% dispersion particles have optimum flexibility for restructuring, which explains why diverse reactions exhibit rate maxima at this dispersion.

We assumed that two different mechanisms occur simultaneously during hydrogenolysis of methyloxirane. In the first mechanism, hydrogen is involved in the rate determining ring opening step, while in the second, it is not involved. In the first, hydrogenolysis and isomerization require simultaneous adsorption of oxirane and hydrogen, while in the second, ring opening requires only adsorption of oxirane and not of hydrogen. This means that the first mechanism needs coordinatively unsaturated sites. The first is structure sensitive, while the second is a structure insensitive. Since only in the first mechanism is hydrogen involved in the rate determining step, the hydrogen pressure influences only the rate of the first reaction. The hydrogen pressure also influences the extent of the structure sensitivity.

Because the first reaction needs coordinatively unsaturated sites, the number of these sites must go through a maximum as a function of dispersion.

According to surface statistics, the surface concentration of edge sites goes through a maximum as a function of dispersion, so we assume edge sites catalyze the first reaction. If a reaction takes place on certain surface atoms, it has been proposed to also take place on coordinatively more unsaturated atoms. Therefore, the first mechanism may occur on corner atoms, too.

The lower reactivity of the highly dispersed catalysts can be explained if we assume that the surface structures of the small crystallites are different from the large ones; that is, coordinative unsaturation alone does not explain the catalytic activity; the methyloxirane induced restructuring is equally important.

On Pd/SiO₂, however, there is no dispersion where the hydrogen pressure does not influence the rate. This means that the structure sensitive mechanism is the main mechanism over the entire dispersion range on Pd/SiO₂.

VII. IRODALOMJEGYZÉK

1. Taylor, H.S., Proc. Roy. Soc., London, Ser.A, **108**, 105 (1925).
2. Kobozev, N.I., Acta Phys. Chim. URSS, **9**, 1 (1938).
3. Balandin, A., Zs. Obscsej. Him., **12**, 337 (1942).
4. Borezskov, G.K., Cseszalova, V.S., Zs. Fiz. Him., **30**, 2560 (1956).
5. Borezskov, G.K., Szlinko, M.G., Cseszalova, V.S., Zs. Fiz. Him., **30**, 2787 (1956).
6. Poltorak, O.M., Boronin, V.S., Zs. Fiz. Him., **40**, 2671 (1966).
7. Balandin, A., Adv. Catal., **19**, 1 (1969).
8. Boudart, M., Adv. Catal., **20**, 153 (1969).
9. Whyte, T.E., Catal. Rev., **8**, 117 (1973).
10. Gallezot, P., Catal. Sci. Technol., **5**, 221 (1984).
11. Cowley, J.M., Ultramicroscopy, **18**, 11 (1985).
12. Marks, L.D., Ultramicroscopy, **18**, 33 (1985).
13. Freund, E., Lynch, I., Szymanski, R., Ultramicroscopy, **20**, 107 (1986).
14. Somorjai, G.A., Chemistry in Two Dimensions: Surfaces; Cornell Univ. Press, Ithaca (1981).
15. Smith, G.V., Swoap, J.R., J. Org. Chem., **31**, 3904 (1966).
16. Erkelens, J., J. Catal., **8**, 212 (1967).
17. Móger, D., Mink, Gy., Nagy, F., Magyar Kémiai Folyóirat **74**, 315 (1968).
18. Móger, D., Mink, Gy., Nagy, F., Kémiai Közlemények, **32**, 359 (1969).
19. Bartók, M., Notheisz, F., III. Internationale Katalyse-konferenz der DDR, Schloss Reinhardsbrunn (1974) Tagungsbericht Band II. p. 175.
20. Bartók, M., Karakhanov, R.A., Notheisz, F., Conference on mechanisms of catalytic transformations, Moszkva (1974), Proceedings **16** p. 8.
21. Bartók, M., Acta Chim. Hung., **88**, 395 (1976).
22. Bartók, M., Notheisz, F., Kiss, J.T., J. Catal., **68**, 249 (1981).

