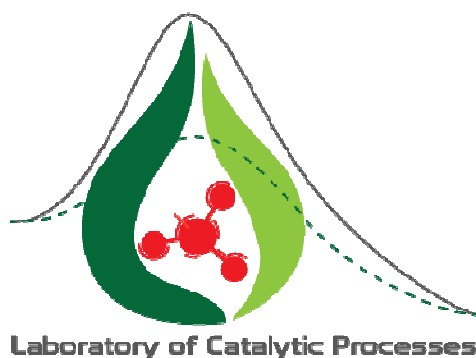




Szénhidrogénipari technológia és katalízis

Laboratóriumi Gyakorlat

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



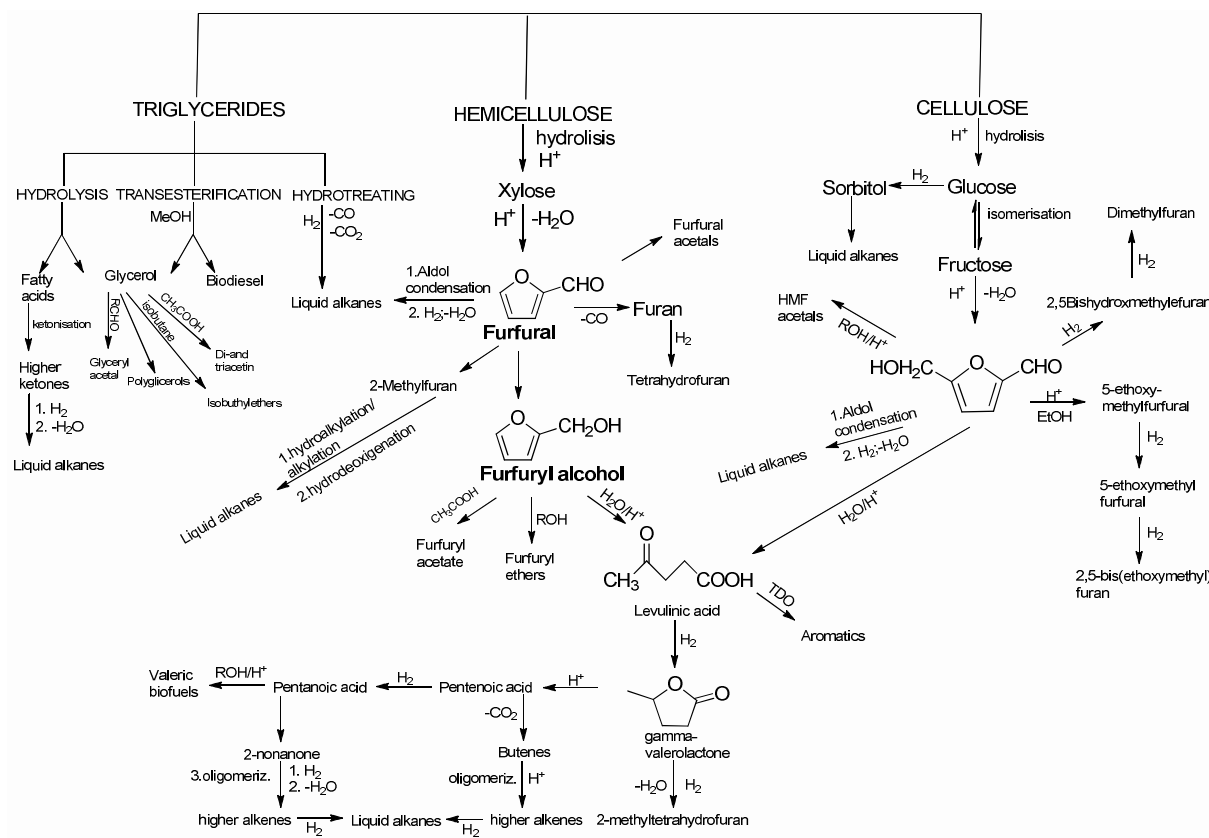
Budapest

2016

Bevezető

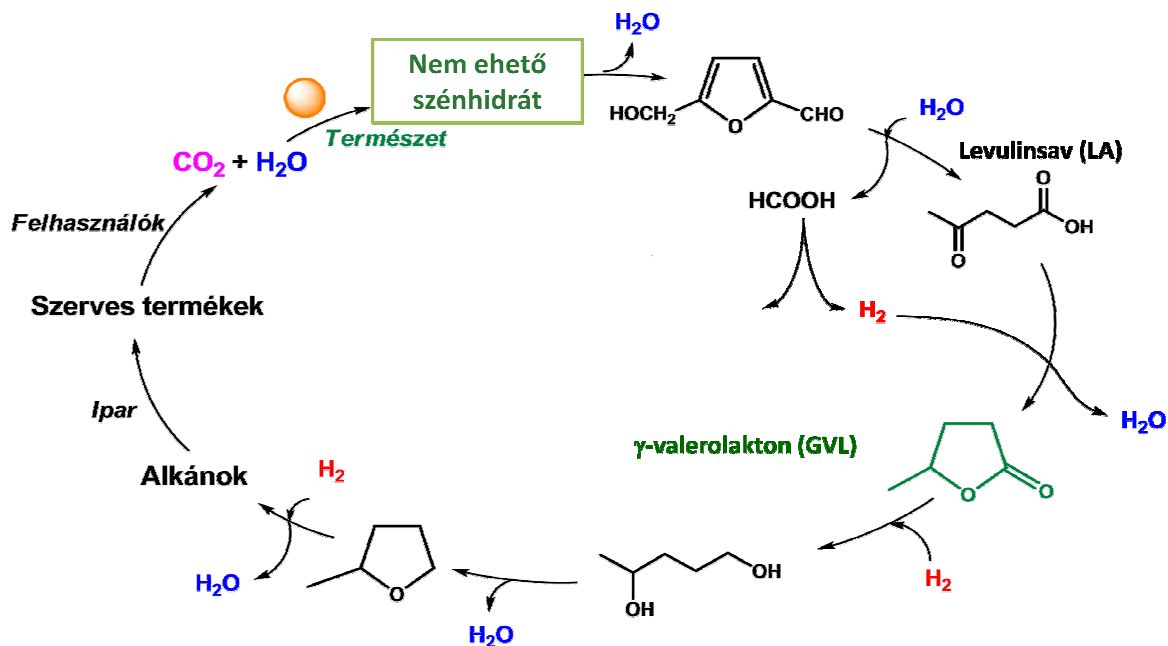
Mindennapjaink pazarló és környezetszennyező életvitelét a vegyipar teljes mértékben, esetenként túlzottan kiszolgálja. A kémia egyik alapvető célkitűzése olyan technológiák megteremtése, melyek hosszú távon a lehető leggazdaságosabb keretek között mennek végbe, ezzel csökkentve közvetlen és közvetett 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 leggyakoribb szénhidrátok az öt- és hat szénatomos pentózok és hexózok. Ezek a molekulák a természetben főként cellulóz, hemicellulóz és keményítő formájában vannak jelen. 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 (*1. ábra*).



1. 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, levulinsav, gamma-valerolakton^v (GVL), 2-metil-tetrahydrofuran (2-Me-THF) és további hidrogénezési folyamatokon keresztül akár alkánok is előállíthatók (2. 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.

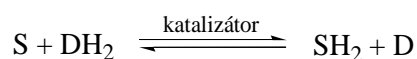


2. ábra: Szénhidrátokból előállítható alapanyagok és felhasználásuk

A laboratóriumi gyakorlat középpontjában a GVL, mint potenciális vegyipari alapanyag oldószerként történő alkalmazása áll, transzfer-hidrogénezési reakciókban. 