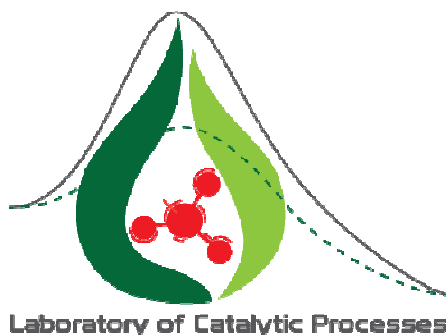




KÖRNYEZETBARÁT ÉS KATALITIKUS FOLYAMATOK LABORATÓRIUMI GYAKORLAT

**Vegyipari alapanyagok előállítása homogén
katalitikus és katalitikus transzfer-hidrogénezési
reakcióval**



BME, VBK

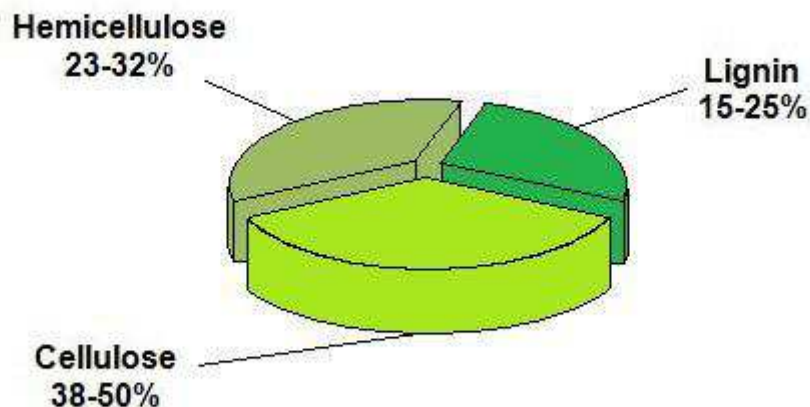
Budapest

2016

Bevezető

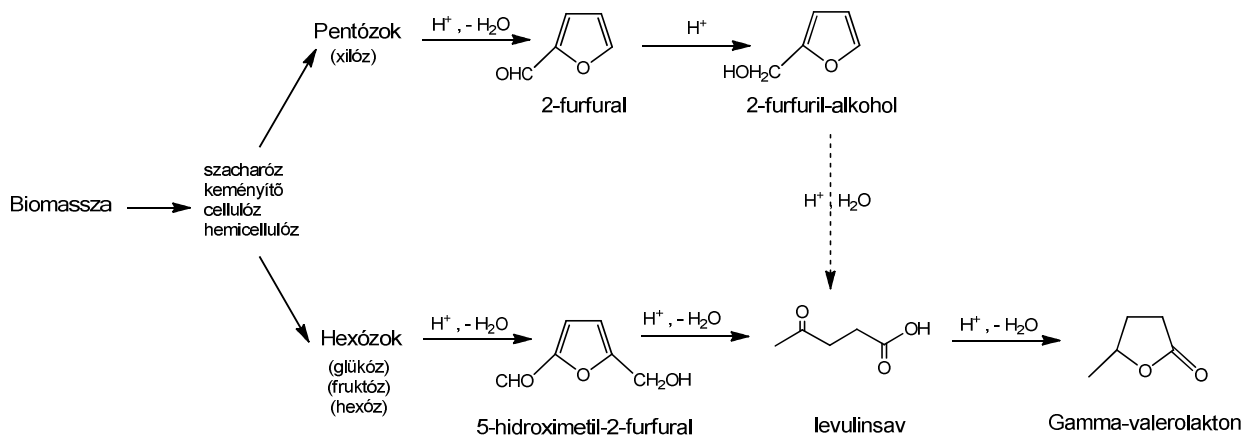
Mindennapjaink pazarló és környezetszennyező életvitelét a vegyipar teljes mértékben, esetenként túlzottan kiszolgálja. A kémia egyik alapvető célkitűzése olyan technológiák megteremtése, melyek hosszú távon a lehető leggazdaságosabb keretek között mennek végbe, ezzel csökkentve közvetlen és közvetett környezetkárosító hatásukat. Ígéretes anyag a gamma-valerolakton (GVL), mivel természetes eredetű biomasszából – nem ehető szénhidrátokból – könnyen előállítható anélkül, hogy etikátlanul élelemként hasznosítható nyersanyagokból állítanak elő vegyipari alapanyagokat. Előnyös fizikai és kémiai tulajdonsága miatt, mint fenntartható folyadék, szerves platform molekulaként, **oldószerként**, oktánszám növelőként és üzemanyagként egyaránt alkalmazható.

