

Az eredményeket a Munkatervben vázolt kutatási célok 3 tématerületére vonatkozóan foglalom össze, azzal a megjegyzéssel, hogy a tervekkel ellentétben a homogén/heterogén összehasonlító vizsgálatok jelentős része nem 2006 folyamán került közlésre, hanem - mivel ezeket a vizsgálatokat párhuzamosan végeztük -, a közlemények többségében ezek már 2003-tól megtalálhatók.

A: 1. Különböző, rendezett és rendezetlen szilícium-dioxidok (MCM-41, SBA, HMS)

szulfonsavcsoportokkal történő funkcionálizálása és jellemzése

Előállítottuk mindhárom fenti rendszer módosított változatát, mégpedig két módszer alkalmazásával: egyrészt ko-kondenzációs eljárással, vagyis alkalmas templát jelenlétében tetraetoxiszilánt kondenzáltattunk feniltri-etoxiszilánnal, vagy tiolpropiltrimetoxiszilánnal. Az előbbi esetben a funkciós csoportot szulfonálással vittük be, az utóbbi esetben a tiolcsoport oxidációjával alakítottuk ki. Fentiek mellett a megfelelő alapvázak tiolpropiltrimetoxiszilánnal végzett utólagos módosítását is végrehajtottuk (grafting). A kondenzáció, ill. az utólagos módosítás mindenegyes szintézis esetén sikeresen végbement. A nyert 12 katalizátort műszeres módszerekkel jellemeztük (DRIFT- és Raman spektroszkópia, BET felületmérés, XRD, XPS, savasságmérés, ^{13}C és ^{29}Si NMR), illetve vizsgálatokat végeztünk különböző reakciókban mutatott aktivitásuk/szelektivitásuk összehasonlítására. Úgy találtuk, hogy az előállítási módszerek, illetve a funkciós csoport jelenléte csak kismértékben befolyásolják a kapott rendszerek szerkezetét, ill. pórusméretét és pórusméret eloszlását. A szulfonsavcsoportok koncentrációja $0,4\text{--}1,6 \text{ mmol H}^+ \text{ g}^{-1}$ tartományban változik. A katalizátorokat Friedel–Crafts-alkilezésben, észteresítésben, a 2-fenilpropén dimerizációjában és ketoizoforon aromatiszációjában teszteltük. A katalizátorkészítési módszerek összehasonlítása alapján a vizsgált reakciókban két esetben találtunk egyértelmű, a szerkezettel kapcsolatos összefüggéseket.

i) A 2-fenilpropén dimerizációjának szelektívitasában jelentős eltérések figyelhetők meg. A benzolszulfonsav funkciós csoportot tartalmazó katalizátorok nagy szelektivitással adták a gyűrűs dimer indánszármazékot, ami egyértelműen a nagyobb sáverősségű funkció jelenlétének köszönhető.

ii) A ketoizoforon aromatiszációjában a legaktívabb katalizátorok az átrendeződéssel képződő hidrokinon diacetát képződését katalizálják, míg a kisebb aktivitásúak esetén egyszerű enolképződés a jellemző folyamat. Ebben az esetben a nagy sáverősség és magas savsűrűség együttes megléte a feltétele a karbokationon keresztül lejátszódó folyamat végbemenetelének. A vizsgálatokat kiterjesztettük a vázban benzolgyűrűt tartalmazó periodikus mezopórusos organoszilikákra (PMO) is. Megállapítottuk, hogy

- a PMO katalizátorok gázfázisú reakcióban - elsősorban stabilitásuk alapján - felülműlják az egyéb SiO_2 -alapú rendezett szerkezetű rendszereket, és folyadékfázisú reakciókban eltérő szelektivitást mutatnak,

- a Fries-átrendeződésben a homogén reakcióval összehasonlítva különleges, alakszelektivitásra utaló termékösszetételt találtunk.