2015-ben Földesi M. szakdolgozatában mutatta be,^{vii} hogy a biomasszából katalitikus hidrogénezés során előállított GVL kiváló oldószer lehet transzfer-hidrogénezési reakciókban. Ugyancsak 2015-ben Strádi A. és munkatársai^{viii} az ipari folyamatokban oldószerként széles körben alkalmazott ionos folyadékok jelentőségére hívta fel a figyelmet. Kutatásaik során enyhe körülmények között több különböző GVL-alapú ionos folyadékot állítottak elő és karakterizáltak. Ezen ionos folyadékok anionjának és kationjának finom változtatásával az anyagok eltérő tulajdonságai egyértelműen megnyilvánultak. A dinamikus viszkozitás értékei például a kation típusától függően, míg a gőznyomás a kation és az anion együttes hatására változik. Az új GVL-alapú ionos folyadékok alkalmazási potenciálját katalitikus transzfer-hidrogénezési reakciókban tárta fel, vizsgálta például az olefinek telítését. Irodalmi adatok alapján, Hermez és munkatársai 10 mol% Wilkinson katalizátor $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ valamint $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ és $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ katalizátorok alkalmazásával hidrogénezték az 1,3-difenil-prop-2-én-1-ont (kalkon) $[\text{bmim}]^+[\text{BF}_4]^-$ ionos folyadékban, hidrogén-donorként ammónium formiátot ($[\text{NH}_4]^+[\text{HCOO}]^-$) használva. Eredményeik alapján megállapítható, hogy szemben a palládium-acetáttal, Rh-tartalmú katalizátorral szelektíven a szén-szén kettős kötés telíthető, termékként kizárólag 1,3-difenil-propan-1-on (2) jött létre, 1,3-difenil-propan-1-ol (3) nem keletkezett. Egyúttal a hőmérséklet emelésével rövidebb reakcióidő mellett keletkezhet a termék.