Jelenleg megújuló energiaforrásokként elsősorban a nap-, szél, víz- és geotermikus energiát hasznosítják. Külön figyelmet kell azonban szentelni a biomassza alapú energiatermelésre,ⁱ mivel megújuló nyersanyag-források lehetnek a szénhidrátok is, melyek a Földön legnagyobb mennyiségben előforduló – szén-dioxidból és vízből napenergia segítségével újraképződő – szerves vegyületek.ⁱⁱ A Földön évente mintegy 170 milliárd tonna biomassza termelődik, aminek 75%-a szénhidrát, az emberiség ennek a jelentős mennyiségnek mégis csak 3-4%-át hasznosítja.ⁱⁱⁱ A biomassza összetétele erősen függ a forrástól. Általában 38-50%-a cellulóz, 23-32%-a hemicellulóz és 15-25%-a lignin (1. ábra). A cellulóz egy nem elágazó láncú, vízben nem oldódó poliszacharid, amely több száz, vagy inkább több tízezer glükóz egységből is állhat. A cellulóz a természetben előforduló leggyakoribb biopolimer, amelynek termelődése becslések szerint mintegy 2×10^9 tonna évente. A hemicellulóz egy amorf struktúrájú polimer, alacsonyabb molekulásúlyú, mint a cellulóz, monomerjei hexózok (glükóz, mannóz és galaktóz) és pentózok (főleg arabinóz és xilóz). A harmadik összetevő a lignin, amely egy erősen térhálós polimer, három féle fenilpropén egységből épül fel, és egyfajta ragasztóként funkcionál, összekapcsolva a cellulóz és a hemicellulóz szálakat.



1. ábra A növényi eredetű biomassza átlagos összetétele

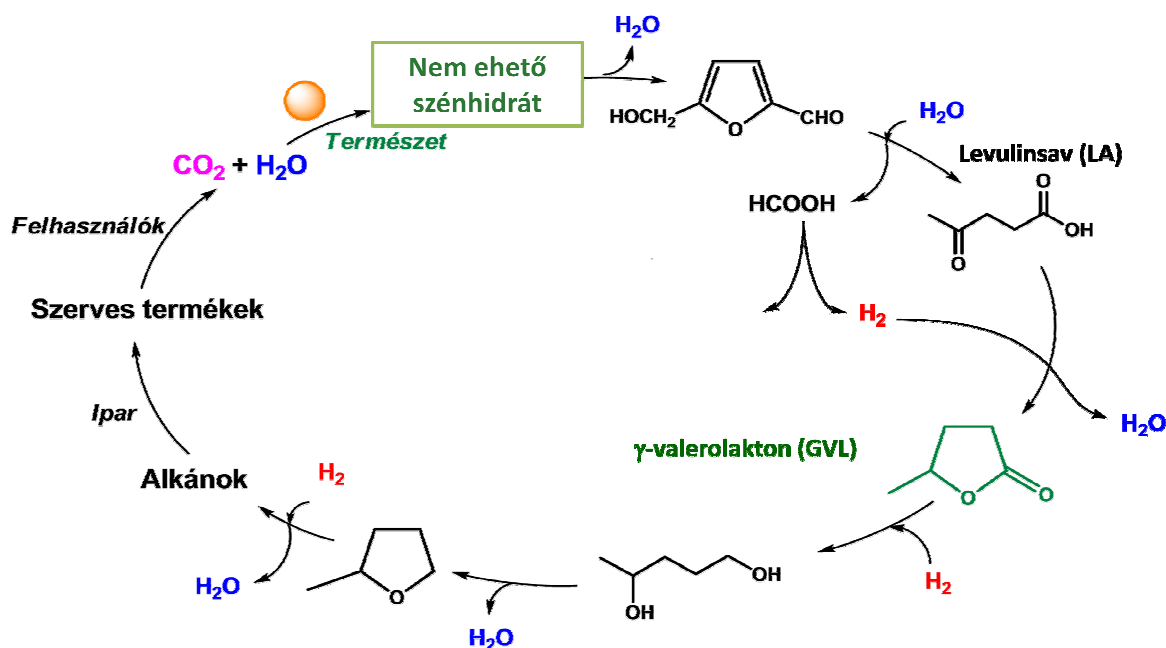
A leggyakoribb szénhidrátok az öt- és hat szénatomos pentózok és hexózok. Napjainkban a legkeresettebb és legtöbbet – kukoricából, rizsből vagy burgonyából kinyert keményítőtől – előállított monoszacharid a glükóz, aminek mértéke évente megközelíti az 5 millió tonnát is.^{iv} A szénhidrátok sokfélesége azonban ennél jóval több lehetőséget tartogat számunkra (2. ábra).



2. ábra Szénhidrátok ipari átalakítása

A biomassza széntartalmú vegyületekké történő átalakítása így egyre erőteljesebb szerepet kap. Horváth István és munkatársai mutatták be először, hogy a szénhidrátok hidrogénezéssel kombinált dehidratációja során különböző oxigén-tartalmú vegyületek,

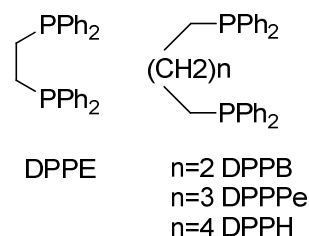
furfuril-alkohol, levulinsav (LA), gamma-valerolakton^v (GVL), 2-metil-tetrahydrofuran (2-Me-THF) és további hidrogénezési folyamatokon keresztül akár alkánok is előállíthatók (3. ábra)^{vi}. Ez a javasolt körfolyamat magában hordozza a fenntarthatóságot (ciklikusságában), mentes az etikai kérdésektől (mivel nem ehető szénhidrátokból indul ki), sokrétű alkalmazhatóságát pedig termékeinek varianciája bizonyítja.



