

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

**Új típusú heterogén palládium-katalizátorok
(előállítás és alkalmazás)**

Papp Attila

Témavezető: Dr Molnár Árpád
Egyetemi tanár



Kémiai Doktori Iskola
Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Kar
Szerves Kémiai Tanszék
2010

Bevezetés

A szerves kémiai reakciók többsége katalizátor alkalmazásával valósítható meg. A homogén katalizátorok számos kedvező tulajdonsága közül kiemelhető a nagy aktivitás és szelektivitás. A katalizátor könnyvtáruk létrehozása továbbá lehetőséget ad a reakció- és termékspecifikusság megnövelésére. Ugyanakkor számos kedvezőtlen tulajdonsággal is rendelkeznek: sok homogén katalizátor csak speciális körülmények között, inert atmoszféra alkalmazása mellett alkalmazható; a ligandumok általában drágák; sokszor problémát jelent, hogy a bomlékonyak, illetve nehezen szeparálhatók a reakcióelegytől, ezzel meggátolva újrahasznosíthatóságukat. Ezek a hátrányok azonban a katalizátorok heterogenizálásával kiküszöbölhetők.

A heterogén katalizátorok egyszerű szeparációs művelettel (szűrés, centrifugálás) elkülöníthetők a reakcióelegytől, így könnyebben regenerálhatók és visszaforgathatók egy következő reakcióba. Az érzékeny homogén katalizátorok heterogenizált formában megőrzik stabilitásukat: nem igényelnek speciális tárolási körülményeket és többnyire az inert atmoszféra alkalmazása is elkerülhető. Természetesen a heterogén katalizátorok is rendelkeznek kevésbé kedvező tulajdonságokkal. A katalizátor aktív centrumai sok esetben inhomogének, azaz különböző aktivitásúak, illetve különböző mértékben hozzáférhetőek. A heterogén katalizátorok aktivitása legtöbbször a homogén katalizátorok aktivitása alatt marad: a hatékony ütközések száma kevesebb, jelentékeny mértékűvé válhatnak a diffúziós jelenségek hatásai.

A Szegedi Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszékén már több évtizede foglalkoznak a heterogén katalízis kutatásával és megismerésével. Kutatásaim szerves részét képezték a Tanszék kutatási profiljának, így ez a dolgozat új típusú heterogén palládium-katalizátorok előállításával, illetve azokon végrehajtható szerves kémiai reakciók vizsgálatával foglalkozik. Előállítottunk MCM-41, SBA-15 struktúrájú, illetve felületen módosított amorf szilícium-dioxid szerkezetekkel rendelkező és montmorillonit hordozós Pd-katalizátorokat. A katalizátorok tulajdonságait összehasonlítottuk kereskedelmi forgalomban kapható palládium-tartalmú heterogén katalizátorokéival (Pd/C és Pd-ENCAT[®]). A katalizátorokat a rendelkezésünkre álló fizikai módszerekkel jellemeztük, és szén–szén kapcsolási reakciókban, illetve alkinek szelektív hidrogénezési reakcióban tanulmányoztuk.

Vizsgálati módszerek

A tanulmányok során az alábbi négy, különböző módszerrel készített palládium-tartalmú katalizátor fizikai és katalitikus tulajdonságait vizsgáltuk.

- (i) Palládium megkötése szilikagél felületén immobilizált hidrid funkcióval (Pd-SiO₂).
- (ii) Palládium nátrium-tetrahidrido-borátos leválasztása SBA-15 és MCM-41 szerkezetű szilícium-dioxid vázakra (Pd-B/MCM és Pd-B/SBA).
- (iii) Palládium immobilizálása MCM-41 struktúrájú SiO₂-váz egyidejű szintézisével (Pd-MCM).
- (iv) Montmorillonit hordozós palládiumtartalmú katalizátorok előállítása ioncserével (Pd-montm1) és beépüléssel (interkalálás)(Pd-montm2)

A katalizátorok átlagos pórustérfogat és pórusátmérő meghatározás BET módszerrel, a Pd-diszperzitás és részecske morfológia meghatározását H₂-kemisorpcióval és elektromikroszkópos (TEM) vizsgálatokkal végeztük el. A hordozók szerkezetét, a strukturáltság mértékét és bázislap-távolságokat Röntgen-diffrakciós módszerrel, a katalizátorok palládium tartalmát induktív csatolású plazmaéghős emissziós atomspektroszkópiával (ICP-AES) határoztuk meg. Végül a szililhidrilizett mintákat (a felületi metil, metoxi és fenil funkciós csoportokat) ²⁹Si MAS NMR és ¹³C CP-MAS NMR módszerrel vizsgáltuk.