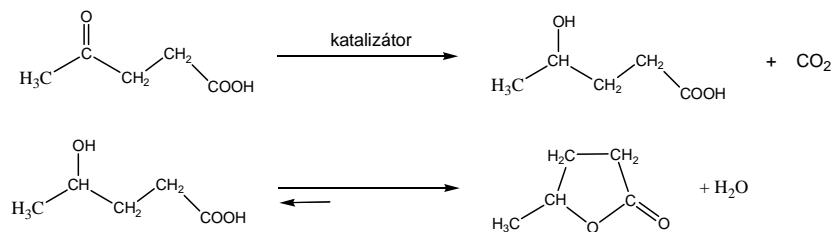
Mivel a legtöbb kémiai reakció katalizátor jelenlétében megy végbe, a katalizátor helyes megválasztása, valamint elválasztása és visszanyerése a reakcióelegyből sarkalatos pontja minden katalitikus eljárásnak. A homogén katalízissal keletkezett termék és az azonos fázisban keletkező katalizátor egymástól 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 szűréssel eltávolítható, s újraoldva felhasználható újabb γ -valerolakton molekulák előállítására. Másik lehetőségként felmerülhet a molekulák méretbeli különbségén alapuló membrán szeparációs eljárás.

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 3. ábra mutatja, ahol az S a redukálni kívánt szubsztrátot, a DH_2 az alternatív hidrogéndonor molekulát jelzi.



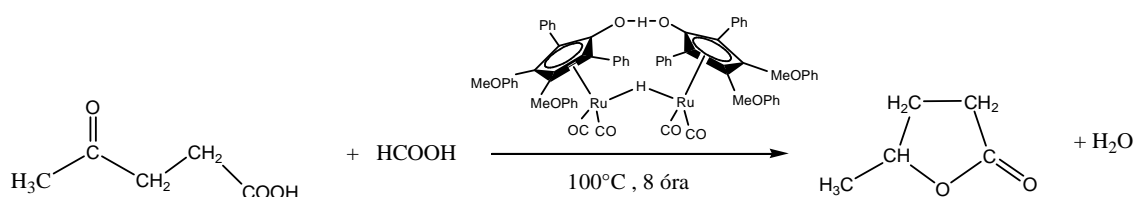
3. ábra: A transzfer hidrogénezés általános egyenlete

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 katalizátorttal társítva a reakció sikeresen megvalósítható.^x A levulinsav előállítása 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 GVL-t (4. ábra).



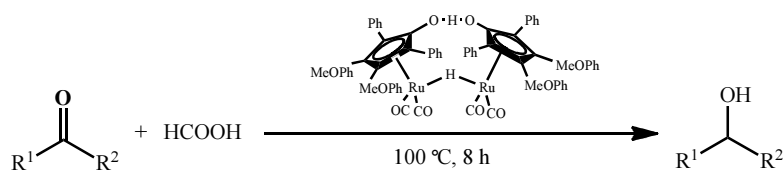
4. ábra: A levulinsav transzfer hidrogénezése hangyasav és katalizátor jelenlétében

Shvo, majd később Casey által transzfer-hidrogénezéshez javasolt diruténium-komplexszel – $\{[2,5\text{-Ph}_2\text{-3,4-(p-MePh)}_2(\eta^5\text{-C}_4\text{CO})]_2\text{H}\}\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})$ – 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 (5. ábra).