3. ábra Szénhidrátokból előállítható alapanyagok és felhasználásuk

A laboratóriumi gyakorlat középpontjában a GVL, mint potenciális vegyipari alapanyag oldószerként történő alkalmazása áll, transzfer-hidrogénezési reakciókban, továbbá, a hemicellulózból előállított 2-furfural redukálása furfuril alkohollá, amely egy fontos intermedier a GVL előállítása során. Mivel a legtöbb kémiai reakció katalizátor jelenlétében megy végbe, a katalizátor helyes megválasztása, valamint elválasztása és visszanyerése a reakcióelegyből sarkalatos pontja minden katalitikus eljárásnak. A homogén katalízissal keletkezett termék és az azonos fázisban keletkező katalizátor egymástól való elválasztása többféle módon elvégezhető. Az egyik lehetőség a reakcióközeg polaritásának megváltoztatása. Erre példa lehet a levulinsav vízoldható ruténium-katalizátor jelenlétében történő átalakítása γ -valerolaktonná. A víz eltávolításakor kicsapódott katalizátor szűrővel eltávolítható, s újraoldva felhasználható újabb γ -valerolakton molekulák előállítására. Másik lehetőségként felmerülhet a molekulák méretbeli különbségén alapuló membrán szeparációs eljárás.

Az irodalomban ismert a 2-furfural homogén katalitikus redukciója furfural-alkohollá oldószer alkalmazása mellett, viszont $\text{Ru}(\text{acac})_3/\text{BDPP}$ katalizátorrendszert alkalmazva még nem végezték el a redukciót. Tukacs és munkatársai bizonyították, hogy például a szulfonált foszfin ligandumokkal módosított Ru-alapú katalizátorrendszert alkalmazva oldószer nélkül teljes, szelektív konverziót lehet produkálni. Ugyanakkor ezen rendszerek aktivitása tovább növelhető kétfogú foszfin ligandumok ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ahol $n=1-3$) használatával (4. ábra).^{vii,viii} Ezen katalizátorok karakterisztikáját alapvetően az aktivizált katalizátorban kialakuló kelátgyűrű nagysága határozza meg, amely a ligandumban található metilén csoportok számával módosítható, ugyanakkor túl sok metilén csoport esetén a ligandum egyfogúként viselkedik, így megfelelő számú metilén csoporttal érhető el az optimum. Az oldószermentesség mellett további előnye ennek a módszernek a katalizátor jó oldhatósága, stabilitása (nem hajlamos oxid képződésre) illetve reakció közben sem bomlik.

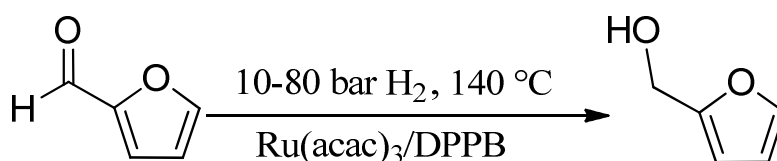


4. ábra Kétfogú foszfin ligandumok

Gyakorlat célja

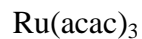
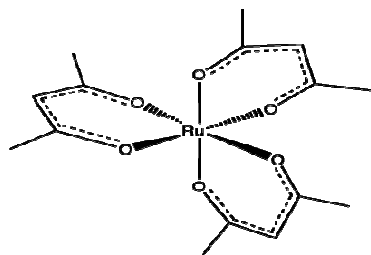
Vegyipari alapanyagok előállítása (1-fenil-etanol, i-propil-alkohol, gamma-valerolakton, fahéj-alkohol, furfural-alkohol, *stb.*) homogén katalitikus és katalitikus transzfer-hidrogénezési reakcióval. A reakciók során Ru alapú katalizátorrendszert, míg oldószerként - a katalitikus transzfer-hidrogénezési reakciók esetében (amennyiben szükséges) - a természetes eredetű biomasszából is kinyerhető - gamma-valerolakton-t (fenntartható folyadékot) alkalmazunk.

