



**XXXII. OTDK
2015**

Kémia és Vegyipar Szekció



Aminokarbonilezés piridínium-tartalmú ionfolyadékkal módosított heterogén katalizátorokkal

Készítette:

Nagy Petra

Kémia szak, III. évfolyam

Témavezető:

Skodáné dr. Földes Rita

Egyetemi tanár

Szerves Kémia Intézeti Tanszék, Kémia Intézet

Mérnöki Kar

Pannon Egyetem

Veszprém

2014

Kivonat

A különböző átmenetifém-komplexek által katalizált karbonilezési és kapcsolási reakciók egyre szélesebb körben jelennek meg a szintetikus szerves kémiában. Jó hozamot és kitűnő szelektivitást biztosítanak, homogén és heterogén fázisban egyaránt lejátszódhatnak.

A homogén katalízis megnehezíti a termék hatékony elkülönítését és a katalizátor újbóli felhasználását. Erre megoldást jelenthet a katalizátor szilárd hordozóhoz rögzítése, ami történhet fizikai adszorpcióval és kovalens kötéssel is.

Tudományos diákköri munkám során az aminokarbonilezési reakciókat piridínium kationt tartalmazó ionfolyadékok által stabilizált palládium tartalmú katalizátorokkal vizsgáltam.

Az ionfolyadékot, 1-butil-4-metil-piridínium-kloridot fizikai adszorpcióval rögzítettem a szilikagél felületén. A reakció során bekövetkező lemosódását IR spektroszkópiával, illetve C,H,N elemzéssel vizsgáltam.

Az előállított katalizátort jódbenzol és morfolin modellreakciójában tanulmányoztam. Meghatároztam az optimális oldószert, szén-monoxid nyomást és reakcióidőt. Megfigyeltem azt is, hogy a katalizátor a kettős karbonilezett termékre mutat szelektivitást. A hozamok megállapítása és a termékek szerkezetének tisztázása GC, illetve GC-MS alapján történt.

A higanymérgezéses vizsgálatok bebizonyították, hogy a palládium a reakció során nanorészecskék és komplexek formájában egyaránt jelen van a rendszerben.

A katalizátor palládium tartalmát, és reakció során történő palládium lemosódását ICP-AES módszerrel állapítottam meg.

Kulcsszavak: piridínium, heterogén katalízis, ionfolyadék, palládium, aminokarbonilezés

Abstract

Carbonylation and coupling reactions catalyzed by different transition metal complexes appear in a wide range in synthetic organic chemistry. They ensure good yield and selectivity. Reactions can occur either in homogeneous or heterogeneous phases. In homogeneous catalytic reactions, it is difficult to separate the product efficiently and the re-use of the catalyst is also problematic. The solution for this problem may be to attach the catalyst to a solid carrier, either by physical adsorption or by covalent bonding.

In my scientific work aminocarbonylation reactions have been tested using palladium catalysts. The catalyst was stabilized by a pyridinium ionic liquid. The ionic liquid, 1-butyl-4-methyl-pyridinium-chloride, was attached to the surface of silica by physical adsorption. Leaching of the ionic liquid was followed by IR spectroscopy and elemental analysis. The catalyst was tested in the model reaction of iodobenzene and morpholine. The reaction conditions, such as the choice of solvent, carbon-monoxide pressure and reaction time, were optimized. The catalyst was found to be selective to the double carbonylated product. GC and GC-MS were used to calculate the yield of the chemical reaction and to clarify the chemical structure of the products.

Mercury-poisoning tests proved that the palladium is in the form of nanoparticles as well as complexes during the reaction. ICP-AES was used to determine the palladium content of the catalyst and the leaching of the palladium during the reaction.

Keywords: pyridinium, heterogeneous catalyse, ionic liquid, palladium, aminocarbonylation

Tartalomjegyzék

A dolgozatban használt rövidítések listája:	5
Bevezetés	6
1. Irodalmi összefoglaló	7
1.1. Ionfolyadékokról általánosan	7
1.2. Piridin tartalmú ionfolyadékok jellemzése, és alkalmazása katalitikus reakciókban	8
1.3. A karbonilezési reakciók mechanizmusa	9
1.4. Homogén és heterogén katalízis és az alkalmazott katalizátor típusok	12
2. Kísérleti eredmények	14
2.1. Palládium katalizátor előállítása és vizsgálatai	14
2.2. A karbonilezési reakció	16
2.3. A reakciókörülmények vizsgálata	17
2.3.1. Az oldószer kiválasztása	17
2.3.2. A CO-nyomás változtatása	19
2.4. A katalizátor többszöri felhasználása	19
2.4.1. A reakcióidő változtatása	19
2.4.2. A katalizátor többszöri felhasználásának összehasonlítása különböző nyomáson.	21
2.5. A palládium kioldódás vizsgálata	25
3. Metodikai rész	28
3.1. Felhasznált anyagok	28
3.2. Analitikai vizsgálatok	28
3.3. A katalizátor előállítása	28
3.4. Karbonilezési reakciók kivitelezése	29
3.5. Higany jelenlétében elvégzett kísérlet	29
3.6. Az előállított vegyületek tömegspektruma	29
Összefoglalás	30
Irodalomjegyzék	31
Köszönetnyilvánítás	32

A dolgozatban használt rövidítések listája:

dba	dibenzilidénaceton
DMF	N,N-dimetilformamid
THF	tetrahidrofurán
ICP-AES	Induktív csatolású plazma atom emissziós spektroszkópia

Bevezetés

A különböző átmenetifém-komplexek által katalizált reakciók egyre szélesebb körben jelennek meg a szintetikus szerves kémiában, ezzel alapjaiban változtatva meg a kémiai szintézisekről alkotott elképzeléseket. Jó hozamot és kitűnő szelektivitást biztosítanak, így a szintézisek tervezésénél ma már mindenképpen számításba kell venni az átmenetifém katalizált reakciókat is. Ezek a reakciók többségében homogén fázisban játszódnak le. Ez azonban megnehezíti a termék hatékony elkülönítését, és a katalizátor újbóli felhasználását. Ezen problémákra a kétfázisú rendszerek alkalmazása jelenthet megoldást, melyek pl. ionfolyadékok segítségével valósíthatók meg.

Az aminokarbonilezési reakciók palládium katalizátorok jelenlétében mennek végbe. Így az egyes vegyületek karbonsavamid-csoportjait jód-aromásokból, vagy jód-alkénekből, szén-monoxidból és valamilyen aminból építhetjük fel. Ezen reakciókra vonatkozóan ma már széleskörű és részletes irodalmi anyag áll rendelkezésre. A kutatási adatok az mutatják, hogy ezek a reakciók érzékenyek a változó reakciókörülményekre, mint a hőmérséklet, szén-monoxid nyomás, reakcióidő, oldószer, katalizátor. Ugyanakkor a kiindulási szerves vegyület, a nukleofil reagensként használt amin és az alkalmazott bázis is jelentősen befolyásolják a reakció kimenetelét.

Tudományos diákköri munkám során az aminokarbonilezési reakciókat hordozóhoz rögzített palládium-katalizátorok jelenlétében vizsgáltam meg. A tanszéken ebben a témában sok kutatás zajlott és zajlik ma is. Ebbe a kutatásba kapcsolódva én a piridíniumionot tartalmazó ionfolyadékok által stabilizált katalizátorokkal foglalkoztam.

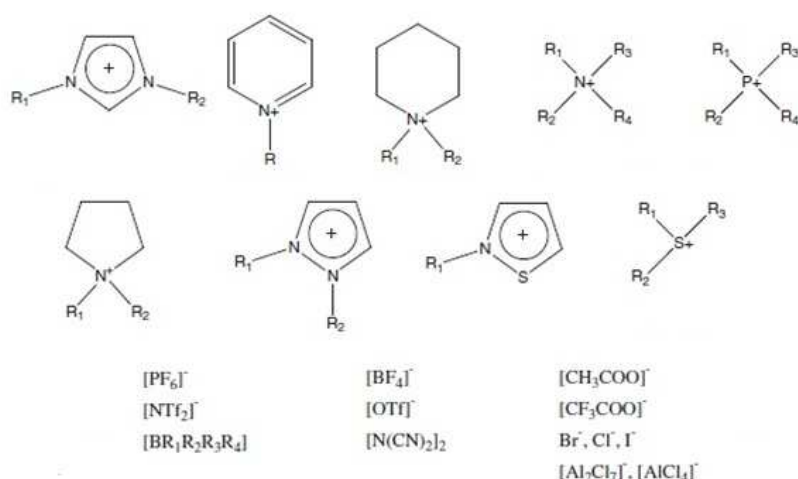
1. Irodalmi összefoglaló

1.1. Ionfolyadékokról általánosan

Noha az első ionfolyadékot már 1914-ben előállították, igazán csak az elmúlt 10-20 évben kezdett elterjedni az alkalmazásuk. Egyre szélesebb körű felhasználásukat kedvező fizikai és kémiai tulajdonságaiknak köszönhetik. Potenciális alternatívák a klasszikus, illékony szerves oldószerek helyett, használhatók katalizátorként, akár kétfázisú folyamatokban is. [1]