23. Bartók, M., Notheisz, F., Zsigmond, Á.G., *J. Catal.*, **63**, 364 (1980).
24. Notheisz, F., Molnár, Á., Zsigmond, Á.G., Bartók, M., *J. Catal.*, **98**, 131 (1986); *MKF*, **94**, 24 (1988).
25. Notheisz, F., Zsigmond, Á.G., Bartók, M., *Proc. 4th. Int. Symp. Catal., Várna (1979), Part 2*, p. 75.
26. Bartók, M., Notheisz, F., Zsigmond, Á.G., Smith, G.V., *J. Catal.*, **100**, 39 (1986); *MKF*, **93**, 413 (1987).
27. Notheisz, F., Zsigmond, Á.G., Bartók, M., Smith, G.V., *J.C.S. Faraday Trans. 1*, **83**, 2359 (1987).
28. Notheisz, F., Zsigmond, Á.G., Bartók, M., *1st Czech. Conf. Catal., Bechyne (1982)*.
29. Notheisz, F., Zsigmond, Á.G., Bartók, M., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **6**, 481 (1977).
30. Ostgard, D., Notheisz, F., Zsigmond, Á.G., Bartók, M., Smith, G.V., *3rd Czech. Conf. Catal., Bechyne (1988)*, p. 124.
31. Ostgard, D., Notheisz, F., Zsigmond, Á.G., Smith, G.V., Bartók, M., *J. Catal.*, **129**, 519 (1991).
32. Notheisz, F., Smith, G.V., Ostgard, D., Zsigmond, Á.G., Bartók, M., *Catal. Lett.*, **26**, 315 (1994).
33. Notheisz, F., Bartók, M., Zsigmond, Á.G., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **29**, 339 (1985).
34. Notheisz, F., Zsigmond, Á.G., Bartók, M., Ostgard, D., Smith, G.V., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **59**, 153 (1991).
35. Bartók, M., Notheisz, F., Zsigmond, Á.G., Smith, G.V., *J. Mol. Catal.*, **44**, 337 (1988).
36. Notheisz, F., Bartók, M., *J. Catal.*, **71**, 331 (1981).
37. Bartók, M., Notheisz, F., Zsigmond, Á.G., Smith, G.V., *J. Catal.*, **102**, 471 (1986).
38. Bartók, M., Notheisz, F., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 744 (1979).

39. Bartók, M., Notheisz, F., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 667 (1980).
40. Paál, Z.: *Doktori értekezés, Budapest* (1977).
41. Kieboom, A.P.G., van Rantwijk, F., *Hydrogenation and hydrogenolysis in synthetic organic chemistry, Delft Univ. Press* (1977).
42. Sénéchal, G., Cornet, D., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 773 (1971).
43. Parker, R.B., Isaacs, N.S., *Chem. Rev.*, **59**, 737 (1959).
44. Mitsui, S., Imaizumi, S., Hinoto, Y., *Nippon Kagaku Zasshi*, **86**, 225 (1965).
45. Mitsui, S., Senda, Y., Konno, K., *Chem. Ind.*, 1354 (1963).
46. Mitsui, S., Nagahisa, Y., *Chem. Ind.*, 1975 (1965).
47. Mitsui, S., Imaizumi, S., *Nippon Kagaku Zasshi*, **77**, 1516 (1956), *C.A.* **53**, 5180 (1959).
48. Garbisch, E.W., Jr., Schreder, L., Frankel, J.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4233 (1967).
49. Khan, A.M., McQuillin, F.J., Jardine, I., *Tetrahedron Letters*, 2649 (1966).
50. Khan, A.M., McQuillin, F.J., Jardine, I., *J. Chem. Soc.*, 136 (1967).
51. Mitsui, S., Kudo, Y., Kobayashi, M., *Tetrahedron*, **25**, 1921 (1969).
52. Mitsui, S., Sugi, Y., Fujimoto, M., Yokoö, K., *Tetrahedron*, **30**, 31 (1974).
53. Park, G.J., Fuchs, R., *J. Org. Chem.*, **22**, 93 (1957).
54. Nagahisa, Y., Sugi, Y., Mitsui, S., *Chem. Ind.*, 38 (1975).
55. McQuillin, F.J., Ord, W.O., *J. Chem. Soc.*, 3169 (1969).
56. Cornet, D., Gault, Y., Gault, F.G., "Proc. 3rd Internat. Congr. Catalysis, Amsterdam, 1964," p. 1184. Wiley, New York, 1965.
57. Sénéchal, G., Duchet, J.C., Cornet, D., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 783 (1971).
58. Apjok, J., Lafer, L.I., Bartók, M., Yakerson, V.I., *Izv. Akad. Nauk SzSzSzR. Szer. Him.*, 24 (1977).
59. Ripoll, J.R., Conia, J.M., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2755 (1965).
60. Conia, M., Salaun, J.R., *Acc. Chem. Res.*, **5**, 33 (1972).
61. Tenma, S., Kwan, T., *Shokubai*, **15**, 11 (1958).