Ez utóbbi megfigyelést továbbfejlesztve alkalmas kísérleti körülményeket választva, három, különböző pórusátmérőjű, propánszulfonsavcsoporttal funkcionálizált MCM-41 mintát állítottunk elő, majd jellemzés után ezeket tesztreakciókban vizsgáltuk szelektív reakciók tanulmányozása céljából. Megállapítások:

i) Fenol 2-metil-2-propanollal végzett alkilezésénél két katalizátoron a para-szubsztituált izomer nagy szelektivitással képződött a megfelelő orto-izomer izomerizációja révén.

ii) Három aromás keton acetilezési reakciójában jelentős eltéréseket találtunk a molekulaméret és a reaktivitás között. Kompetitív reakciókban ugyanakkor a nagyobb méretű molekula átalakulása jelentősen lassult, sőt egyes esetekben teljesen le is állt.

iii) Molekulamodellézési számítások valóban igazolták, hogy a katalizátor pórusaiban jelentős szterikus gátlás léphet fel és ez, valamint diffúziógátlás és a katalizátorok öregedése együttesen eredményezi az aktivitások és szelektívitasok jelentős változását.

Kapcsolódó publikációk: 9, 25, 27, 30 sz. közlemény. Az eredményekből egy PhD értekezés is született (24. sz. közl.), valamint ezek a tématerületre vonatkozó összefoglaló közleményben is megjelentek (26. sz. közl.).

A: 2. Heteropolisavak/SiO₂ és Nafion/SiO₂ mechanokémiai szintézissel történő előállítás, jellemzése és katalitikus vizsgálata

A nemzetközi kooperációban rendelkezésünkre álló mechanokémiai szintézissel készült SiO₂-hordozós heteropolisav (dodekafoszfovolfrámsav - HPW) és Nafion mintákat műszeres módszerekkel jellemeztük (BET felületmérés, XRD, SEM, DSC, DRIFT, Raman) és több kémiai átalakulásban teszteltük (Friedel-Crafts-alkilezés és -acilezés, 2-fenilpropén dimerizáció). Megállapítottuk, hogy a szintézis körülményei, nevezetesen az alkalmazott nagy hatékonyságú golyósmalom anyaga (vagyis az őrlés intenzitása) és időtartama, az alkalmazott hordozó minősége, és az aktív anyag mennyisége jelentősen befolyásolják a kapott katalizátorok jellemzőit, így katalitikus aktivitásukat is. A fontosabb megállapítások az alábbiak.

i) Az őrléssel készült HPW/SiO₂ minták aktivitása összemérhető az impregnálással nyert mintákéival, azonban előbbiek sokkal ellenállóbbak a poláris oldószereknek, és újrafelhasználás esetén sokkal tartósabb aktivitást mutatnak.

ii) A Nafion-H/SiO₂ katalizátorok magas aktivitással rendelkeznek, és a legjobb katalizátorok felülmúlják a kereskedelmi forgalomban kapható, szol-gél módszerrel készült SAC-13 minta aktivitását is. Különösen kiemelkedő szelektivitást tapasztaltunk a 2-fenilpropén dimerizációjában az indánszármazék szelektív képződésében.

iii) A mechanokémiai szintézis alkalmazása az optimális őrlési idő megválasztása szempontjából a katalizátorok előállításánál nagy körültekintést igényel, ugyanis a részecskék koaleszcenciája és az ezzel párhuzamos felületcsökkenés gátolja az aktív helyek hozzáférhetőségét.

A katalizátorokat a következő kémiai átalakulásban teszteltük: Friedel-Crafts-alkilezés és -acilezés, 2-fenilpropén dimerizáció.

i) Az őrléssel készült HPW/SiO₂ minták aktivitása összemérhető az impregnálással nyert mintákéival, azonban előbbiek sokkal ellenállóbbak a poláris oldószereknek, és újrafelhasználás esetén sokkal tartósabb aktivitást mutatnak.

ii) A Nafion-H/SiO₂ katalizátorok magas aktivitással rendelkeznek, és a legjobb katalizátorok felülmúlják a kereskedelmi forgalomban kapható, szol-gél módszerrel készült SAC-13 minta aktivitását is. Különösen kiemelkedő szelektivitást tapasztaltunk a 2-fenilpropén dimerizációjában az indánszármazék szelektív képződésében.

iii) A mechanokémiai szintézis alkalmazása az optimális őrlési idő megválasztása szempontjából a katalizátorok előállításánál nagy körültekintést igényel, ugyanis a részecskék koaleszcenciája és az ezzel párhuzamos felületcsökkenés gátolja az aktív helyek hozzáférhetőségét.

Kapcsolódó publikációk: 4, 5, 18 sz. közlemény.