Az ionfolyadékok tulajdonképpen sók, melyek 100 °C alatti hőmérsékleten is folyékonyak, és akár 250°C-ig is stabilisak. Nem éghetőek és nem robbanásveszélyesek. Gőznyomásuk szinte nem is mérhető, nem párolognak. A kation általában nagy térkitöltésű, alacsony szimmetriával rendelkező ion. A fizikai tulajdonságaikat jelentősen befolyásolják az anionok. Az ionok megfelelő megválasztásával tulajdonságaik változtathatóak. [2]

Lehetnek hidrophil vagy hidrophób, illetve savas vagy bázikus karakterűek is. Jó oldószerek, jól oldják a szervesen sókat és a poláris szerves vegyületeket is. A különböző katalizátorokkal, reakcióképes intermedierekkel szemben általában kémiaiilag inerte. Stabilizálják az alacsony oxidációs fokú fémorganikus vegyületeket, ezáltal lehetővé teszik a katalizátorok reakcióelegytől való elválasztását és többszöri felhasználását. Hátrány, hogy a nagy viszkozitás miatt nehezen kezelhetők. Áruk is magas, felhasználásuk egyelőre még nem túl gazdaságos. Számuk rendkívül nagy a kationok és az anionok szinte végtelenszámú kombinálhatósága miatt. (1. ábra)



1. ábra:
Néhány lehetséges anion és kation [3]

1.2. Piridin tartalmú ionfolyadékok jellemzése, és alkalmazása katalitikus reakciókban

A piridin nitrogéntartalmú heterociklusos vegyület. Aromás jellegű, a nitrogénatom egy elektronja a π -elektronszextett része, két elektronjával a két szomszédos szénatommal létesít σ -kötést, maradék két elektronja pedig szabad, nemkötő elektronpárt alkot. Ezzel magyarázható, hogy gyenge bázisként viselkedő vegyület. Savakkal sót képez, ezek stabilak, vízben jól oldódnak, és higroszkópos tulajdonságúak. A protonálásakor keletkező kation pozitív töltése az egész aromás gyűrűben szétterjed, ezért nagyon stabil. A piridin előnye, hogy vízzel minden arányban elegyedik, de szerves oldószerekben is jól oldódik. Fontos oldószer, széles körben használják ionfolyadékok előállításához is.

A piridin tartalmú ionfolyadékok inkább savas karakterűek. Zhiying és társai 2-metilpiridin bázisú protikus ionfolyadékok savas karaktere és katalitikus aktivitása közötti összefüggést vizsgálták, elsősorban fenol és terc-butilalkohol reakciójában. Ez egy tipikus savkatalizált reakció, ahol a termékelegy összetétele a katalizátor sav erősségétől függ. Erős savak hatására 2,4-di-terc-butilfenol, gyenge savak jelenlétében 2-terc-butilfenol, közepes erősségű savak hatására pedig 4-terc-butilfenol keletkezik. A különböző piridinszármazékokkal végrehajtott reakciók is hasonló eredményhez vezettek. 2-metilpiridínium-trifluormetán-szulfonát esetén a diszubsztituált termék keletkezett nagy mennyiségben, míg 2-metilpiridin-metánszulfonáttal az orto-izomer aránya volt a legnagyobb. Ezzel szemben 2-metilpiridin-trifluoracetáttal nem ment végbe a reakció. Tehát a Hammett szerinti saverősségi sorrend itt is érvényesül, vagyis az elektronszívó szubsztituensek növelik a piridingyűrű savasságát. [4]

Az N-alkil-piridínium sók az elsők között alkalmazott ionfolyadékok voltak. A piridínium ion planáris szerkezete miatt erős Coulomb-kölcsönhatást képest kialakítani az anionnal, ami nagy stabilitást biztosít. [1] Alkalmazása számos észteresítési folyamatban kiváló eredményeket mutatott. Li és társai a tejsavészterek szintézisét valósították meg oldószermentes közegben. [3] Wang-ék jatropha olajból kiinduló biodízel előállítási módszert dolgoztak ki piridíniumiont tartalmazó katalizátor segítségével. [5] A koreai egyetemen a ciklikus karbonátok epoxidokból és széndioxidból kiinduló szintézisét valósították meg szintén piridínium sók katalitikus hatását kihasználva. [6] Zhang és munkatársai is a különböző piridint és imidazolt tartalmazó ionfolyadékok katalitikus hatását vizsgálták, mégpedig anilin és etilén-karbonát reakciójában. Azt tapasztalták, hogy az imidazol 2-es

szénatomján lévő proton H-híd kialakítására képes a karbonilcsoporttal, ezáltal javítja az etilén-karbonát elektrofil karakterét. Így imidazol esetén lényegesen nagyobb volt a hozam, mint a piridíniumionot tartalmazó katalizátor esetén. [7]

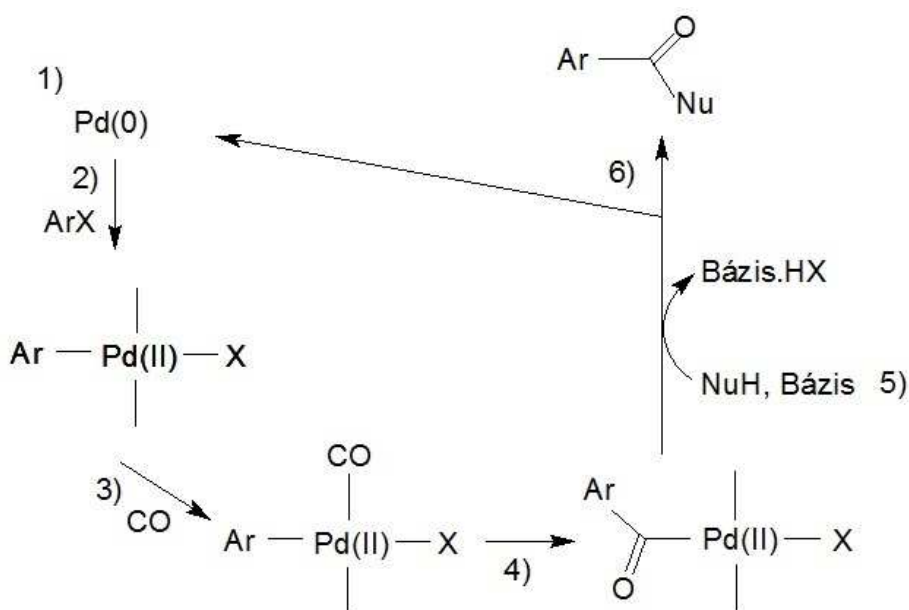
A piridíniumkationt tartalmazó ionfolyadékokat nem csak katalizátorként, hanem oldószerként is alkalmazzák katalitikus reakciókban. Wu és munkatársai a karbonilezési reakciók regioszelektivitását 2,5-dibrómmetil-piridin esetén a kettes pozícióra nézve vizsgálták Pd(II)-komplex katalizátor alkalmazásával. Alkilaminok reakciójában jó hozammal keletkezett a 2-monoamid termék (59-72%), arilaminok esetén ez az érték kisebb volt (24-59%). [8]

1.3. A karbonilezési reakciók mechanizmusa

Az elmúlt években egyre több szakirodalom foglalkozik a karbonilezési reakciók tanulmányozásával. Ennek ellenére a tényleges katalitikus ciklust még a mai napig sem sikerült pontosan meghatározni. A körfolyamat felderítését nehezíti az a tény, hogy a karbonilezés egyes lépései számos úton lejátszódhatnak, és a mechanizmust különböző tényezők is befolyásolják.

Ilyen tényezők például:

- a hőmérséklet, a reakcióidő (növelésével nő az átalakulás mértéke)
- a szén-monoxid nyomás (magasabb nyomáson lehetőség van több CO beépülésére is)
- az alkalmazott oldószer (átmeneti állapotok stabilizálásában, melléktermékek képződésében lehet szerepe)
- katalizátor minősége (ligandumok sztérikus és elektronikus hatása érvényesülhet)
- nukleofil reagens (elektronikus és sztérikus tulajdonságai meghatározzák a reakciókészséget)
- bázis (befolyásolja a nukleofil reagens anion-koncentrációját és a HX redukzív eliminációját)
- más potenciális ligandumok jelenléte



2. ábra:

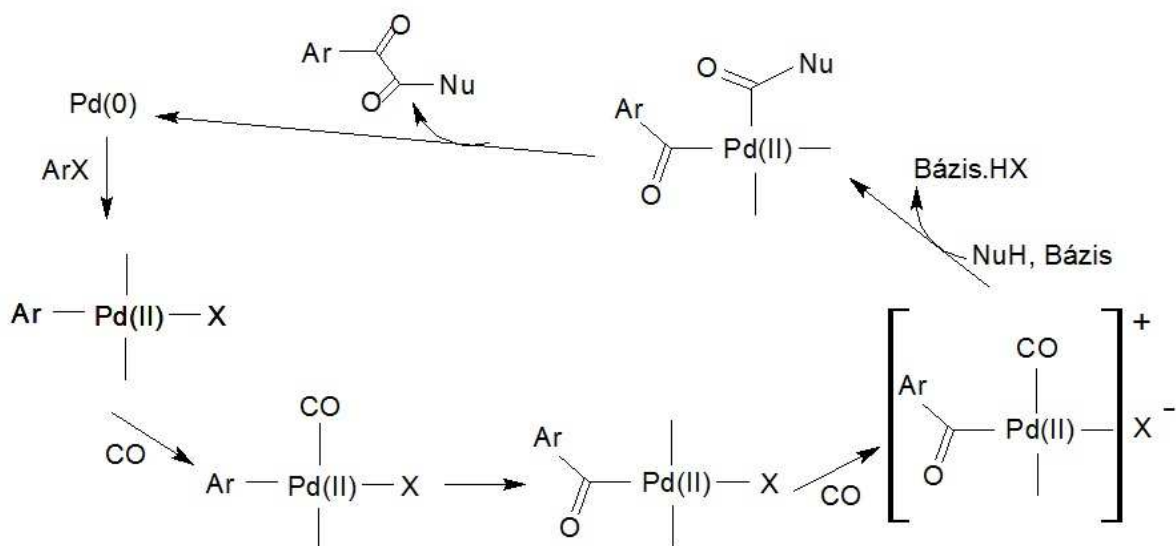
A palládium katalizált karbonilezési reakciók egyszerűsített mechanizmusa

A karbonilezési reakció mechanizmusát a **2. ábra** szemlélteti:

- 1) A katalizátor kialakulása: a katalitikusan aktív palládium vegyület leggyakrabban redukcióval képződik egy Pd(II) komplexből vagy sóból. Ezt a lépést befolyásolhatja a bázis megválasztása és a hozzáadott ligandumok jelenléte is. Előbbi elősegítheti a redukciót [9], utóbbinál a szterikus és elektronikus hatások játszhatnak szerepet. [10]
- 2) Oxidatív addíció: A katalitikus ciklus első lépése, melynek során a halogénvegyület a Pd(0) komplexre addíciónálódik.
- 3) A CO terminális ligandumként való megkötése: A karbonil-ligandum belép a koordinációs szférába, megkötődése azonban a szubsztrátum szterikus sajátosságaitól függően eltérő sebességű. A keletkező intermedier a legtöbb esetben nem mutatható ki.
- 4) A CO beékelődése: A karbonilcsoport beékelődik a Pd-R kötésbe, ennek eredményeként egy acil-komplex keletkezik. A palládiumon így marad egy üres koordinációs hely, ahova beléphet egy új ligandum, ami stabilizálja a közti terméket. [11] Az acil-komplex kialakulása az esetek többségében már irreverzibilis, sebességét a palládium-karbonil és palládium-aril kötés erőssége befolyásolja. [12]

- 5) Nukleofil támadás: A nukleofil reagens először a központi palládiumhoz koordinálódik, majd bázis jelenlétében eliminációval acil-palládium(II) intermediér alakul ki. [11]
- 6) Reduktív elimináció: ebben a lépésben kialakult palládium-komplexről redukzív eliminációval távozik a termék, valamint visszakapjuk a ciklust indító Pd(0) komplexet is.

A reakciókörülményektől függően kettős karbonilezés is lejátszódhat. Elsőként Yamamoto vetette fel, hogy a CO beékelődésének egy másik útja is lehetséges. [13] [14] Ilyenkor a karbonil-ligandum a nukleofil partnerrel reagálva karbamoil- vagy karboxilátcsoporthoz tartalmazó komplexet hoz létre. Végül ebből a komplexből redukzív eliminációval keletkezik a termék. Ebből következik a kettős karbonilezés mechanizmusa (3. ábra) is.



3. ábra:
Kettős karbonilezés mechanizmusa

A kettős karbonilezés a CO beékelődéséig megegyezik a monokarbonilezési reakció katalitikus ciklusával. Az acilcsoport kialakulásával, a palládiumon felszabaduló üres koordinációs helyre egy újabb karbonilcsoport lép be. Ezt a nukleofil támadás, és a redukzív elimináció követi itt is. A folyamat eredménye lehet ketoamid, ketosav, vagy ketoészter. Végül visszakapjuk a kiindulási Pd(0) komplexet is.

Monokarbonilezési reakciók általában már atmoszférikus vagy alacsony nyomáson nagy hozammal játszódnak le. Ezzel ellentétben a kettős karbonilezési reakciók többnyire nagyobb nyomáson következnek be.

Yan és munkatársai tanulmányukban arról számoltak be, hogy az optimális hőmérséklet (100 °C) alatt az átalakulás alacsony és a kettős karbonilezett termék mennyisége csökken. A nagy nyomás és poláros oldószerek alkalmazása viszont javította a ketoamid konverzióját. Az általuk vizsgált katalizátort többször is felhasználták a szelektivitás és az aktivitás csökkenése nélkül. [15]

1.4. Homogén és heterogén katalízis és az alkalmazott katalizátor típusok

A reakció során alkalmazott katalizátor típusa szerint beszélhetünk homogén és heterogén katalízisről.

Homogén katalitikus reakciók esetén a katalizátor a reakciópartnerekkel azonos fázisban helyezkedik el. Ezek a katalizátorok általában rendkívül szelektívek, viszont hátrányuk, hogy nehezen lehet elkülöníteni a reakcióelegyből a terméket, valamint visszanyerni és újra felhasználni a katalizátort.

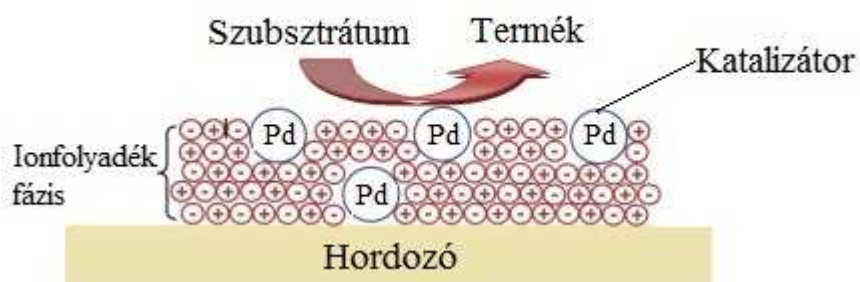
A heterogén katalizátorok e problémákra megoldást jelentenek, továbbá olcsóbbak is, mint a homogén katalizátorok, viszont általában kevésbé szelektívek. A legjobb megoldás tehát a homogén és heterogén katalízis előnyeinek egyesítése.

Ennek egyik módja a kétfázisú katalitikus rendszerek kialakítása, amikor a katalizátor és a szubsztrátum az egyik fázisban oldódik. Ebben a fázisban játszódik le a reakció, de ez a keletkező terméket már nem oldja, így az átkerül a másik fázisba, biztosítva ezzel az elválasztást.

A másik mód a katalizátor szilárd hordozón való rögzítése, amely így a reakciót követően az elegyből egyszerűen kiszűrhető. Az ún. SILP (Supported Ionic Liquid Phase) eljárással készült katalizátorok a kettő kombinációjaként működnek. **(4. ábra)** Ilyenkor az ionfolyadékot immobilizáljuk vékony rétegben a szilárd hordozó felületén. Az aktív katalizátor az ionfolyadék fázisban oldódik, majd a továbbiakban már homogén katalizátorként működik. A rögzítés történhet fizikai adszorpcióval, kémiai kötéssel vagy a kettő kombinálásával is.

Takehiko és munkatársai az általuk rögzített ionfolyadékot palládium katalizált kapcsolási reakciókban vizsgálták. Modell reakciójukban 2-jódbenzoésavat és annak származékait reagáltattak aromás aminokkal, különféle oldószer és bázis felhasználásával. A legjobb eredményeket toluolban, és trietilamin, mint bázis jelenlétében, atmoszférikus szén-monoxid nyomáson, 100°C-on, 4 órás reakcióidő mellett érték el. A reakcióidő lejártá után a rögzített katalizátorról a reakcióelegy könnyen leszűrhető volt, amit aztán desztillált vízzel és

metanollal mostak át, nyomás alatt szárítottak, majd további reakciókban újra felhasználták. Az újrafelhasználhatóságot is vizsgálva azt tapasztalták, hogy a katalizátor aktivitása adott reakcióban négy egymást követő kör után sem csökken lényegesen, még akkor is 85%-os az átalakulás. [16]