62. Davidová, H., Kraus, M., *J. Catal.*, **61**, 1 (1980).
63. Davidová, H., Kraus, M., Conference on mechanism of catalytic transformations, Moszkva (1979), Proceedings 90.
64. Kraus, M., *Magánközlemény* (1980).
65. Kraus, M., Davidová, H., *J. Catal.*, **68**, 252 (1981).
66. Siegel, S., Outlaw, I., Jr., Garti, N., *J. Catal.*, **52**, 102 (1978).
67. Lester, G.R., *J. Catal.*, **13**, 187 (1969).
68. Kobayashi, H., Takezawa, N.C., Minochi, C., Takahashi, K., *Chem. Lett.*, 1197 (1980).
69. Pálinkó, I., Notheisz, F., Bartók, M., *J. Mol. Catal.*, **63**, 43 (1990).
70. Evans, J.W., Wainwright, M.S., Bridgewater, A.J., Young, D.J., *Appl. Catal.*, **7**, 75 (1983).
71. Denise, B., Sneed, R.P.A., Beguin, B., Cherifi, O., *Appl. Catal.*, **30**, 353 (1987).
72. Molnár, Á., Pálinkó, I., Bartók, M., *J. Catal.*, **114**, 478 (1988).
73. Pálinkó, I., Molnár, Á., Kiss, J.T., Bartók, M., *J. Catal.*, **121**, 396 (1990).
74. Boudart, M., Djéga-Mariadassou, G., *Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*, Princeton University Press, Princeton, p. 7, 1982.
75. Kupchan, S.M., Maruyama, M., *J. Org. Chem.*, **36**, 1187 (1971).
76. Bartók, M., Molnár, Á., "Stereochemistry of Heterogeneous Metal Catalysis" Chapter III, P. 53. Wiley, Chichester, Brisbane, New York, Toronto, Singapore, 1985.
77. Blakely, D.W., Somorjai, G.A., *J. Catal.*, **42**, 181 (1976).
78. Davis, S.M., Somorjai, G.A., *J. Catal.*, **65**, 78 (1980).
79. Rebhan, D.V., Haensel, V., *J. Catal.*, **111**, 397 (1988).
80. Cogen, J.M., Ezaz-Nikpay, K., Fleming, R.H., Baumann, S.M., Maier, W.F., *Angew. Chem.*, **99**, 1222 (1987).
81. McConica, C.M., Boudart, M., *J. Catal.*, **117**, 33 (1989).
82. Segal, E., Madon, R.J., Boudart, M., *J. Catal.*, **52**, 45 (1978).

83. Madon, R.J., O'Connell, J.P., Boudart, M., *J. AIChE*, **24**, 904 (1978).
84. O'Rear, O.J., Löffler, D.G., Boudart, M., *J. Catal.*, **94**, 225 (1985).
85. Gonzo, E.E., Boudart, M., *J. Catal.*, **52**, 462 (1978).
86. Boudart, M., Sajkowski, D.J., *Faraday Discuss.*, **92**, 57 (1991).
87. Boudart, M., Cheng, W.-C., *J. Catal.*, **106**, 134 (1987).
88. Chen, Y.-W., Li, C., *Catal. Lett.*, **13**, 359 (1992).
89. Anderson, J.R., Kemball, C., *Proc. Roy. Soc. (London)* **226**, 472(1954).
90. Jannes, G., Kerckx, P., Lenoble B., Vanderwegen, P., Verlinden, C., Puttemans, J.P., *Proc. 10th Int. Congr. Catal.*, 2349 (1993).
91. Pálinkó, I., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **88**, 603 (1994).
92. Pálinkó, I., *Appl. Catal. A: General*, **126**, 39 (1995).
93. Notheisz, F., Mastalir, Á., Bartók, M., *J. Catal.*, **134**, 608 (1992).
94. Mastalir, Á., Notheisz, F., Bartók, M., Király, Z., Dékány, I., *J. Mol. Catal.*, **99**, 115 (1995).
95. Xu, Z., Gates, B.C., *J. Catal.*, **154**, 335 (1995).
96. Matyjaszczyk, M.S., *Chemica Scripta*, **23**, 224 (1984).
97. Adkins, H., Connor, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1091 (1931).
98. Stanfield, J.A., Robbins, P.E., 2nd ICC, Paris 2579 (1961).
99. Gajardo, P.S., Lartiga, M.C., Droquett, S.C., *J. Phys. Chem.*, **82**, 2323 (1978).
100. Schachter, M.C., Gajardo, P.S., Droquett, S.C., *J. Phys. Chem.*, **79**, 1698 (1975).
101. Thagavi, M.B., Pajonk, G., Teichner, S.J., *Bull. Soc. Chim. France*, 180 (1978).
102. Thagavi, M.B., Pajonk, G., Teichner, S.J., *J. Coll. Interface Chem.*, **71**, 451 (1979).
103. Hirota, K., Yoshida, N., Teratani, S., Kitayama, T., *J. Catal.*, **13**, 306 (1969).