Reakcióegyenlet



5. ábra 2-furfural homogén katalitikus redukciója

Alkalmazott Ru alapú katalizátor



Ruthenium(III) acetylacetonate

Alkalmazott zöld kémiai alapelvek

Megújuló nyersanyagok használata

Katalizátor alkalmazása

Kevésbé veszélyes szintézisek fejlesztése

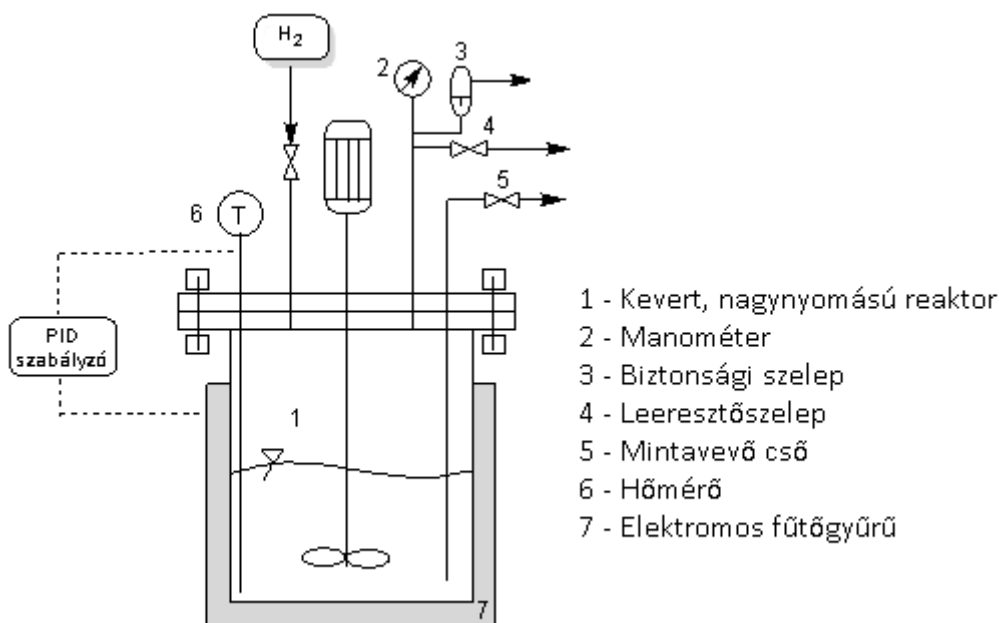
Biztonságosabb termékek tervezése

Szükséges vegyszerek

Név	Képlet	M (g mol ⁻¹)
2-furfural	C ₅ H ₄ O ₂	96.1
1,4-bis(difenil- foszfino)bután DPPB	C ₂₈ H ₂₈ P ₂	426.5
Ruténium(III)- acetilacetonát Ru(acac)₃	(C ₅ H ₇ O ₂) ₃ Ru	398.4

Eszközök

Mérőhenger (30 mL), 120 mL Hastelloy-C Parr reactor (6. ábra), a pontos beméréshez analitikai mérleg, mintatartók (2 - 4 mL).



6. ábra Nagynyomású reaktorrendszer

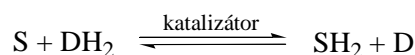
Gyakorlati munka

1. Kísérletünk során töltünk a Hastelloy-C Parr reaktorba 30 ml 2-furfuralt, majd adjunk hozzá 0,038 g $\text{Ru}(\text{acac})_3$ illetve 0,416 g DPPB-t.
2. Helyezzük fel a reaktorra az összetartó billincseket, csatlakoztassuk a H_2 palackhoz, ezt követően először többször átöblítjük a reaktort, majd beállítjuk a kívánt nyomást (10 – 100 bar).
3. A fűtőblokk felszerelését követően, a kezelőfelületen beállítjuk a megfelelő hőmérsékletet (80-160 °C) és a kevertetési sebességet (500 – 600 rpm).
4. A reakció ideje (2h) alatt a nyomáscsökkenést korrigálni kell.
5. A kívánt reakcióidő letelte után az egyfázisú elegyből közvetlenül készített mintát gázkromatográfiás módszerrel elemezzük és meghatározzuk a konverziót. Az elemzés során 10 μL reakcióelegyhez 10 μL toluolt (belső standard) adunk, oldószerként pedig 1 mL diklór-metánt használunk. Továbbá, a reakció végtermékének ^1H - és ^{13}C -NMR spektroszkópiás analízise, a spektrumok kiértékelése!

A minta tisztaságának meghatározása toluol belső standarddal történik.

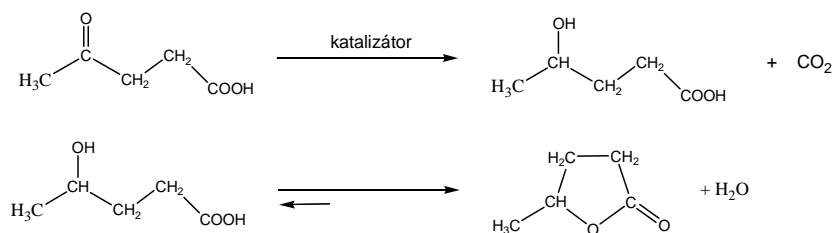
Transzfer-hidrogénezés

A transzfer-hidrogénezés egy olyan alternatív eljárás, ahol a hidrogénezés nem gáz halmazállapotú hidrogéndonorral valósul meg, ezért ezek a reakciók kevésbé erélyes körülmények között, légköri nyomáson játszódhatnak le. További előnyei közé sorolható még, hogy a hidrogénforrás a legtöbb esetben olcsóbb, mint a molekuláris hidrogén, az átalakítás pedig „zöldebb”. Mivel az alternatív hidrogéndonor molekulák általában jobban oldódnak a szubsztrátokban, a reakcióidők rövidülnek. Leggyakrabban egy- vagy kétértékű alkoholokat, hangyasavat, formiátokat, esetleg ciklikus étereket, aminokat, aldehideket illetve vizet használnak hidrogénforrásként.^{ix} A transzfer-hidrogénezés általános egyenletét a 7. ábra mutatja, ahol az *S* a redukálni kívánt szubsztrátot, a *DH₂* az alternatív hidrogéndonor molekulát jelzi.