5. ábra: A levulinsav Shvo-katalizátorral való átalakítása GVL-á

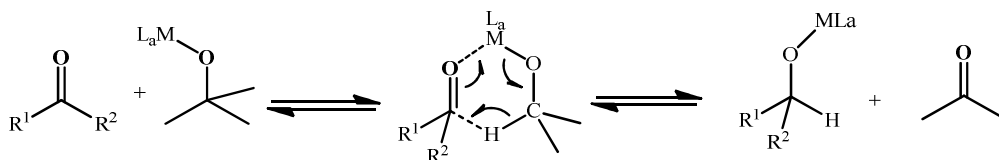
Általános Reakcióegyenlet:



Reakció mechanizmus:

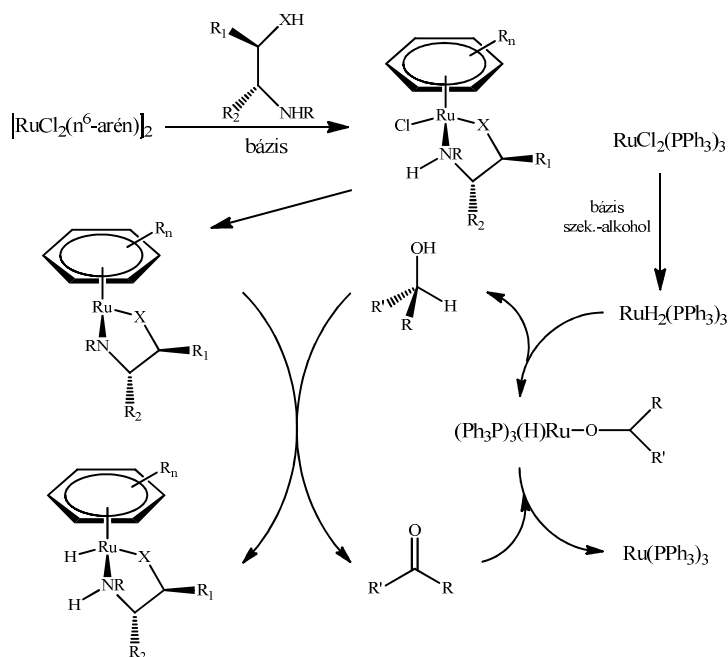
A transzfer-hidrogénezés mechanizmusára vonatkozóan számos kutatást végeztek. Kiderült, hogy a donor molekuláról történő hidrogén transzfer kétféle módon mehet végbe: a fém által kiváltott szimultán transzfer folyamat (*direkt H-transzfer mechanizmus*), illetve többlépéses fém-hidrid kialakulásával járó 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 (6. ábra). A fém 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.



6. ábra: A direkt H-transzfer mechanizmus

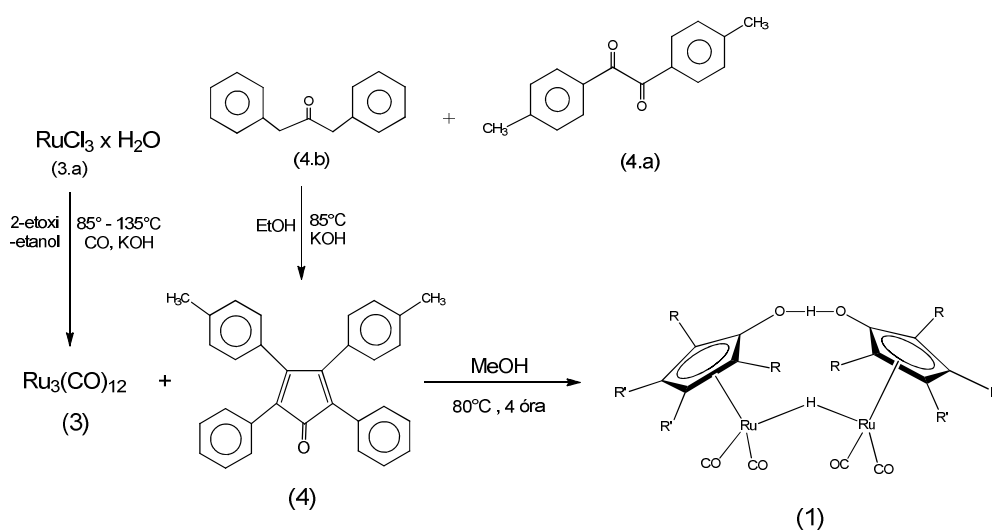
A *hidrid utas mechanizmus* magába foglal egy olyan intermediert, melyben a fém a donor molekulával kölcsönhatásba lépve kialakít egy diszkrét fém-hidridet, melyet aztán a hidrid áthelyeződése követ a szubsztrátra. Tehát a donor és az akceptor külön lépnek kölcsönhatásba a fémmel a reakció különböző szakaszában. Az átmenetifém katalízis elsősorban így megy végbe. Attól függően, hogy milyen ligandum koordinálódik a fémhez, mono- illetve dihidrid fém-kompleksek keletkezhetnek. A szubsztrát kötődhet közvetlenül a fémhez, vagyis a fém koordinációs szféráján belül kerül (*inner sphere mechanism*), vagy csak a funkciós csoportoknak köszönhető hidrogén-kötések és dipól kölcsönhatások révén áll kapcsolatban a fémmel (*outer sphere mechanism*) (7. ábra).