104. Hirota, K., Yasuda, Y., Teratani, S., Yoshida, N., *Z. Phys. Chem. N.F.*, **71**, 195 (1970).
105. Bartók, M., Pálincó, I., Molnár, Á., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 953 (1987).
106. Teplyakov, A.V., Bent, B.E., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 3645 (1995).
107. Zaera, F., Gellman, A.J., Somorjai, G.A., *Acc. Chem. Res.*, **19**, 24 (1986).
108. Beebe, T.P., Yates, J.T., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 663 (1986).
109. Cogen, J.M., Maier, W.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7752 (1986).
110. Garin, F., Maire, G., Zyade, S., Zauwen M., Frennet, A., Zielinski, P., *J. Mol. Catal.*, **58**, 185 (1990).
111. Barbier, J., Churin, E., Marecot, P., *J. Catal.*, **126**, 228 (1990).
112. Espinat, D., Freund, Dexpert, H., Martino, G., *J. Catal.*, **126**, 496 (1990).
113. Rivera-Latas, F.J., Dalla Betta, R.A., Boudart, M., *J. AIChE* **38**, 771 (1992).
114. Erdőhelyi, A., Cserényi, J., Solymosi, F., *J. Catal.*, **141**, 287 (1993).
115. Querini, C.A., Fung, S.C., *J. Catal.*, **141**, 389 (1993).
116. Somorjai, G.A. in "Introduction to surface chemistry and catalysis" pp. 505-507, Wiley, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1994.
117. Houzvicka, J., Pestman, R., Ponec, V., *Catal. Lett.*, **30**, 289 (1995).
118. Somorjai, G.A., in "Proceedings, 8th International Congress on Catalysis, Berlin, 1984," Vol.1, p. 113, Dechema, Frankfurt-am-Main, 1984.
119. Somorjai, G.A., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **35**, 37 (1987).
120. Somorjai, G.A., *J. Phys. Chem.*, **94**, 1013 (1990).
121. Somorjai, G.A., *Catal. Lett.*, **9**, 311 (1991).
122. Somorjai, G., *Catal. Lett.*, **12**, 17 (1992).
123. Pálincó, I., Notheisz, F., Bartók, M., *Catal. Lett.*, **1**, 127 (1988).
124. Pálincó, I., Notheisz, F., Bartók, M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **48**, 729 (1989).
125. Hilaire, L., Gault, F.G., *J. Catal.*, **20**, 267 (1971).