7. ábra A transzfer hidrogénezés általános egyenlete

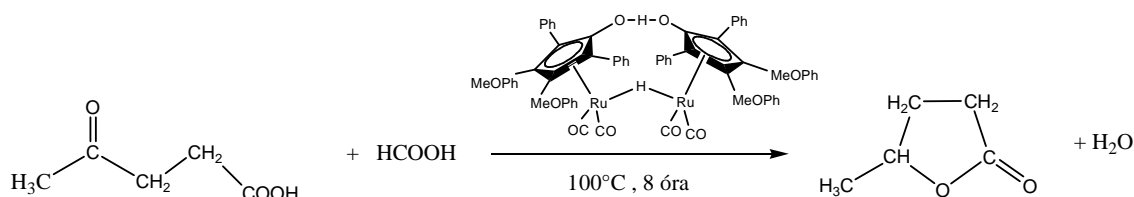
A levulinsav GVL-lé való katalitikus transzfer-hidrogénezésére korábban még nem volt példa az irodalomban. Fábos Viktória 2009-ben írt doktori disszertációjában közölte, hogy hidrogéndonorként hangyasavat (HCOOH) használva, ruténium-alapú katalizátortorral társítva a reakció sikeresen megvalósítható.^x A levulinsav előállításában közben társterméként keletkező hangyasav transzfer-hidrogénezésnél képes a levulinsav redukálására. A folyamat során szén-dioxid (CO₂) és 4-hidroxi-valeriánsav (4-HVA) keletkezik, amelynek vízvesztéssel járó gyors gyűrűzáródása adja a végső terméket, a gamma-valerolaktont (8. ábra).



8. ábra A levulinsav transzfer hidrogénezése hangyasav és katalizátor jelenlétében

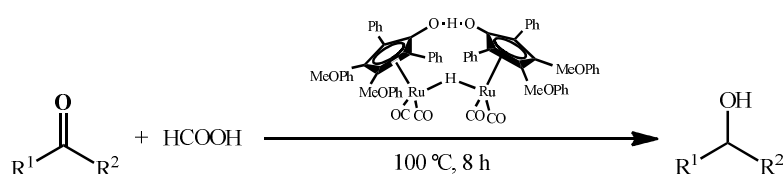
Shvo, majd később Casey által transzfer-hidrogénezéshez javasolt diruténium-komplexszel – {[2,5-Ph₂-3,4-(p-MePh)₂(η⁵-C₄CO)]₂H}Ru₂(CO)₄(μ-H) – közel 100%-os hozamot értek el, és a módszer szabadalmaztatva lett.^{xi} A reakció nagyon jó szelektivitással futott, nem jelentek meg a túlhidrogénezésből adódó melléktermékek. A legmagasabb

konverziókat 2-szeres hangyasav/levulinsav és 1200- illetve 2400-szoros levulinsav/katalizátor mól-aránnyal érték el – mindkét esetben 99,9% feletti GVL hozammal, 100 °C-on 8 órás reakcióidő alatt (9. ábra).