A katalizátorokat a Heck- és Suzuki- szén–szén kapcsolási reakcióban, illetve alkinek szelektív hidrogénezési reakcióban tanulmányoztuk. A kapcsolási reakciók esetében azonos kísérleti berendezést használtunk (5 ml-es, vastag falú, csavarmentes teflon kupakkal lezárható üvegcső, fűtő–keverő berendezés), míg a szelektív hidrogénezési reakciók tanulmányozásához egy automatizált hidrogénező berendezést alkalmaztunk. A reakciókat adott időpontokban vett minták gázkromatográfiás analízisével követtük (Hewlett Packard 5980 gázkromatográf). A termékek azonosítására kereskedelmi forgalomban kapható standardokat, illetve néhány esetben Hewlett Packard 5970 tömegszelektív detektorral ellátott Hewlett Packard 5890 gázkromatográfot használtunk.

Új tudományos eredmények

1. A katalizátorok szerkezetvizsgálatának eredményei

- 1.1 Megállapítottuk, hogy a szililhidrilezett hordozók fajlagos felülete a kiindulási szilikagél felületéhez képest csökken, és ennek mértéke függ a felületi funkciós csoportok számától. A szililhidriles redukció (a palládium leválasztás) eredményeként képződött Pd-SiO₂-katalizátorok felületi jellemzői (BET-felület, részecskeméret) ugyancsak függenek a felületi funkciós csoportok számától és minőségétől.
- 1.2 Megállapítottuk, hogy a Pd-MCM minták fajlagos felülete, pórustérfogata és bázislap-távolsága a palládium tartalommal arányosan változik. A fajlagos felület az 1,39 % Pd-MCM > 3 % Pd-MCM > 5,85 % Pd-MCM irányban változik, míg a bázislap-távolság és a pórustérfogat változása ellentétes irányú.
- 1.3 Megállapítottuk, hogy a Pd-MCM minták strukturáltságának foka a palládium tartalom növekedtével csökken, ugyanakkor a Pd-részecskék méretei függetlenek a Pd tartalomtól. Ezzel szemben a H₂-kemiszorpciós vizsgálatok azt mutatták, hogy a diszperzitás az 5,85 % Pd-MCM > 1,39 % Pd-MCM > 3 % Pd-MCM irányban változik.
- 1.4 Megállapítottuk, hogy a nátrium-tetrahidrido-borátos redukcióval készített minták fajlagos felülete drasztikusan lecsökken. A csökkenés mértéke a Pd-B/MCM mintánál 96 %-os, míg a Pd-B/SBA mintánál 47 %-os kiindulási szerkezet felületéhez viszonyítva.
- 1.5 Megállapítottuk, hogy a Pd-B/MCM minta a kezelés hatására elveszítette szabályos szerkezetét, míg a Pd-SBA – rugalmasabb szerkezetének köszönhetően – megőrizte strukturáltságát.
- 1.6 Megállapítottuk, hogy a nátrium-tetrahidrido-borátos redukcióval széles mérettartományban, változatos méretű palládium-részecskék illetve Pd-klaszterek állíthatók elő.