B: Pd-tartalmú katalizátorok előállítása, jellemzése és alkalmazása

Egy, a 90-es évek elején leírt eljárás (fémionok redukciója felületen immobilizált szililhidrid funkcióval) módosításával olyan Pd/SiO₂-katalizátorokat készítettünk, amelyeknek felületét szerves funkciós csoportokkal (metil, fenil) is módosítottuk. E katalizátorok aktívak jódbenzol és aktivált aromás brómvegyületek többféle alkénnel végzett Heck-reakciójában, és nagy szelektivitással adják a megfelelő E-alkéneket. Különleges érdekességük, hogy a szerves funkciós csoporttal nem módosított katalizátorhoz képest az egy metil- vagy fenilcsoporttal módosítottak jelentősen nagyobb aktivitást mutatnak, míg a két módosító csoport jelentősen csökkenti az aktivitást. A gyakorlati alkalmazás szempontjából fontos megfigyelés, hogy az egyéb heterogén Pd-katalizátorokkal végzett Heck-reakciókban megfigyelt jelentős mértékű fémkioldódással szemben mi csak igen kis mértékű (1–2 ppm) Pd-kioldódást figyeltünk meg. Megállapítottuk továbbá, hogy az általunk alkalmazott körülmények között az oldatba került Pd nem aktív a reakcióban. Újabb megfigyelésünk, hogy két katalizátorunk (impregnálással, ill. borohidrides redukcióval nyert Pd-MCM-41 minták) újrafelhasználás során messze felülmúlja az irodalomban legjobbnak tartott 5 %

Pd/C-katalizátort (utóbbi 4–5 ismétlésben tartja eredeti aktivitását, míg a mi katalizátoraink 10–12 újraterhelés után is kielégítő aktivitásúak).

E tapasztalatok alapján egyéb eljárások alkalmazásával újabb katalizátorokat készítettünk.

i) Egy, az irodalomban ismert módszer módosításával három, eltérő Pd-tartalmú Pd-MCM-41 katalizátort állítottunk elő. Ezek mindegyike nagy aktivitású a Heck-reakcióban, azonban két szempontból mutatnak különösen kiemelkedő tulajdonságot: aktívak nem aktivált aromás brómvegyületek átalakulásában is, és az 5,85 % Pd-MCM-41 minta rendkívül stabil, tartós aktivitással rendelkezik az újraterhelés során: 20 alkalommal újrahasználva sem mutat aktivitás csökkenést. Hasonló adat az irodalomban nem található.

ii) A korábbi Pd-SiO₂Ph minta, valamint egy új, NaBH₄-del redukált, MCM-41-hordozós katalizátor, megfelelő bázis alkalmazásával kiemelkedő aktivitású a Suzuki-kapcsolásban.

iii) Vizsgálataink során olyan új katalizátorokat fejlesztettünk ki, amelyek nem csak aromás jód- és aktivált brómvegyületek, hanem a kis reaktivitású (és jóval olcsóbb) klórszármazékok kapcsolási reakciójában is aktívan mutatkoztak. A katalizátorokat montmorillonit ioncseréjével vagy interkalációval állítottuk elő. E katalizátorok kiemelkedő aktivitását mutattak - az irodalomban szokásos 0,1 mol%-kal szemben 0,001 mol% alkalmazása esetén is megfelelő sebességgel hajthatók végre a reakciók. A TON és TOF értékek megközelítik a homogén katalizátorokkal elérhetőket.

Kapcsolódó publikációk: 2, 3, 8, 12-16, 22, 23 sz. közlemény.

iv) A katalizátorokat a tervekben nem szereplő - de nagy gyakorlati jelentőségű - szelektív acetilén-hidrogénezési folyamatokban is vizsgáljuk, ahol hasonló hasonló jó megfigyeléseket tettünk:

i) minden katalizátorminta nagy aktivitást és szelektivitást mutatott a félhidrogénezésben,

ii) a szelektivitás független volt a részecskemérettől,

iii) az 1,39 % Pd-MCM-41 katalizátor kiemelkedően nagy kemo- és szteroselektivitású az oct-4-in hidrogénezésében.