9. ábra A levulinsav transzfer-hidrogénezése Shvo-katalizátorral

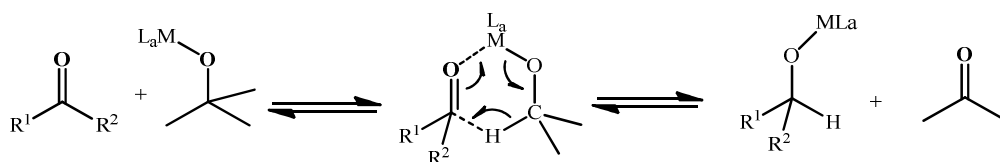
Általános reakcióegyenlet



10. ábra Általános reakcióegyenlet

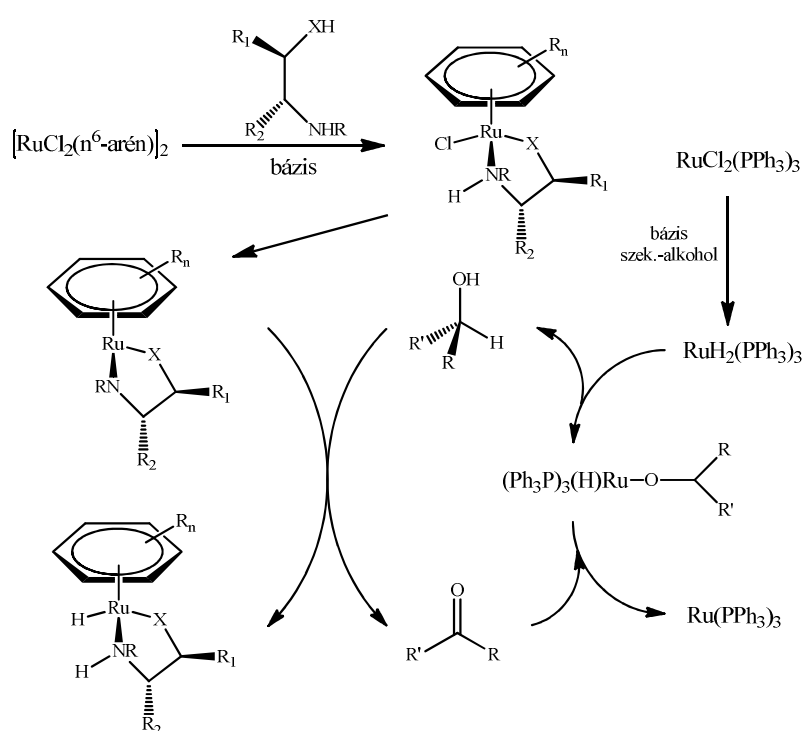
Reakció mechanizmus

A transzfer-hidrogénezés mechanizmusára vonatkozóan számos kutatást végeztek. Kiderült, hogy a donor molekuláról történő hidrogén transzfer kétféle módon mehet végbe: a fém által kiváltott szimultán transzfer folyamat (*direkt H-transzfer mechanizmus*), illetve többlépéses fém-hidrid kialakulásával járó hidrogén transzferrel (*hidrid utas mechanizmus*). A *direkt H-transzfer mechanizmus*ban a katalízis során kialakul egy olyan intermedier, amelyben mind a donor, mind pedig az akceptor molekula kötődik a fémhez, így térben közel kerülnek egymáshoz (11. ábra). A fémen való kötődés során a szubsztrát a hidrid nukleofil támadása folytán aktiválódik. A fém biztosítja a reaktánsok megfelelő elhelyezkedését ahhoz, hogy a hidrid hidrogén áthelyeződése megvalósulhasson. Ez a mechanizmus hasonló a MPV redukcióra javasolt mechanizmushoz, és bár főként a nem átmeneti fémek csoportjára tipikus, nem csak azokra korlátozódik.



11. ábra A direkt H-transzfer mechanizmus

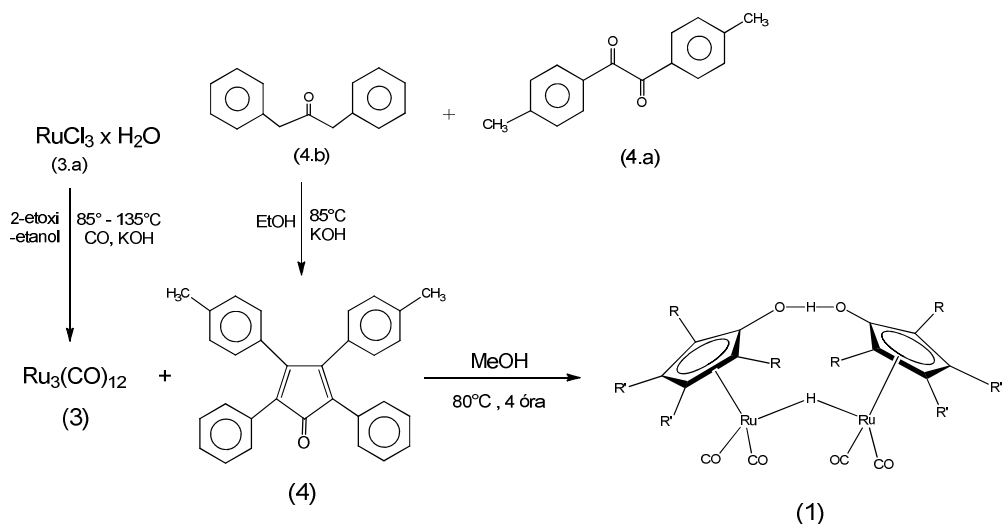
A *hidrid utas mechanizmus* magába foglal egy olyan intermediert, melyben a fém a donor molekulával kölcsönhatásba lépve kialakít egy diszkrét fém-hidridet, melyet aztán a hidrid áthelyeződése követ a szubsztrátra. Tehát a donor és az akceptor külön lépnek kölcsönhatásba a fémmel a reakció különböző szakaszában. Az átmenetifém katalízis elsősorban így történik meg. Attól függően, hogy milyen ligandum koordinálódik a fémhez, mono- illetve dihidrid fém-komplexek keletkezhetnek. A szubsztrát kötődhet közvetlenül a fémhez, vagyis a fém koordinációs szféráján belül kerül (*inner sphere mechanism*), vagy csak a funkció csoportoknak köszönhető hidrogén-kötések és dipól kölcsönhatások révén áll kapcsolatban a fémmel (*outer sphere mechanism*) (12. ábra).



