

B.3552

PhD értekezés tézisei

**A CIKLOHEXÉN ÉS AZ OXIRÁNOK ÁTALAKULÁSAI
FÉMKATALIZÁTOROKON**

Fási András



Témavezető: Dr. Bartók Mihály
az MTA rendes tagja

József Attila Tudományegyetem
Szerves Kémiai Tanszék
Szeged
1997

PhD értekezés tézisei

**A CIKLOHEXÉN ÉS AZ OXIRÁNOK ÁTALAKULÁSAI
FÉMKATALIZÁTOROKON**

Fási András

Témavezető: Dr. Bartók Mihály
az MTA rendes tagja

József Attila Tudományegyetem
Szerves Kémiai Tanszék
Szeged
1997

I. Előzmények, célkitűzések

Napjainkban az ipar egyre gazdaságosabb módszereket, egyre hatékonyabb katalizátorokat követel, ezért a katalízissal foglalkozó kutatások számára alapvető fontosságú, hogy hozzájáruljon kellően stabil, hosszú élettartamú katalizátorok kifejlesztéséhez, amelyek viszonylag enyhe körülmények között, szelektív módon teszik lehetővé a kívánt termékek előállítását. Ehhez azonban minél alaposabban meg kell ismerni a katalizátorszerkezet és a katalitikus aktivitás és szelektivitás között rejlő összefüggéseket.

A katalitikus rendszerről történő információszerzés igen hatékony módja, ha a méréseket deutérium jelenlétében végezzük. E célból felépítettünk egy olyan kísérleti berendezést, amely a korábbiakhoz képest számos ponton továbbfejlesztett, és amelyben lehetőség nyílik a gázkromatográf–tömegspektrométer (GC–MS) rendszerhez való csatlakozás után a hidrogénnyomás- és hőmérséklet hatása mellett a H-D izotópcserereakciók, illetve a deuterolízis vizsgálatára.

A ciklohexén/D₂ rendszer tanulmányozását egyrészt a kísérleti berendezés beüzemelése céljából végeztük, tekintettel e reakció jól ismert voltára. Másrészt a ciklohexén rézkatalizálta reakcióit még nem vizsgálták, így eredményeinkkel hozzájárulhattunk a ciklohexén/D₂/réz rendszer alaposabb megismeréséhez. A rézkatalizátor kiválasztásánál az is szerepet játszott, hogy az olefinnek hidrogénezésében mérsékelt az aktivitása, és a H-D izotópcserereakció is lassú.

Kutatásaink későbbi szakaszában az oxiránok vizsgálatával foglalkoztunk, mivel viszonylag alacsony hőmérsékleten is nagyfokú átalakulásra képesek, valamint polárosabb karakterüknel fogva várhatóan érzékenyek 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. Vizsgálatuk lényeges oka még, hogy az oxiránok hidrogenolíziséről az irodalomban nem alakult ki egységes kép. Nincs egyértelműen tisztázva az adszorbeált formák szerkezete, a hidrogén szerepe; a mechanizmuselképzelések finomításra szorulnak. Alig foglalkoztak az oxiránok deuterolízisével és a termékek H-D izotópcsere-reakcióival.

A ciklohexén/D₂/réz rendszer vizsgálatának célja a reakció mechanizmusának megismerése, és az aktív felület feltérképezése volt.

A dimetil-oxiránok vizsgálatánál arra törekedtünk, hogy következtetéseket vonjunk le az alkalmazott reakciók sztereokémiájára, a különböző fémfelületeken kialakuló adszorbeált formák szerkezetére, amelyek 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. Vizsgálati módszerek

A ciklohexént ciklohexanol dehidratálásával állítottuk elő. A ciklopropán, a *cisz*- és *transz*-2,3-dimetil-oxiránok Aldrich gyártmányúak voltak, míg a metil-oxirán a BDH terméke volt.

A 3% Pd/SiO₂-katalizátor impregnálással, míg a Cu/SiO₂-katalizátor, valamint az 1% Pd/SiO₂-katalizátorok ioncserével készültek. A Pd-katalizátorok diszperzítését (a felületi fématomok összes fématomra vonatkoztatott százalékos aránya) hidrogénkemiszorpcióval, a Cu-katalizátor felületi rézatomtartalmát dinitrogén-oxidos titrálással határozták meg. A diszperzítés adatokat (illetve a részecskék méretét) elektronmikroszkópiával is ellenőrizték. A katalizátorok klórtartalmát röntgenfluoreszcencián mértek meg. A vizsgálatok megkezdése előtt a mintákat a megfelelő módon előkezeltük.

A ciklohexén/D₂ rendszer tanulmányozását sztatikus recirkulációs rendszerben, és áramlásos reaktorban is elvégeztük. Az oxiránok átalakulását sztatikus recirkulációs rendszerben vizsgáltuk.