Hasonló vizsgálatokat végeztünk két, in situ eljárással készült Pd-tartalmú MCM-41 katalizátorral is, amelyeknél a Pd-részecskéket vagy az MCM-41 váz kialakítása előtt vagy után hoztuk létre (Pd-A, ill. Pd-B).

i) A Pd-bevitel nem befolyásolta az MCM-41 szerkezetét, viszont a Pd-részecskék helye és részecskeméret eloszlása jelentősen különbözött: a Pd-A minta esetén a részecskék a felületen találhatóak, míg a Pd-B mintánál a részecskék beépültek a vázba, továbbá a Pd-A mintánál sokkal szűkebb részecskeméret eloszlást találtunk.

ii) A Pd-A minta sokkal nagyobb aktivitást mutatott acetilének félhidrogénezésében, a Pd-B mintánál viszont a csatornában elhelyezkedő Pd-részecskék hozzáférése jelentősen gátolt. Ugyanakkor a szelektivitásokban nem figyelhetők meg lényeges különbségek.

Kapcsolódó publikációk: 14, 16, 17, 19, 20, 21, 28 sz. közlemény.

C: Savamidok alkoximetilezésének homogén elektrofil katalizátorokkal kiváltható vizsgálata; Friedel-Crafts-reakciók új reagensekkel és katalizátorokkal

1. Új eljárást dolgoztunk ki savamidok *N*-alkoximetilezésére. Az egy lépéses szintézissel különböző *N*-alkil-, *N*-cikloalkil- és *N*-aril-acetamidok és -klóracetamidok formákkal végzett reakciójában 21 *N*-alkoximetilezett származékot állítottunk elő (ezek többsége új vegyület). A formálok közül leghatékonyabbnak a diizopropoximetán és a dibutoxiropán bizonyult (55-85 %-os hozamok). Elsősorban homogén katalizátorok (Brønsted-savak) alkalmazási lehetőségét tanulmányoztuk, ugyanakkor összehasonlító vizsgálatokkal úgy találtuk, hogy a kereskedelmi forgalomban lévő SAC-13 szilárd katalizátor is hasonló hatékonyságú, mint az általunk legjobbnak talált *p*-toluolszulfonsav vagy metánszulfonsav.

2. Átfogó vizsgálatokat végeztünk különböző gyűrűs éterek benzol Friedel-Crafts-reakciójában alkilezőszerként történő felhasználási lehetőségére vonatkozóan. Katalizátorként a korábbi vizsgálatainkban már alkalmasnak talált trifluormetánszulfonsav szupersavat alkalmaztuk. Megállapítottuk, hogy a nagy reaktivitású oxiránok Friedel-Crafts-típusú mono- és dialkilezés eredményeként fenilsubstitált származékokat adnak. Az oxetánok és oxolánok ezzel szemben

ciklalkilezés eredményeként biciklusos vegyületekké alakulnak. Az utóbbi reakciókban a reakciókörülmények alkalmas változtatásával háromgyűrűs vegyületek főtermékként történő szintézisére is lehetőség nyílik. A módszer többféle aromás vegyületre történő kiterjesztésével alkalmassá tehető szubsztituált többgyűrűs aromás vegyületek előállítására.

3. Eljárásokat dolgoztunk ki a kereskedelmi forgalomban lévő SAC-13 szilárd katalizátor (szol-gél módszerrel készült Nafion-H/SiO₂) több célú, szintetikus szerves kémiai alkalmazására vonatkozóan.

i) Különböző, oxigéntartalmú funkciós csoportok védési reakciója, nevezetesen alkoholok tetrahidropiránil-étereinek képzése és a védőcsoport eltávolítása, karbonilvegyületek gyűrűs acetálként történő védelme, aldehidek átalakítása 1,1-diacetátokká. A katalizátor minden folyamatban nagy hatékonysággal működik és többször újrafelhasználható.

ii) Úgy találtuk, hogy a SAC-13 kiemelkedő tulajdonságokat mutat vegyes acetálok előállításában is: a folyamat csaknem pillanatszerűen megy végbe és a katalizátor egyszerű regenerálás után többször is felhasználható.

Kapcsolódó publikációk: 1, 6, 7, 11 sz. közlemény. Az eredményekből egy PhD értekezés is született (10. sz. közl.), illetve a SAC-13-ra vonatkozó megfigyeléseink egy, az Nafion-H-alapú nanokompozitok katalitikus alkalmazását összefoglaló közleményben megjelés alatt vannak (29. sz. közl.).