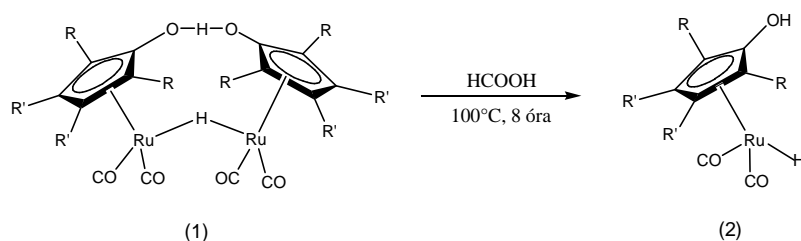
12. ábra A hidrid utas mechanizmus két fajtája

Alkalmazott Ru alapú katalizátor (Shvo-katalizátor)

A katalizátor előállítása három lépcsős folyamat (13. ábra). Először a katalizátor ciklopentadienil gyűrűjét szolgáltató 2,5-difenil-3,4-bisz(4'-metil-fenil)ciklopentadienont (4) és a ruténium-tartalmú triruténium-dodekakarbonil (3) reagenseket kell előállítani. A különböző típusú Shvo-katalizátorok fizikai és fizikai-kémiai tulajdonságai legkönnyebben a (4)-es ligandum fenilgyűrűin található szubsztituensek megfelelő finomhangolásával alakíthatók.



13. ábra Shvo-katalizátor előállítás



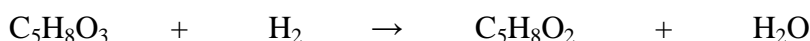
14. ábra A Shvo-katalizátor prekursor (1) és aktív formája (2)

A Shvo-katalizátor prekursor (14. ábra) egy hidrid-híddal összekötött szimmetrikus ruténium-komplex $\{[2,3,4,5\text{-Ph}_4(\eta^5\text{-C}_4\text{CO})]_2\text{H}\} \text{Ru}_2(\text{CO})_4 (\mu\text{-H})$, melyet eredetileg aldehidek, ketonok, alkének és alkinek redukciójára alkalmaztak. Shvo és munkatársai kutatásaik során megmutatták, hogy a $\{[2,3,4,5\text{-Ph}_4(\eta^5\text{-C}_4\text{CO})]_2\text{H}\} \text{Ru}_2(\text{CO})_4 (\mu\text{-H})$ diruténium-komplex, és különböző fenil-szubsztituált származékai hidrogén illetve hangyasav jelenlétében alkalmasak alifás-, ciklikus- illetve aromás ketonok és aldehidek redukciójára, melynek során alkohol keletkezik. Míg ketonok hidrogénezésére jó szelektivitással végezték a redukciót, aldehidek esetében aldol kondenzációs termékeket is kaptak. Kísérleteikből egyértelműen látszik, hogy a hangyasav feleslege gyorsítja ugyan a reakciót, ezzel együtt azonban a formiát észterek képződését is elősegíti. Ennek kiküszöbölésére nátrium-formiátot és kis mennyiségű vizet adtak a reakcióelegyhez. Telítetlen aldehidek és ketonok redukciója során megfigyelték, hogy ha nem konjugált kettőskötéseket tartalmazó vegyületet redukálnak, akkor a hidrogénezés szelektív a karbonil-csoportra, vagyis alkoholok képződnek, míg konjugált kettőskötéseket tartalmazó molekulák esetében inkább a kettőskötés redukálódik. Kutatásaik során azt is tapasztalták, hogy ha a reakciót oldószerben hajtják végre, annak hatása van a reakció

sebességére. A redukció mechanizmusát is vizsgálták, melynek során megállapították, hogy a reakcióban résztvevő aktív intermedier a diruténium-komplexből képződik és tartalmaz egy aránylag savas hidroxil-csoportot a ciklopentadienil gyűrűn, valamint egy a ruténiumhoz közvetlenül kapcsolódó hidridet.

Reakció elemzése

Atomhatékonyság (pld. a levulinsav transzfer-hidrogénezése)



$$M = 116.11 \quad M = 2 \quad M = 100.16 \quad M = 18$$

$$H_{\text{atom}} = 100 * M_{\text{céltermék}} / M_{\text{kiindulási anyagok}} = 100 * (100.16 / (116.11 + 2)) = 84,8 \%$$

Szükséges vegyszerek

Név	Képlet	M (g mol ⁻¹)
levulinsav	C ₅ H ₈ O ₃	116.12
aceton	C ₃ H ₆ O	58.08
acetofenon	C ₈ H ₈ O	120.15
fahéjaldehid	C ₉ H ₈ O	132.16

Eszközök

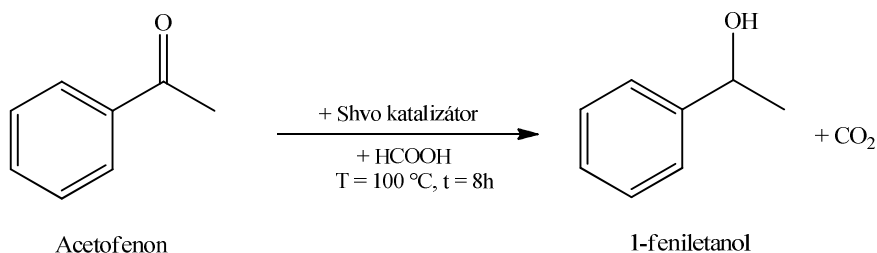
Mérőhenger (10 mL), 8 mL üvegreaktor, keverőbaba, a pontos beméréshez analitikai mérleg, mintatartók (2, 4 mL)

Munkavédelem

A reakciók ideje alatt a védőszemüveg, köpeny használata kötelező. A nagynyomású reakciók ideje alatt a védőszemüveg, köpeny használata kötelező. A reaktor magas hőmérséklete miatt óvatosan dolgozzunk vele.