4. ábra:
A SILP katalizátorok szerkezete

Többen megfigyelték, hogy a reakció során a Pd-komplexekből redukcióval nanorészecskék alakulnak ki. [17] Dang és társai is ilyen nanorészecskéket tartalmazó katalizátor viselkedését vizsgálták karbonilezési reakciókban. Vízmentes körülmények között, száraz DMF-ben redukálták az adszorbeálandó K_2PdCl_4 vegyületet, majd a kapott Pd nanorészecskéket rögzítették egy szilárd hordozó (MOF: metal-organic frameworks) felületéhez. Megfigyelték, hogy a nanorészecskék lerakódása a hordozó felületén alacsony szintű, és a rácsszerkezetben jelentős változást nem okoz. A katalizátor újrafelhasználhatósága megfelelő volt, már atmoszférikus körülmények között is számottevő hozama volt a megfelelő amidnak, akár több körön keresztül is. A legjobb eredményeket $120^\circ C$ -on, 4 órás reakcióidővel érték el, akkor a hozam 80% fölött volt. [18] A katalizátor azonban nagyon érzékenynek bizonyult a nedvességre, a szerkezetben bekövetkező változások pedig jelentősen csökkentették a katalitikus teljesítményt. Ezért a későbbiekben egy stabilabb, Pd nanorészecskéket tartalmazó zeolit alapú katalizátort dolgoztak ki. Ez a katalizátor aril-bromidok és -jodidok estén is hatékonynak bizonyult különböző reakciókörülmények között. Előnyei közé sorolható a nagy fajlagos felület, könnyű előállíthatóság, valamint magas toleranciaszint nedvességgel és hőmérséklettel szemben. Szintén többször felhasználhatónak mutatkozott, melynek során itt is kismértékű volt csak a Pd kioldódása. Ezt a katalizátort a karbonilezés mellett más típusú reakciókban is kipróbálták (pl.: hidrogénezés, hidrolízis, oxidáció), és hasonlóan jó eredményeket tapasztaltak. [19]

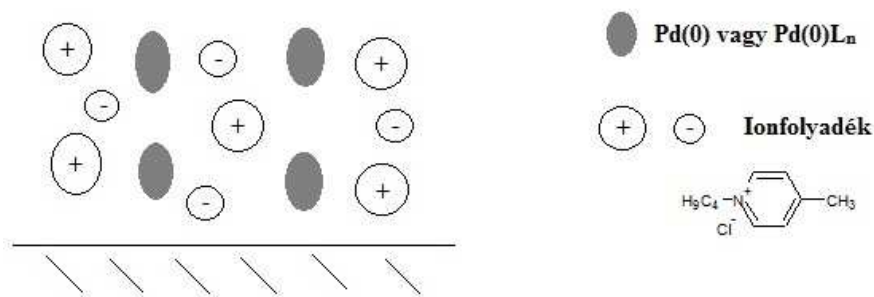
2. Kísérleti eredmények

Tudományos diákköri munkám során piridíniumkationt tartalmazó heterogén katalizátorok előállítása és vizsgálata volt a feladatom. Az előállított katalizátoroknál az ionfolyadékot fizikai adszorpcióval rögzítettem a szilárd hordozó felületén. A kapott katalizátort jódbenzol és morfolin karbonilezési reakciójában teszteltem különböző nyomásokon. Vizsgáltam a katalizátor többszöri felhasználásának lehetőségét, valamint meghatároztam a palládium lemosódásának mértékét az egyes reakciókban.

2.1. Palládium katalizátor előállítása és vizsgálatai

Az aminokarbonilezés során alkalmazott katalizátoroknál az ionfolyadék rögzítése többféle módon történhet a szilárd hordozó felületén. Az egyik megoldás, hogy kovalens kötések kialakításával rögzítjük az ionfolyadékot. A másik lehetséges út, hogy fizikai adszorpcióval rögzítjük az ionfolyadékot a hordozó felületén.

Munkám során az utóbbi módszert alkalmazva állítottam elő heterogén palládium katalizátort. (5. ábra) A katalizátor előállításánál használt ionfolyadék 1-butil-4-metil-piridínium-klorid volt.

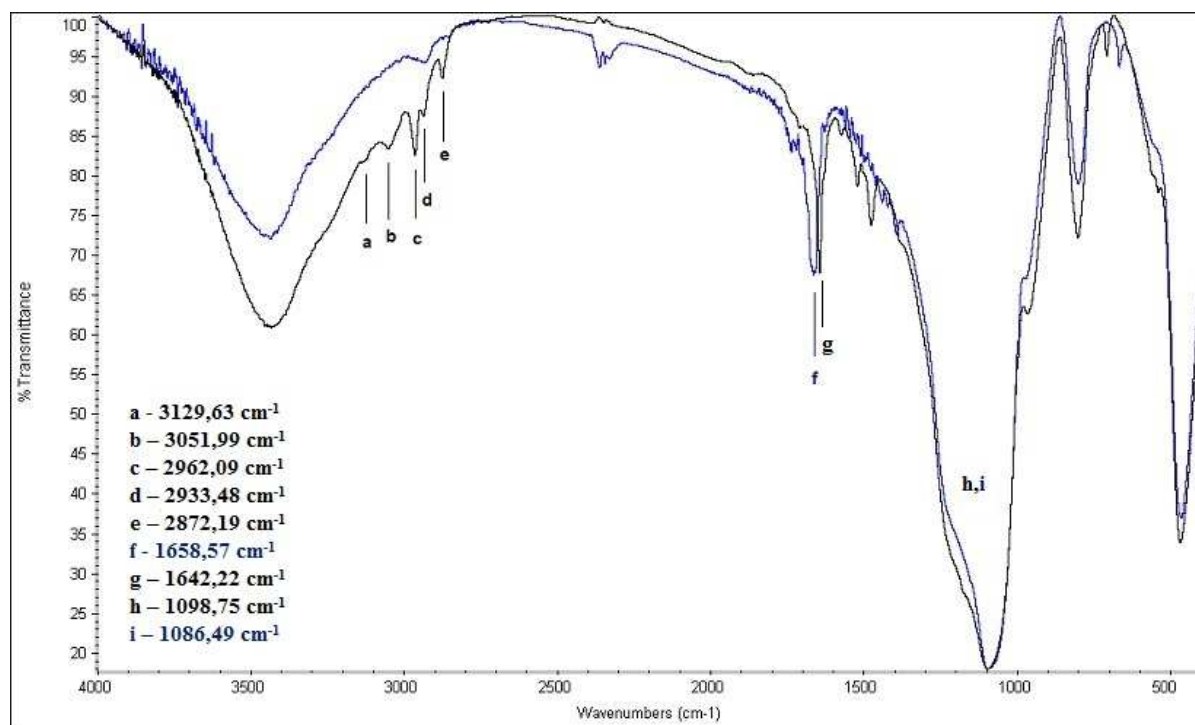


5. ábra:

Fizikai adszorpcióval kötött Pd-tartalmú katalizátor

Az ionfolyadék lemosódását a szilikagél felületéről IR-spektroszkópiával vizsgáltam meg. Az 6. ábrán a használt, illetve a nem használt katalizátorról készült spektrum látható. Fekete színnel a nem használt, kék színnel a használt katalizátort jelöltem. Az a, b és g jelű csúcsok a piridíniumkation aromás gyűrűjére, a c,d és e jelű csúcsok pedig az ionfolyadék alifás oldalláncaira utalnak. Ezek a használt katalizátorról készült spektrumon már nem találhatók meg, ami arra utal, hogy az ionfolyadék lemosódik a szilárd hordozó, a szilikagél felületéről. A használt katalizátor spektrumán az f betűvel jelölt csúcs a DMF formilcsoportjához tartozik.

Ez arra enged következtetni, hogy a reakció során az oldószer egy része a lemosódó ionfolyadék helyére lépve hozzákötődik a szilárd hordozóhoz. A h és i betűkkel jelölt széles jelek Si,O-kötésből, vagyis a hordozóként használt szilikagéltől származnak.



6. ábra:

IR spektrum a használt és a nem használt katalizátorról

(fekete vonal: használt; kék vonal: nem használt)

Reakciókörülmények a használt katalizátor esetén: 100 °C, 30 bar CO, 8 óra, 1,6 mol% katalizátor
0,20 mmol jódbenzol, 0,50 mmol morfolin, 0,25 mmol trietilamin, 1ml DMF

Az IR spektroszkópiás vizsgálat eredményeinek alátámasztására a használt és a nem használt katalizátorról C,H,N-elemzés is készült. Ennek eredményeit az **1. táblázat** foglalja össze. Az elemzés eredményei azt mutatják, hogy míg a szén és a hidrogén mennyisége csökken, addig a nitrogén mennyisége alig változik. Ebből is arra lehet következtetni, hogy az ionfolyadék lemosódik a szilikagél felületéről, de a helyére oldószer molekulák lépnek.