A tézispontokhoz kapcsolódó publikációk: (1) (2) (4)

2. A Heck-kapcsolási reakcióban történő alkalmazások eredményei

- 2.1 Megállapítottuk, hogy a Pd-SiO₂ minták jód- és aktivált brómszármazékok reakcióiban mutatnak nagy aktivitást. Aktivitásuk a jódbenzol–sztirol reakcióban a palládium tartalommal arányosan csökken és az egy fenilcsoportot tartalmazó Pd/SiO₂Ph katalizátor a legaktívabb.
- 2.2 Megállapítottuk, hogy a Pd-SiO₂ katalizátorok aktivitása a jódbenzol–metil-akrilát reakcióban a palládium tartalom csökkenésével előtérbe kerül felületi funkciós csoportok

hatása. Így a Pd/SiO₂Ph, Pd/SiO₂Me és Pd/SiO₂ minták aktivitása nagyobb, mint az azonos funkciós csoportokat tartalmazó, de több Pd-ot tartalmazó minták esetében tapasztaltunk.

- 2.3 Megállapítottuk, hogy a Pd-SiO₂-katalizátorok a Heck-reakció régiószelektivitását nem befolyásolják, így az csak a szubsztrát–reaktáns viszonytól függ.
- 2.4 Megállapítottuk, hogy a Pd-SiO₂-katalizátorok esetében a palládium leoldódik a hordozó felületéről („leaching”), így ezek 5 egymást követő felhasználás hatására elveszítik aktivitásukat, hasonlóan 10 % Pd/C-katalizátorhoz.
- 2.5 Megállapítottuk, hogy a Pd-MCM minták aktivitása a Pd diszperzitással egyenes arányosan nő.
- 2.6 Megállapítottuk, hogy az 1,39 % Pd-MCM-katalizátor normál és aktivált brómszármazékok esetében hatékony. A többi Pd-MCM típusú katalizátor dezaktivált brómszármazékok átalakításában is megfelelő aktivitást mutat.
- 2.7 Megállapítottuk, hogy a Pd-MCM típusú katalizátorok a palládium tartalomtól függetlenül 20 egymást követő reakcióban felhasználhatóak aktivitásuk csökkenése nélkül.
- 2.8 Megállapítottuk, hogy a Pd-montm minták nagy aktivitást mutatnak dezaktivált jód- és brómszármazékok Heck-reakciójában.
- 2.9 Megállapítottuk, hogy a Pd-montm minták kicsiny koncentrációban (0,0008–0,005 mol%) is igen nagy aktivitással (TON = 6000–17000) rendelkeznek, mely a homogén Pd(OAc)₂ hatékonyságával összemérhető. Hasonló módon jelentékeny aktivitást tapasztaltunk aktivált klórszármazékok átalakításában is (0,0016–0,005 mol %, TON = 18000 – 32500).
- 2.10 Megállapítottuk, hogy a Pd-montm minták (szemben a Pd-SiO₂- és Pd-MCM-katalizátorokkal) nagyobb *E*-szelektivitással rendelkeznek az elektronban gazdag olefinek kapcsolásában.
- 2.11 Megállapítottuk, hogy a Pd-montm minták többszöri felhasználás során elveszítik aktivitásukat.

A tézispontokhoz kapcsolódó publikációk: (1) (2) (4) (6)

3. A Suzuki-reakcióban történő alkalmazások eredményei

3.1 Megállapítottuk, hogy a Suzuki kapcsolási reakcióban az általunk szintetizált palládium katalizátorok közül az 1,39 % Pd-MCM rendelkezik a legnagyobb aktivitással. Aktivitása azonos a Pd-ENCAT[®] kereskedelmi forgalomban kapható katalizátoréval. Redukciós előkezelés közel megháromszorozta e minta aktivitását.

A tézisponthoz kapcsolódó publikáció: (5)

4. A szelektív hidrogénezési reakciókban történő alkalmazások eredményei

4.1 Megállapítottuk, hogy a reakcióban a Pd-MCM minták jelentős mértékben (négyezer/öttször) nagyobb aktivitással rendelkeznek a Pd-B/MCM és Pd/Cabosil mintákkal szemben. A Pd-MCM minták aktivitása függ a Pd részecskék méretétől és a Pd tartalomtól: a kisebb Pd tartalmú és egyben kisebb Pd részecskéket tartalmazó 1,39 % Pd-MCM aktívabb, mint a nagyobb részecskéket tartalmazó 5,85 % Pd-MCM katalizátor.