Gyakorlati munka

6. Kísérleteinkben szubsztrátként acetofenont (modell vegyület), levulinsavat, acetont és fahéjaldehydet, *stb.* használunk. Az acetofenon kétféle funkciós csoportot tartalmaz (karbonil- és fenilcsoportot), ezáltal a telítés során alkalmazott katalizátor szelektivitásának nyomon követésére is alkalmas, habár a fenilcsoport elektronszívó hatása miatt várhatóan a karbonilcsoport redukciója megy végbe nagyobb hatékonysággal.



15. ábra Az acetofenon transzfer-hidrogénezése Shvo-katalizátorral

Az acetofenon hidrogénezett termékei közül az 1-feniletanol a parfümiparban és élelmiszeradalékként széles körben használatos, a gyógyszeriparban a *p*-izobutil acetofenonból szintetizált (*p*-izobutil fenil)alkohol az Ibuprofen (nem szteroid típusú gyulladáscsökkentő gyógyszerek hatóanyaga) előállításához elengedhetetlen.

7. Kísérleteink során a csavaros kupakkal és mágneses keverőtesttel ellátott kémcsőbe (Hach cső) 0,5 mL GVL-t (5.22 mmol), 0,002 mmol katalizátort (0.0021 g), 5.22 mmol hidrogéndonort (0.2 mL) és 2.61 mmol szubsztrátot (0.3 mL) mérünk be, majd a kupakot lazán felcsavarva (annak érdekében, hogy a keletkező CO_2 távozni tudjon) a kémcsövet 95°C -ra előmelegítet olajfürdőbe helyezük és 375 rpm fordulatszámon kevertetjük. A reakció során, főként az első egy-két órában, erős gázfejlődést tapasztaltunk, mely a reakció előrehaladtával gyengül, 4 óra után pedig már alig látható. A reakció idő 2h.
8. A kívánt reakcióidő letelte után az egyfázisú elegyből közvetlenül készített mintát gázkromatográfiás módszerrel elemezzük és meghatározzuk a konverziót.

A gázkromatográfia alapjait lásd külön dokumentumban.

A minta tisztaságának meghatározása toluol belső standarddal történik.

Beadandó

- A kísérleti munka rövid összefoglalása
- Reakcióegyenletek felírása
- A különböző hidrogénezési reakcióval előállított termékek konverziójának, szelektivitásának meghatározása, számolása
- Kromatogramok és spektrumok csatolása

Ellenőrző kérdések (példa)

Írja fel a GVL előállítás reakcióegyenletét!

Mit nevezünk atomhatékonyságnak és milyen a vizsgált reakció atomhatékonysága?

Milyen munkavédelmi óvintézkedéseket kell tenni a gyakorlat alatt?

Milyen fématomot tartalmaz a gyakorlaton alkalmazott katalizátor?

Rajzolja fel a Shvo-katalizátor prekuzort és aktív formáját!

Irodalom

ⁱ Tuck, C. O.; Pérez, E.; Horváth, I. T.; Sheldon R. A.; Poliakoff, M., *Science*, **2012**, 695.

ⁱⁱ Fábos V., *PhD értekezés*, ELTE, Budapest, **2009**, 4-84.

ⁱⁱⁱ Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A., *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2411.

^{iv} Lichtenthaler, F. W., *Acc.Chem. Res.*, **2002**, 35, 728.

^v I. T. Horváth, *10th Annual Green Chemistry & Engineering Conference*, Washington, DC, July 26–30, **2006**, abstract number 27.

^{vi} Mehdi, H.; Tuba, R.; Mika, L. T.; Bodor, A.; Torkos, K.; Horváth, I. T., „*Renewable Resources and Renewable Energy*, Taylor and Francis, **2006**, Boca Raton, **2007**, 55.

^{vii} O. Kröcher; R.A. Köppel and A. Baiker; *Chem. Commun.* **1997**, 453

^{viii} J. M. Tukacs; M. Novák; G. Dibó; L. T. Mika; *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4, 2908

^{ix} Joó, F., *Aqueous Organometallic Catalysis*, Kluwer Academic Publisher, **2001**.

^x Fábos, V.; Koczó G.; Mehdi, H.; Boda, L.; Horváth, I. T., *Energy & Environ. Sci.*, **2009**, 2, 767.

^{xi} Horváth I.T; Mehdi, H.; Fábos V.; Kaposy, N., **2008**: Szabadalom HU 08 00662