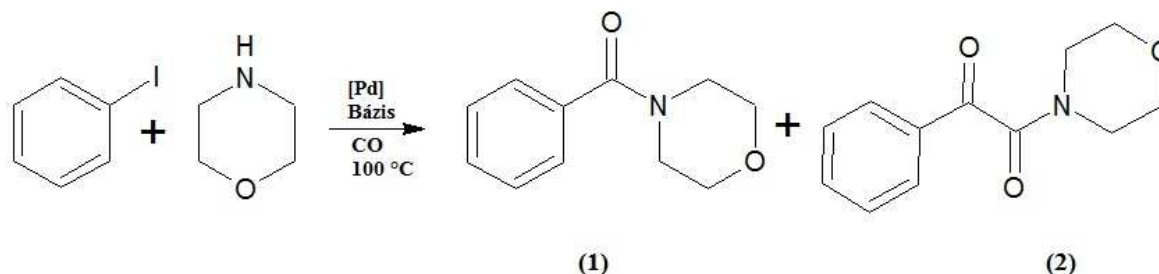
1. táblázat: C,H,N elemzés a használt és a nem használt katalizátorról

	Tömegarány	
	Nem használt katalizátor	Használt katalizátor
N	1,89	1,92
C	19,41	7,73
H	2,9	2,01

Reakciókörülmények a használt katalizátor esetén: 100 °C, 30 bar CO, 8 óra, 1,6 mol% katalizátor
0,20 mmol jódbenzol, 0,50 mmol morfolin, 0,25 mmol trietilamin, 1ml DMF

2.2. A karbonilezési reakció

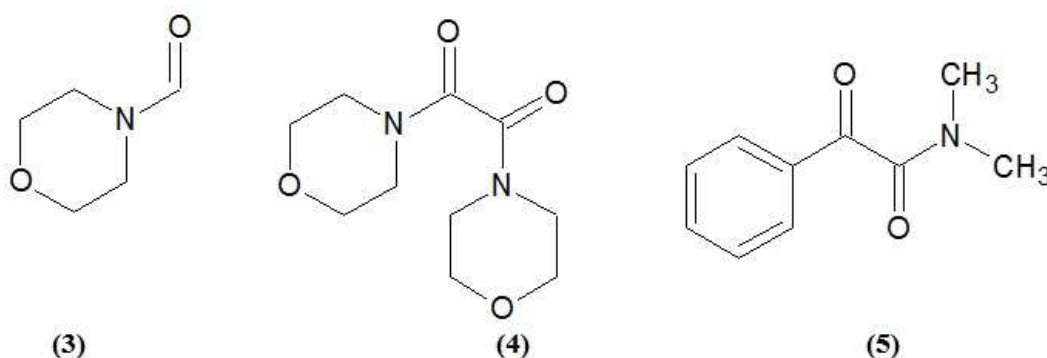
A modellreakció jódbenzol morfolin jelenlétében végzett aminokarbonilezése volt. Ezt a 7. ábra mutatja be.



7. ábra:

A jódbenzol aminokarbonilezési reakciója

A fenti reakció fő termékei az amid (1), illetve a kettős karbonilezett származék, a ketoamid (2). Ugyanakkor a reakciók során néhány esetben három melléktermék képződését is tapasztaltam. Egyik esetben a morfolin formilezése zajlott le (3), a másikon az oxálsav diamidja keletkezett (4), a harmadikban pedig az aromás gyűrű karbonilezése a DMF bomlásával képződő dimetilaminnal történt (5). Ezek szerkezetét a 8. ábra szemlélteti.



8. ábra:

A jódbenzol aminokarbonilezése során keletkező melléktermékek

A 3 és 5 melléktermékek képződését csak DMF-ben kivitelezett reakciók esetén tapasztaltam. A 3 és 4 morfolinszármazékok csak néhány százalékban keletkeztek és mivel a nukleofil reagens feleslegben volt jelen, így ezek nem zavarták a reakció lezajlását.

Mivel a katalizátor aminokarbonilezési reakciókban mutatott hatékonysága nagymértékben függ a reakció körülményeitől, így munkám során a reakcióidő és a szén-monoxid-nyomás változtatásával, valamint különböző oldószerekben vizsgáltam a katalizátor hatékonyságát, szelektivitását, és újrafelhasználhatóságát.

A reakciókat üvegbetétes autoklávban (9. ábra) hajtottam végre. Az autoklávba Ar atmoszféra alatt bemértem a katalizátort és a reakcióelegyet, majd 30, illetve 5 bar CO nyomáson, 100 °C hőmérsékletű olajfürdőbe helyeztem, ahol 3 vagy 8 órán keresztül kevertettem. A reakcióidő lejárta után, a klávet szétszereltem, a katalizátort argon atmoszféra alatt kb. 20-30 percig ülepítettem. A reakcióidő lejárta után leszívott elegyekből mintát vettem, majd gázkromatográfiás módszerrel meghatároztam a jódbenzol átalakulásának mértékét.



9. ábra:
Autokláv

2.3. A reakciókörülmények vizsgálata

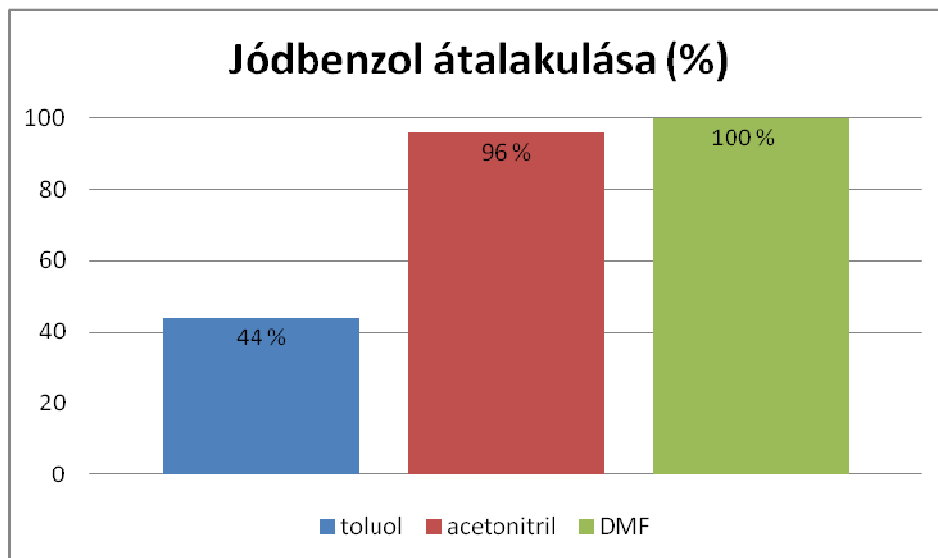
2.3.1. Az oldószer kiválasztása

Az előállított katalizátort a következő oldószerekben vizsgáltam: THF, acetonitril, DMF, toluol. A legjobb eredményeket DMF-ben értem el. Acetonitrilben is megfelelő volt az átalakulás, viszont toluolban és THF-ben a várakozásoknak megfelelően nem ment jól a reakció.

Ez egyrészt azzal magyarázható, hogy a tapasztalatok szerint a karbonilezési reakciók poláris oldószerekben könnyebben játszódnak le. Másrészt az alkalmazott bázis a reakció során képződő hidrogén-halogeniddel ionos vegyületet képez. A képződött trietilammónium-jodid apoláris oldószerekben nem oldódik. Ennek eredményeként apoláris oldószerekben (pl. toluolban) ez a só felhalmozódhat a katalizátor felületén, ezáltal csökkentheti az aktivitását.

Poláris oldószerekben (pl. DMF, acetonitril) viszont a só oldódik, ezért nem tud felhalmozódni és nem blokkolja a katalizátort.

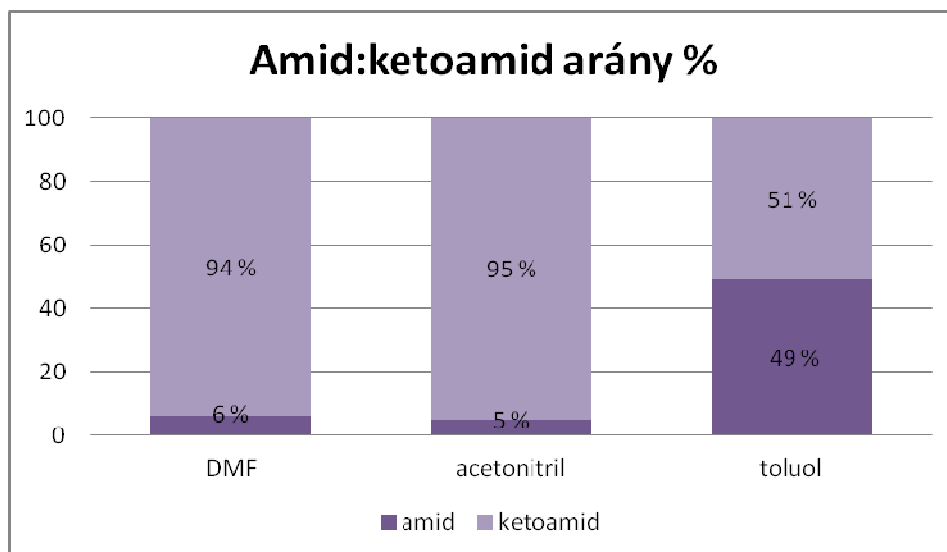
Az oldószer függvényében tapasztalt átalakulásokat a **10. ábra** tartalmazza. Mivel THF-ben egyáltalán nem keletkezett termék, így ezt nem tüntettem fel az ábrán.