126. Brown, R., Dolan, A.S., Kembal, C., McDougall, G.S., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 1095 (1993); and references therein.
127. Bartók, M., Notheisz, F., "Stereochemistry of Heterogeneous Metal Catalysis" Chapter 9, P. 435. Wiley, New York, 1985.
128. Klissurski, D., Dimitrova, R., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 590 (1990).
129. Wachs, I.E., Madix, R.J., *J. Catal.*, **53**, 208 (1978).
130. Wachs, I.E., Madix, R.J., *Appl. Surf. Sci.*, **1**, 303 (1978).
131. Maire, G., Garin, F.G., in "Catalysis", eds. Anderson, J.R., Boudart, M., Springer Verlag, Vol. 6, p. 161 (1984).
132. Foger, K., in "Catalysis", eds. Anderson, J.R., Boudart, M., Springer Verlag, Vol. 6, p. 227 (1984).
133. Burch, R., in "Catalysis", eds. Bond, G.C., Webb, G., The Royal Society of Chemistry, London, Vol. 7, p. 149 (1985).
134. Che, M., Bennett, C.O., *Adv. Catal.*, **39**, 55 (1989).
135. Ledoux, M.J., *Nouv. J. Chim.*, **2**, 9 (1978).
136. Allpress, J.G., Saunders, J.V., *Surf. Sci.*, **1**, 7 (1967).
137. Kimoto, L., Nishida, I., *Thin Solid Films*, **10**, 165 (1972).
138. Gillet, E., Gillet, M., *Thin Solid Films*, **15**, 249 (1973).
139. Gillet, M., *Surf. Sci.*, **67**, 139 (1977).
140. Heinemann, K., Yacamán, M.I., Yang, C.Y., Poppa, H., *J. Cryst. Growth*, **47**, 177 (1979).
141. Yang, C.Y., Yacamán, M.I., Heinemann, K., *J. Cryst. Growth*, **47**, 283 (1979).
142. Yacamán, M.I., Romeu, D., Fuentes, S., Dominquez, J.M., *J. Chim. Phys.*, **78**, 861 (1981).
143. Renou, A., Gillet, M., *Surf. Sci.*, **106**, 27 (1981).
144. Hardeveld, R., Hartog, F., *Adv. Catal.*, **22**, 75 (1972).
145. Gnutzmann, V., Vogel, W., *J. Phys. Chem.*, **94**, 4991 (1990).
146. Somorjai, G.A., *Catal. Lett.*, **7**, 169 (1990).

147. Somorjai, G.A., Magyar Kémiai Folyóirat, **98**, 1 (1992).
148. Kung, H.H., Pellet, R.J., Burwell, R.L., J. Amer. Chem. Soc., **98**, 5603 (1976).
149. Boudart, M., J. Mol. Catal., **30**, 27 (1985).

VIII. PUBLIKÁCIÓK

a, Az értekezés alapját képező saját közlemények listája:

1. Notheisz, F., **Fási, A.**, Bartók, M., Ostgard, D.J., and Smith, G.V.,
Regioselective Ring-Opening of Oxiranes on Pd/SiO₂ Catalysts
Catalysis of Organic Reactions (Ed. R.E. Malz), 16th Conf., Atlanta, (1996).
2. **Fási, A.**, Pálinkó, I., Katona, T., and Bartók, M.,
Transformations of cyclohexene over silica-supported copper in the presence of Deuterium
J. Catal., **167**, 215 (1997).
3. **Fási, A.**, Notheisz, F., and Bartók, M.,
Transformation of cis- and trans-2,3-dimethyloxiranes on a Pd/SiO₂ catalyst
J. Catal., **167**, 242 (1997).
4. **Fási, A.**, Notheisz, F., and Bartók, M.,
Transformation of cis- and trans-2,3-dimethyloxiranes on a Cu/SiO₂ catalyst
J. Catal. **169**, 114 (1997).
5. **Fási, A.**, Pálinkó, I., and Bartók, M.,
The active surface of silica-supported copper in the hydrogenative transformations of cyclohexene; The role and state of carbonaceous deposits
Appl. Catal. A: General (nyomtatás alatt)

b, Az értekezéshez szorosan nem kapcsolódó közlemények:

6. Fási, A., Notheisz, F., and Bartók, M.,

Transformation of ethyl- and vinyloxiranes on a Pt/SiO₂ and Pd/SiO₂ catalyts

J. Catal. (közlésre elfogadva)

7. Fási, A., Notheisz, F., and Bartók, M.,

Transformation of ethyl- and vinyloxiranes on a Cu/SiO₂ catalyts

J. Mol. Catal. (közlésre elfogadva)

8. Fási, A., Notheisz, F., and Bartók, M.,

Transformation of cyclohexene oxide on a Cu/SiO₂, Pd/SiO₂ and Rh/SiO₂ catalyts

(előkészületben)

c, Előadások:

1. **Fási András**, Notheisz Ferenc, Bartók Mihály:

A metil-oxirán átalakulásának vizsgálata Pd/SiO₂ katalizátorokon

Kémiai Előadói Napok, Szeged, 1995.

2. **Fási András**:

Cisz- és transz-2,3-dimetil-oxiránok átalakulása fémkatalizátorokon

MTA Katalízis Munkabizottság, Budapest, 1997.