A kiindulási vegyületek tisztaságát gázkromatográfián (GC–MS) és magmágneses rezonancia (NMR) spektroszkópiával ellenőriztük. A termékelegyek összetételét és a termékek deutériumeloszlását GC–MS készülékkel határoztuk meg.

III. Az új tudományos eredmények összefoglalása

1. A ciklohexén átalakulásának vizsgálata Cu/SiO₂-katalizátoron

1.1. Megállapítottuk, hogy a sztatikus recirkulációs rendszerben az eltérő deutériumnyomás és a termékek recirkulációja olyan körülményeket teremt (más fémkatalizátorokon tapasztaltakkal ellentétben), hogy a dehidrogénezés, a dehidrogénezés+hidrogénezés, és a hidrogénezés reakcióznái megkülönböztethetők, és külön vizsgálhatók.

1.2. Kimutattuk, hogy az áramlásos reaktorban a folyamatos hidrogénáram a katalizátor részleges regenerálódásához vezet, és így benzol és ciklohexán mindig egyidejűleg keletkezik. 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 létrejöttéhez.

1.3. Az átáramlásos rendszerrel a ¹³C NMR mérésekből megállapítottuk, hogy a ciklohexénmolekulába az első deutérium főként allil pozíciókba lép be, de a vinilhidrogének cseréje is végbemegy. A vinil- illetve allil helyzetben elhelyezkedő deutérium aránya megközelítőleg 1:2.

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

1.5. Megállapítottuk, hogy a rézfelületen az adszorbeált *d*₁-ciklohexil formák (félíg 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.

1.6. Kimutattuk, hogy a ciklohexénben a H-D csere gyorsabban végbemenő folyamat, mint a dehidrogéneződés, vagy a hidrogéneződés.

1.7. Igazoltuk, hogy a fémfelületet nagyrészt hidrogénben gazdag szénmaradványok borítják, amelyek a termékekre és a reaktánsra hasonlítanak, és viszonylag erősen kötődnek. Jelentősen hozzájárulnak az aktív felület kialakításához, az aktívhelyek részeinek tekinthetők.

2. A *cisz*- és *transz*-2,3-dimetil-oxiránok átalakulásának tanulmányozása Pd/SiO₂- és Cu/SiO₂-katalizátorokon

2.1. Meggyőződünk arról, hogy a Pd/SiO₂-katalizátoron a két sztereoiszomer hidrogenatív gyűrűfelfnyílása (2-butanol és 2-butanon képződése) eltérő mechanizmussal játszódik le. Véleményünk szerint 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 gyűrűfelfnyílás 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. Megállapítottuk, hogy a Cu/SiO₂-katalizátoron 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 csökken, 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 izomerizációval kapcsolatban valószínűsítettük, hogy az oxirángyűrű felnyílása szomszédos -Cu-O- felületi atomokon megy végbe. A reakció intramolekuláris hidrogénvándorlás, amely alapjában 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 érzékenyvé teszi ezt az izomert a hidrogén hatásával szemben.

2.8. 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.

2.9. A deutériumban végzett vizsgálatok során, függetlenül attól, hogy melyik izomert vizsgáltuk, az átalakulatlan oxiránban nem találtunk deutériumot sem palládiumon, sem rézen. Ez alátámasztja azt az elképzelésünket, miszerint az oxirán irreverzibilisen kötődik a fémfelülethez, és csak termékként deszorbeálódik onnan.

2.10. Igazoltuk, hogy a Pd esetében a dezoxigéneződéssel egyidőben a C-H kötések hasadása is végbemegy, míg rézen az oxigén kihaladása a C-H kötések hasadása nélkül megy végbe.

3. A metil-oxirán hidrogenatív gyűrűfelnnyílása különböző diszperzitású Pd/SiO₂-katalizátorokon

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 a felület szerkezete határozza meg.

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

IV. Az eredmények gyakorlati hasznosítása

Az értekezésben foglalt eredmények elsősorban alapkutatás jellegűek, közvetlen gyakorlati hasznosításuk jelenleg nem várható. A különböző típusú aktívhelyek, illetve a rajtuk lejátszódó reakciók mechanizmusának megismerése azonban elősegítheti az aktívabb és szelektívebb katalizátorok kifejlesztését.

V. 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 (nyomdában).

b, Az értekezéshez szorosan nem kapcsolódó egyéb közlemények:

6. Fási, A., Notheisz, F., and Bartók, M.,
Transformation of ethyl- and vinyloxiranes on a Pt/SiO₂ and Pd/SiO₂ catalysts
J. Catal. (közlésre elfogadva).
7. Fási, A., Notheisz, F., and Bartók, M.,
Transformation of ethyl- and vinyloxiranes on a Cu/SiO₂ catalyst
J. Mol. Catal. (közlésre benyújtva).
8. Fási, A., Notheisz, F., and Bartók, M.,
Transformation of cyclohexene oxide on a Cu/SiO₂, Pd/SiO₂ and Rh/SiO₂ catalysts
(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.