10. ábra: Jódbenzol átalakulásának vizsgálata az oldószer függvényében

Reakciókörülmények: 100 °C, 8 óra, 1,6 mol% katalizátor, 1 ml oldószer
0,20 mmol jódbenzol, 0,50 mmol morfolin, 0,25 mmol trietilamin

A legjobban működő DMF és acetonitril oldószerek esetén jó szelektivitással jutottam kettős karbonilezett termékhez, míg toluolban az amid és a ketoamid közel azonos mennyiségben keletkezett. (**11. ábra**) Ez egyezik az imidazolium kationt tartalmazó katalizátorok jelenlétében tapasztalt eredményekkel. [21]



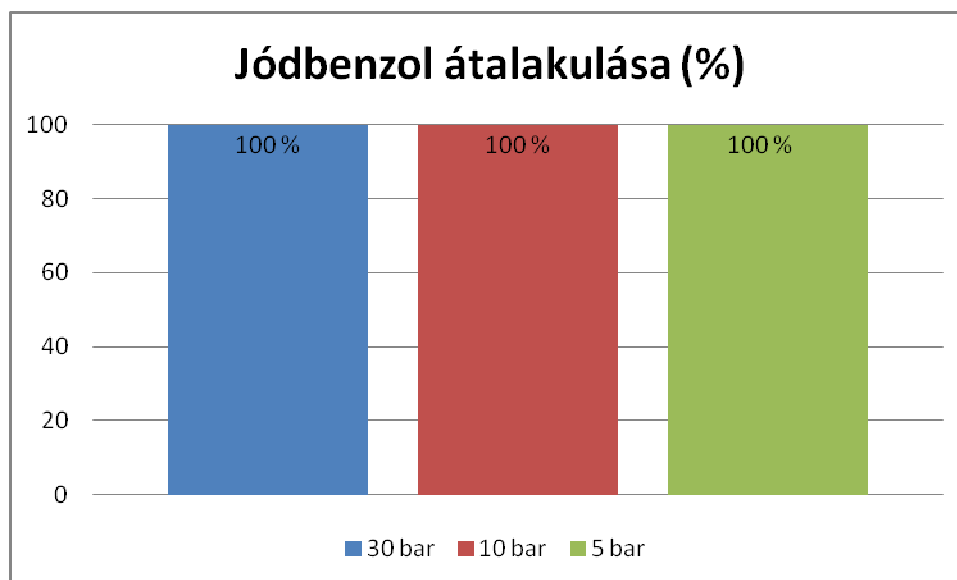
11. ábra: Amid:ketoamid arány vizsgálata az oldószer függvényében

Reakciókörülmények: 100 °C, 8 óra, 1,6 mol% katalizátor, 1 ml oldószer
0,20 mmol jódbenzol, 0,50 mmol morfolin, 0,25 mmol trietilamin

2.3.2. A CO-nyomás változtatása

Miután kiválasztottam a megfelelő oldószert, azt vizsgáltam, milyen nyomás kedvez jobban az amid és a ketoamid képződésének. Először 30, majd 10 és 5 bar nyomáson teszteltem a modellreakciót. Az eredményeket a **12. ábra** mutatja.

Kisebb nyomáson azért végeztem vizsgálatokat, mert az ipari felhasználás szempontjából az a kedvezőbb. Egyrészt kisebb a beruházás és a gyártás költsége, másrészt biztonságosabb is.



12. ábra: Jódbenzol átalakulásának vizsgálata a nyomás változtatásának függvényében

Reakciókörülmények: 100 °C, 8 óra, 1,6 mol% katalizátor, 1 ml DMF
0,20 mmol jódbenzol, 0,50 mmol morfolin, 0,25 mmol trietilamin

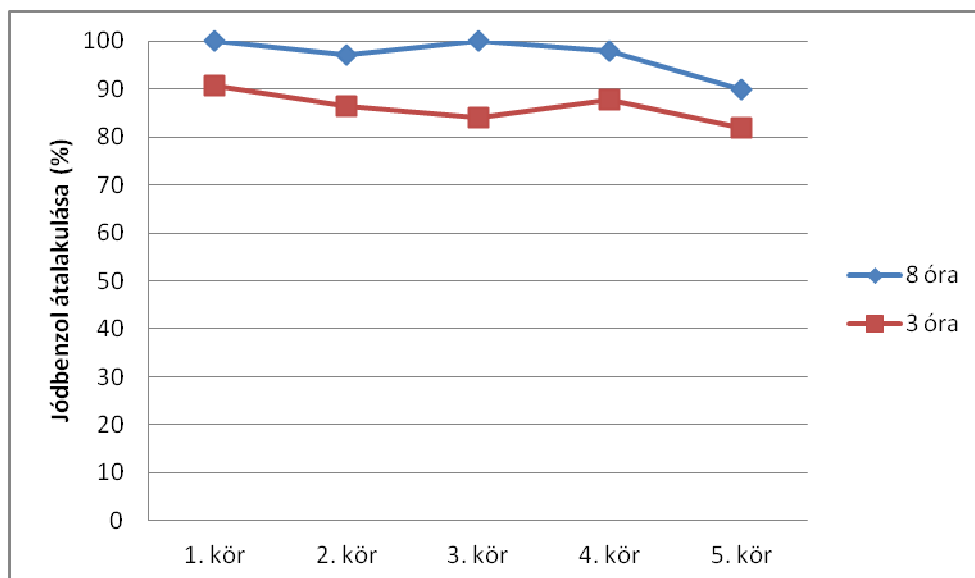
Látható, hogy DMF-ben a jódbenzol átalakulása a nyomástól függetlenül teljes 8 óra reakcióidő esetén. Azt, hogy ez mennyire változik a katalizátor újra felhasználása során egy későbbi fejezetben vizsgálom.

2.4. A katalizátor többszöri felhasználása

2.4.1. A reakcióidő változtatása

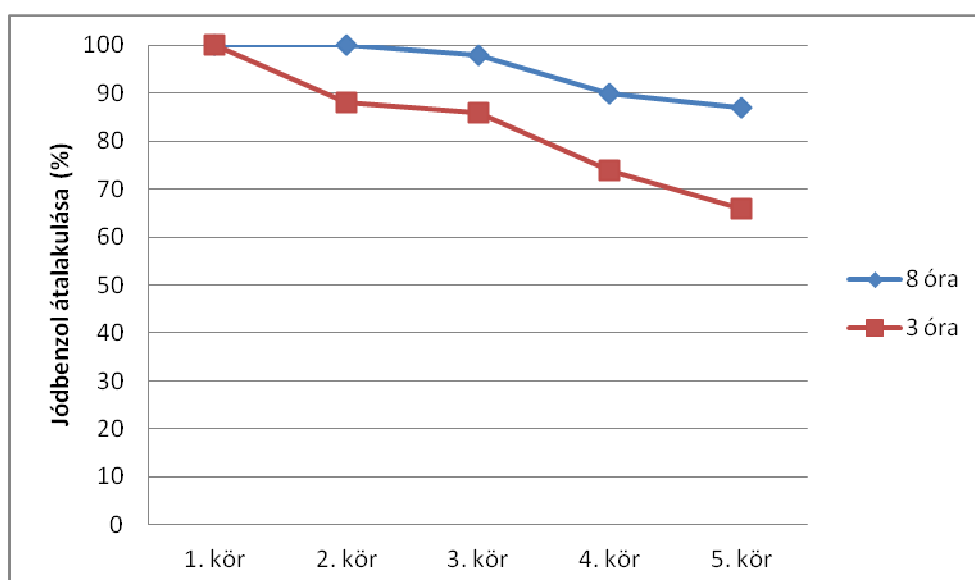
Ezután a reakcióidő befolyásoló szerepét vizsgáltam. Először a modell reakciót 8, majd 3 órás reakcióidővel hajtottam végre, 5, 10 és 30 bar nyomáson is. Itt egyúttal már a katalizátor újra felhasználhatóságának változását is figyelemmel kísértem. (**13., 14. és 15. ábra**)

Ezt úgy kiviteleztem, hogy a reakció lejárta után a katalizátort argon atmoszférában ülepítettem, majd egy fecskendővel leszívtam róla a reakcióelegyet. Ezután friss reakcióelegyet mértem az autoklávba, majd adott CO-nyomáson, 100 °C-on, további 3 vagy 8 órán át reagáltattam. Ezt addig ismételtettem, amíg jó volt az átalakulás.