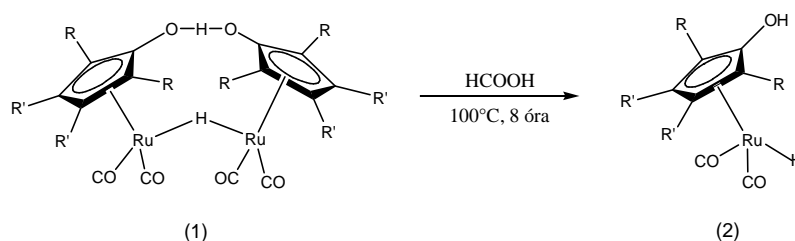
7. ábra: A hidrid utas mechanizmus két fajtája

Alkalmazott Ru alapú katalizátor (Shvo-katalizátor):

A katalizátor előállítása három lépcsős folyamat (8. 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.



8. ábra: Shvo-katalizátor előállítása



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

A Shvo-katalizátor prekursor (9. 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

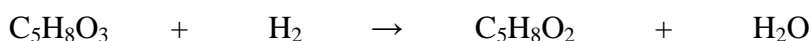
a hangyasav feleslege gyorsítja ugyan a reakciót, ezzel együtt azonban a formiát észterek képződését is elősegíti. Ennek kiküszöbölésére nátrium-formiátot és kis mennyiségű vizet adtak a reakcióelegyhez. Telítetlen aldehidek és ketonok redukciója során megfigyelték, hogy ha nem konjugált kettőskötéseket 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.

A gyakorlat célja

Vegyipari alapanyagok előállítására (1-feniletanol és az orto-, meta- és para-helyzetben szubsztituált 1-feniletanol, *i*-propil-alkohol, gamma-valerolakton (GVL), fahéjalkohol, alkánok, *stb.*) katalitikus transzfer-hidrogénezési reakcióval. A reakció során Ru, Rh és Pd alapú katalizátor rendszert, míg oldószerként a természetes eredetű biomasszából is kinyerhető gamma-valerolakton-t (fenntartható folyadékot) alkalmazunk.

Reakció elemzése, pld.:

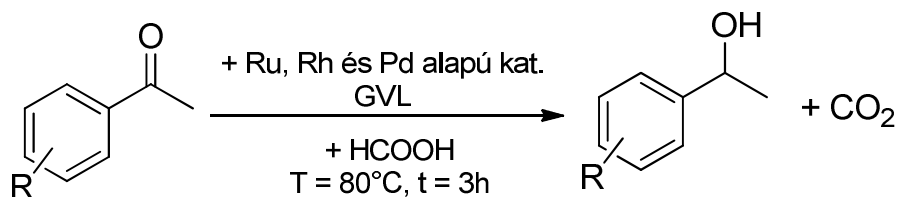
Atomhatékonyság (pld. a levulinsav transzfer-hidrogénezése)



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

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

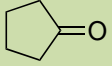
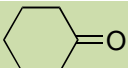
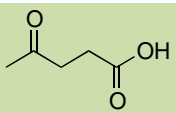
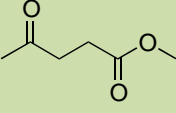
Szükséges vegyszerek:



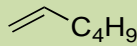
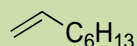
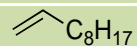


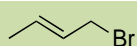
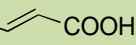
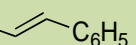
Acetofenon és különböző szubsztituenseinek transzfer hidrogénezése GVL-ben:

	R	Reakcióidő (h)
1	H	3
2	4-CH ₃	3
3	4-OCH ₃	3
4	4-NO ₂	3
5	4-F	3
6	4-Br	3
7	3-Br	3
8	2-Br	3

Különböző karbonil vegyületek transzfer hidrogénezése GVL-ben:

	R	Reakcióidő (h)
1		3
2		3
3^b		3
4^b		3

Különböző szén-szén kettős kötést tartalmazó vegyületek transzfer hidrogénezése GVL-ben:

	Szubsztrát	Reakcióidő (h)
1	 C ₄ H ₉	3
2	 C ₆ H ₁₃	3
3	 C ₈ H ₁₇	3
4		3
5		3
6	 Br	1.5
7	C ₆ H ₅ -  COOH	3
8	C ₆ H ₅ -  C ₆ H ₅	3

Szükséges katalizátorok:

	Katalizátor
1	[RhCl(PPh ₃) ₃]
2	[Rh(cod)Cl] ₂
3	[Rh(cod) ₂] ⁺ [BF ₄] ⁻
4	[Rh(cod) ₂] ⁺ [SbF ₆] ⁻
5	[Rh(cod) ₂] ⁺ [(Ph(CF ₃) ₂) ₄ B] ⁻
6	Pd(OAc) ₂
7	Shvo-katalizátor

Eszközök:

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

Munkavédelem:

A reakciók ideje alatt a védőszemüveg és köpeny használata kötelező!

Gyakorlati munka:

1. Kísérleteinkben szubsztrátként acetofenont (modell vegyület) és orto-, meta- és para-helyzetben szubsztituált származékait, különböző karbonil és szén-szén kettős kötést tartalmazó vegyületek 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.

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.

2. Kísérleteink során a csavaros kupakkal és mágneses keverőtesttel ellátott kémcsőbe (Hach cső) 0.5 mL GVL-t, 0.005 mmol katalizátort, 1.6 mmol hidrogéndonort (HCOOH) és 0.3 mmol szubsztrátot mérünk be, majd a kupakot lazán felcsavarva (annak érdekében, hogy a keletkező CO₂ távozni tudjon) a kémcsövet 80°C-ra előmelegítet olajfürdőbe helyezük és 450 rpm fordulatszámon kevertetjük. A reakció során, főként az első egy-két órában, erős gázfejlődést tapasztaltunk, mely a reakció előrehaladtával gyengül, 2 óra után pedig már alig látható.
3. A kívánt reakcióidő letelte után az egyfázisú elegyből közvetlenül készített mintát gázkromatográfias 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 (max. 4-5 mondat)
- Reakcióegyenletek felírása
- A különböző katalitikus transzfer-hidrogénezési reakcióval előállított termékek konverziójának, szelektivitásának meghatározása, számolása (táblázat)
- Megjegyzés, értékelés

Ellenőrző kérdések (példa):

Írja fel a GVL előállítás reakcióegyenletét!

Milyen munkavédelmi óvintézkedéseket kell tenni a gyakorlat alatt?

Milyen fématomokat tartalmazott a gyakorlaton alkalmazott katalizátorok?

Rajzolja fel a Shvo-katalizátor prekuzort és aktív formáját!

Rajzolja fel a Wilkinson katalizátort!

Irodalomjegyzék

-
- ⁱ Tuck, C. O.; Pérez, E.; Horváth, I. T.; Sheldon R. A.; Poliakoff, M., *Science*, **2012**, 695.
- ⁱⁱ Fábos V., *A gamma-valerolakton, és előállítása a levulinsav katalitikus transzfer hidrogénezésével*, 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} Földesi M., *Transzfer-hidrogénezési reakció vizsgálata gamma-valerolaktonban*, Diplomamunka, BME VBK KKFT, Budapest, **2015**.
- ^{viii} Strádi, A.; Molnár, M.; Szakál, P.; Dibó, G.; Gáspár, D.; Mika, L. T., *RSC Advances*, **2015**, 5, 72529.
- ^{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