4.2 Megállapítottuk, hogy a Pd-MCM mintákon nagy szelektivitással keletkezik a megfelelő alkén, diszubsztituált alkinek esetében pedig nagy szelektivitással a Z-alkén keletkezik a Pd-B/MCM- és Pd/Cabosil-katalizátorokkal szemben.

A tézispontokhoz kapcsolódó publikáció: (3)

A. Referált közlemények

- (1) Á. Molnár, A. Papp, K. Miklós, P. Forgo:
Organically modified Pd–silica catalysts applied in the Heck coupling
Chem. Commun., 2626 (2003).
- (2) A. Papp, K. Miklós, P. Forgo, Á. Molnár
Heck coupling by Pd deposited onto organic–inorganic hybrid supports
J. Mol. Catal. A: Chem., **229**, 107 (2005).
- (3) A. Papp, Á. Molnár, Á. Mastalir
Catalytic investigation of Pd particles supported on MCM-41 for the selective hydrogenations of terminal and internal alkynes
Appl. Catal., A, **289**, 256 (2005).
- (4) A. Papp, G. Galbács, Á. Molnár
Recyclable ligand-free mesoporous heterogeneous Pd catalysts for the Heck coupling
Tetrahedron Lett., **46**, 7725 (2005).
- (5) A. Papp, D. Tóth, Á. Molnár
Suzuki–Miyaura coupling on heterogeneous palladium catalysts
React. Kinet. Catal. Lett., **87**, 335 (2006).
- (6) A. Papp, Á. Molnár
Efficient heterogeneous palladium–montmorillonite catalysts for Heck coupling of aryl bromides and chlorides
Synlett, 3130, 3360 (2006).

B. Nemzetközi előadások

- (1) Attila Papp, Ágnes Mastalir, Péter Forgo, Árpád Molnár
Preparation of novel Pd-MCM catalysts, characterization and application in organic reactions
19th North American Catalysis Society Meeting, Philadelphia, USA, 2005
Technical Program, O-247.

C. Előadások és poszterbemutatók

- (1) A. Papp, B. Rác, Á. Molnár:
Organic transformations with functionalized solids
6th Pannonian Int. Symposium on Catalysis, Obergurgl, Austria, 2002
Book of Abstracts, P-44, p. 176.
- (2) Á. Molnár, A. Papp, K. Miklós:
Organically modified Pd-on-silica catalysts applied in the Heck coupling
Indo-Hungarian Workshop on Surface Chemistry and Catalysis on Nanoparticles,
Budapest, 2003
Abstracts, pp. 17–18.
- (3) Papp Attila, Miklós Krisztina, Molnár Árpád, Kiricsi Imre:
Heck-reakció új típusú heterogén katalizátorokkal
Vegyészkonferencia, Hajdúszoboszló, 2003
Program és előadás összefoglalók, P-87, 135. old.

- (4) A. Papp, K. Miklós, Á. Molnár:
Preparation and characterization of palladium-grafted amorphous and mesoporous silica supports
EUROPACAT VI, Innsbruck, 2003
Programme, A2.034.
- (5) A. Papp, D. Tóth, Á. Molnár:
Preparation and application of new Pd catalysts in organic synthesis
7th Pannonian Int. Symposium on Catalysis, Srní (Czech Republic), 2004
Abstracts, p. 79.
- (6) A. Papp, Á. Mastalír, Á. Molnár:
Heck coupling and semi-hydrogenation of alkynes over supported Pd catalysts
5th International Conference of PhD Students, Miskolc, 2005
pp. 361–366.
- (7) A. Papp, G. Galbács, Á. Molnár:
Reusable Pd loaded MCM-41 catalysts in the Heck coupling reaction
Frontiers in Catalysis Symposium, Visegrád, 2005
Book of Abstracts, P-11, p. 45

A FOLYÓIRATOK HATÁSTÉNYEZŐINEK [IMPACT FACTOR (i)] JEGYZÉKE

A disszertáció alapját képező közlemények:

1. közlemény	i = 4,031
2. közlemény	i = 2,348
3. közlemény	i = 2,728
4. közlemény	i = 2.477
5. közlemény	i = 0.514
6. közlemény	i = 2.838

$$\Sigma i = 14,936$$