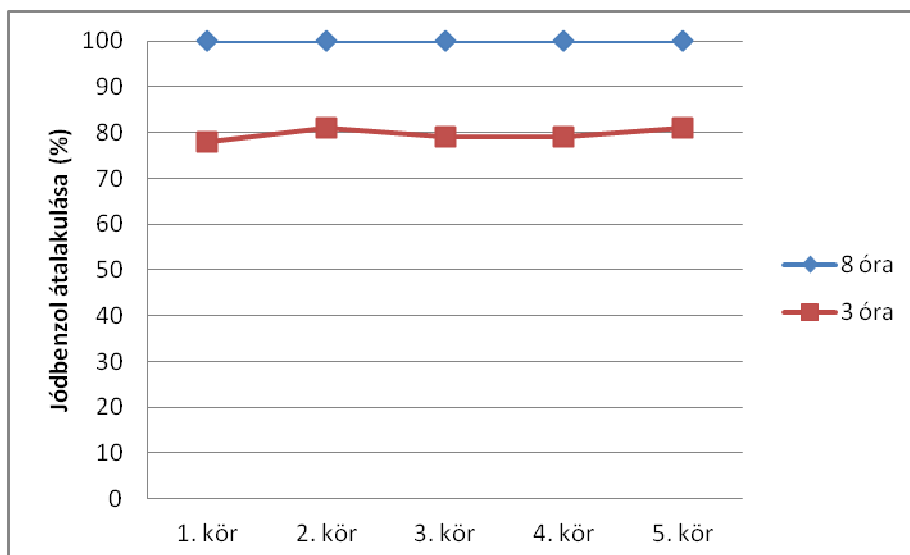
13. ábra: Jódbenzol átalakulásának vizsgálata a reakcióidő függvényében 5 bar nyomáson

Reakciókörülmények: 100 °C, 5 bar CO, 1,6 mol% katalizátor, 1 ml DMF
0,20 mmol jódbenzol, 0,50 mmol morfolin, 0,25 mmol trietilamin



14. ábra: Jódbenzol átalakulásának vizsgálata a reakcióidő függvényében 10 bar nyomáson

Reakciókörülmények: 100 °C, 10 bar CO, 1,6 mol% katalizátor, 1 ml DMF
0,20 mmol jódbenzol, 0,50 mmol morfolin, 0,25 mmol trietilamin



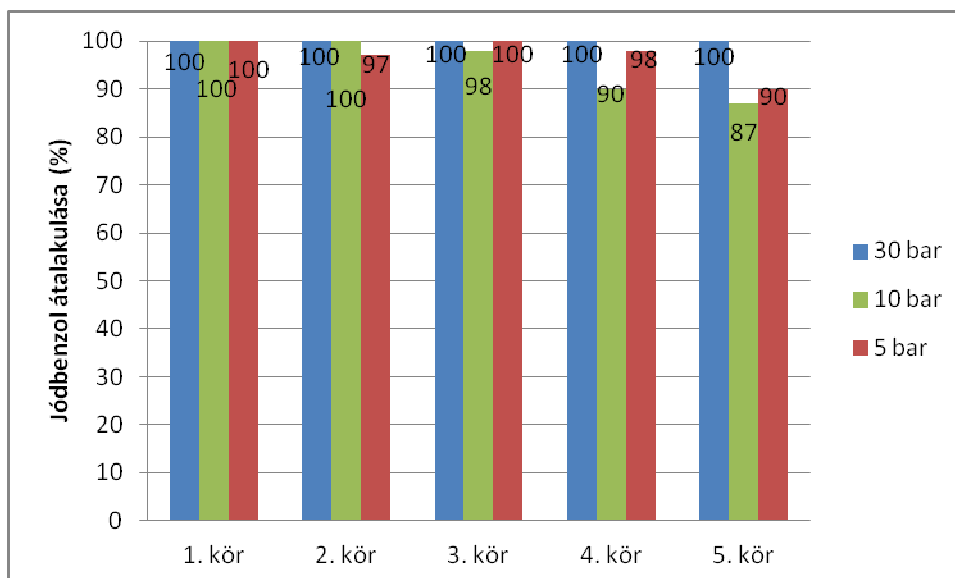
15. ábra: Jódbenzol átalakulásának vizsgálata a reakcióidő függvényében 30 bar nyomáson

Reakciókörülmények: 100 °C, 30 bar CO, 1,6 mol% katalizátor, 1 ml DMF
0,20 mmol jódbenzol, 0,50 mmol morfolin, 0,25 mmol trietilamin

A várakozásoknak megfelelően 8 órás reakcióidő mellett a nyomástól függetlenül teljesebb az átalakulás. A legjobb eredményeket 30 bar szén-monoxid nyomáson értem el. Látható, hogy 8 órás reakcióidő esetén az átalakulás még az 5. kör után is teljes, de a 3 órás reakció esetén is stabilan 80 % környékén marad. Ezzel szemben a jódbenzol átalakulása 5 és 10 bar-on már a 2. illetve a 3. körben csökkenni kezd. A 10 bar-on bekövetkező, az 5-bar-os kísérletnél erőteljesebb aktivitás-csökkenés szokatlan és további vizsgálatokat igényel.

2.4.2. A katalizátor többszöri felhasználásának összehasonlítása különböző nyomáson.

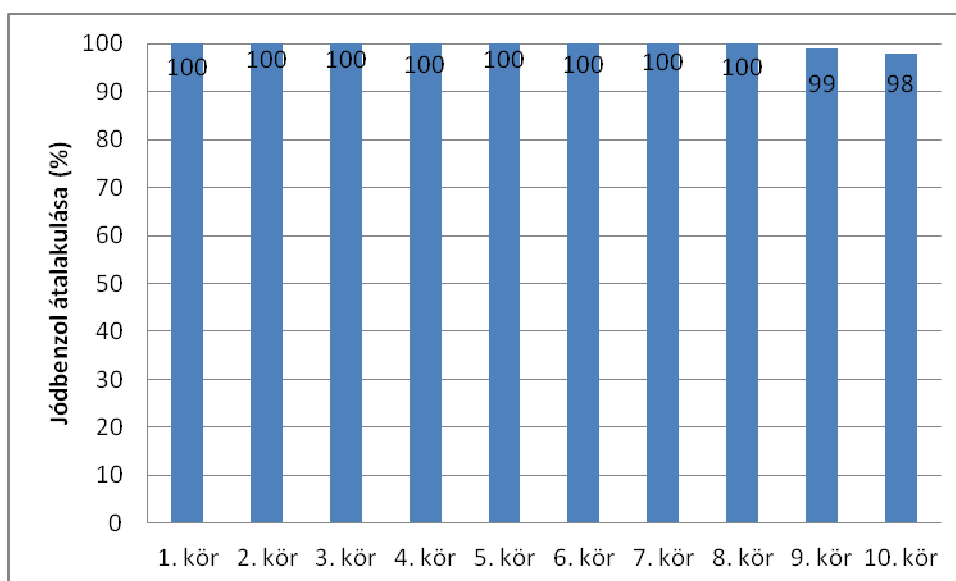
Különböző szén-monoxid nyomásokon összehasonlítottam a katalizátor újra hasznosíthatóságát és szelektivitását. (16. ábra)



16. ábra: Katalizátor újra felhasználhatóságának vizsgálata

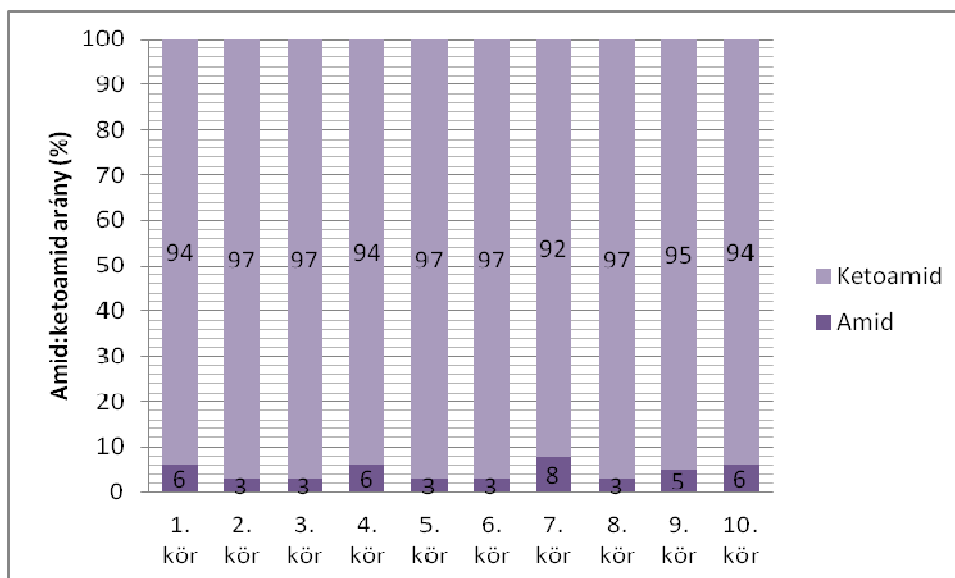
Reakciókörülmények: 100 °C, 8 óra, 1,6 mol% katalizátor, 1 ml DMF
0,20 mmol jódbenzol, 0,50 mmol morfolin, 0,25 mmol trietilamin

Látható, hogy a katalizátor újrafelhasználhatósága 30 bar-on a legjobb. Míg 5 és 10 bar szén-monoxid nyomás alkalmazásakor a jódbenzol átalakulása már a 3. illetve 4. körtől csökken, addig 30 bar-on ez csak a 9. körben következik be. (17. ábra)



17. ábra: Átalakulás változása a reakció ismétlése során 30 bar nyomáson

Reakciókörülmények: 100 °C, 8 óra, 30 bar, 1,6 mol% katalizátor, 1 ml DMF
0,20 mmol jódbenzol, 0,50 mmol morfolin, 0,25 mmol trietilamin



18. ábra: Amid:ketoamid arány változása a reakció ismétlése során 30 bar nyomáson

Reakcióköörülmények: 100 °C, 8 óra, 30 bar, 1,6 mol% katalizátor, 1 ml DMF
0,20 mmol jódbenzol, 0,50 mmol morfolin, 0,25 mmol trietilamin

Ebben a reakciósorozatban az amid:ketoamid arány sem változott lényegesen, és a sorozat egyértelműen a ketoamidra mutatott szelektivitást. (18. ábra)

2. táblázat: Amid:ketoamid arány vizsgálata

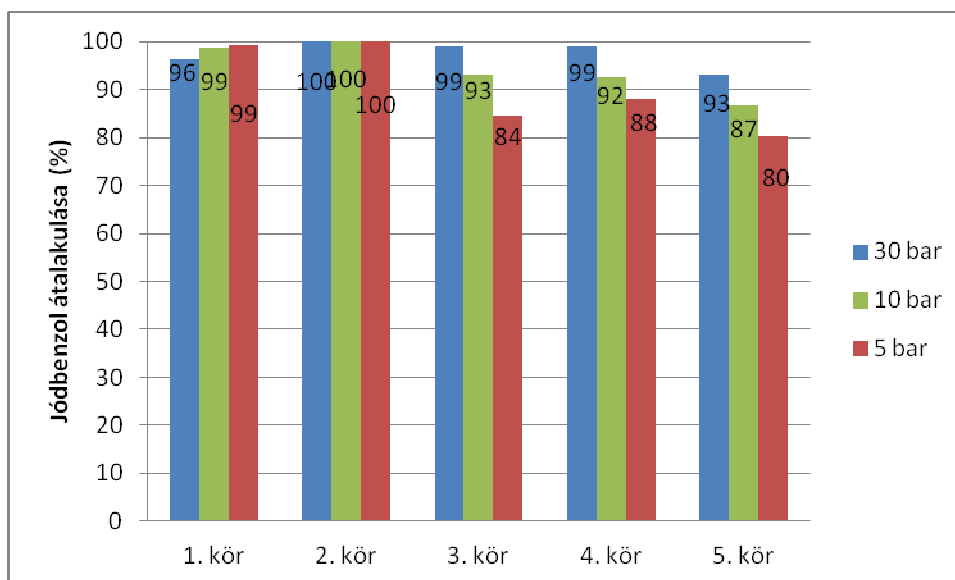
		30 bar			10 bar			5 bar		
Reakcióidő		1	2	5	1	2	5	1	2	5
8 óra	1. kör	6	91	3	23	76	1	26	72	2
	2. kör	3	90	7	14	80	6	12	80	8
	3. kör	3	83	14	13	75	12	9	82	9
	4. kör	5	87	8	13	78	9	11	75	14
	5. kör	3	89	8	11	79	10	8	79	13
3 óra	1. kör	7	92	1	29	67	4	15	85	0
	2. kör	9	89	2	20	80	0	13	85	2
	3. kör	10	87	3	16	80	4	13	85	2
	4. kör	10	87	3	17	78	5	13	84	3
	5. kör	11	85	4	17	79	4	12	84	4

Reakcióköörülmények: 100 °C, 1,6 mol% katalizátor, 1 ml DMF
0,20 mmol jódbenzol, 0,50 mmol morfolin, 0,25 mmol trietilamin

Az amid:ketoamid arányokat különböző nyomásokon és különböző reakcióidő esetén összehasonlítva (2. táblázat) látható, hogy a katalizátor egyértelműen ketoamidra mutat szelektivitást. Az is megfigyelhető, hogy kisebb nyomásokon az amid mennyisége nagyobb, mint 30 bar-on. A jódbenzol átalakulását ugyancsak befolyásoló, 5 melléktermék arányát is vizsgáltam a katalizátor újra felhasználhatósága során. Megfigyelhető, hogy mennyisége a 3

órás reakciók esetén általában kisebb, míg a 8 órás reakciókban megközelíti vagy akár meg is haladja az amid mennyiségét.

A vizsgált oldószerek közül a modellreakció egyértelműen DMF-ben működött a legjobban, de a katalizátor aktivitása acetonitrilben is jó eredményeket mutatott, így ebben az oldószerben is tanulmányoztam különböző körülmények között a reakciót. (19. ábra)



19. ábra: Katalizátor újra felhasználhatóságának vizsgálata acetonitrilben

Reakciókörülmények: 100 °C, 8 óra, 1,6 mol% katalizátor, 1 ml acetonitril
0,20 mmol jódbenzol, 0,50 mmol morfolin, 0,25 mmol trietilamin

Látható, hogy acetonitrilben a jódbenzol átalakulása a katalizátor újra felhasználása során nem mutat szabályos tendenciát. Az 1. körökben az alkalmazott nyomástól függetlenül, a jódbenzol csekély mennyisége visszamarad, majd a 2. körben teljes az átalakulás, ezt követően csökkenni kezd. Ez a váltakozás minden bizonnyal az oldószer sajátossága, a tanszéken korábban acetonitrilben végrehajtott kísérletek is hasonló eredményeket mutatnak.

3. táblázat: Amid:ketoamid arány vizsgálata acetonitril oldószerben

		30 bar	10 bar	5 bar
Reakcióidő		1/2	1/2	1/2
8 óra	1. kör	5/95	13/87	14/86
	2. kör	7/93	22/78	27/73
	3. kör	7/93	20/80	25/75
	4. kör	8/92	26/74	27/73
	5. kör	8/92	20/80	22/78

Reakciókörülmények: 100 °C, 1,6 mol% katalizátor, 1 ml acetonitril
0,20 mmol jódbenzol, 0,50 mmol morfolin, 0,25 mmol trietilamin

Az amid:ketoamid arányt (**3. táblázat**) vizsgálva, megállapítható, hogy a katalizátor acetonitrilben is ketoamidra mutat szelektivitást. Az is megfigyelhető, hogy 5 és 10 bar-on nagyobb mennyiségben keletkezik amid, mint 30 bar-on, akárcsak a DMF-ben végrehajtott reakciók esetén. Azonban a DMF-ben rendszeresen képződő melléktermék (**5**) acetonitrilben végrehajtott reakciók esetén nem jelenik meg. Ilyen szempontból tehát az acetonitril oldószernek jobb a szelektivitása.

2.5. A palládium kioldódás vizsgálata

A továbbiakban azt vizsgáltam, hogy a reakciót milyen típusú palládium részecskék katalizálják. A katalitikusan aktív részecske lehet nanorészecske, vagy a reakció közben képződő palládium komplex.

Ennek megállapítása történhet úgy, hogy a reakciót megállítjuk, mielőtt teljesen lejátszódna, majd szűrővel eltávolítjuk a reakcióelegyet. Ezután a reakcióelegyet két részre osztjuk, és az egyikhez adunk egy csepp elemi higanyt. Majd újra nyomás alá helyezzük a reakcióelegyet, és tovább melegítjük pár órán keresztül.

Ha a katalízisben kizárólag a hordozó felületéhez kötődő palládium vesz részt, a heterogén katalizátor kiszűrése után további átalakulás nem tapasztalható. Ha ekkor is lejátszódik a karbonilezés és a folyamatot nanorészecskék katalizálják, akkor a reakcióelegyhez adott elemi higany azokkal amalgámot képezve katalizátorméregként hat. Ellenkező esetben a higany nem befolyásolja a reakció lejátszódását.

DMF-ben összemértem a szokásos reakcióelegyet, majd nyomás alatt olajfürdőben fél órán keresztül kevertettem. A katalizátort hagytam kiülepedni, majd leszívtam róla a reakcióelegy $\frac{3}{4}$ részét, és két részre osztva két külön autoklávba mértem be. Az egyikhez egy csepp higanyt is adtam, majd mind a kettőt nyomás alatt olajfürdőben további 3 órán keresztül kevertettem. Végül gázkromatográfiás vizsgálattal határoztam meg mindhárom minta összetételét. Az eredményeket az **4. táblázat** tartalmazza.

4. táblázat: A katalizátor vizsgálata elemi higannyal

Reakcióidő	Jódbenzol (%)	Amid (1) (%)	Ketoamid (2) (%)
30 perc	60	7	33
3 óra+Hg	50	4	46
3 óra	36	5	59

Reakciókörülmények: 100 °C, 5 bar CO, 3 óra, 1 ml DMF
0,20 mmol jódbenzol, 0,50 mmol morfolin, 0,25 mmol trietilamin

Látható, hogy higany jelenlétében a reakció kisebb mértékben ment tovább, mint higany nélkül. Ebből arra lehet következtetni, hogy a reakció során többségében Pd nanorészecskék szabadulnak fel, melyek biztosítják a reakció lejátszódását, akár a szilárd katalizátor jelenléte nélkül is. Azonban kisebb mennyiségben a Pd komplex formájában is jelen van a rendszerben, ezért folytatódhatott Hg jelenlétében is a jódbenzol átalakulása.

A higanyos kísérletet egy kísérletben már használt katalizátorral ismét elvégeztem, ennek eredményeit az **5. táblázat** tartalmazza. Az előző kísérlethez hasonlóan a reakció higany jelenlétében is tovább ment, de csak nagyon minimális mértékben. Ez arra utal, hogy a komplex formában jelen lévő Pd mennyisége a katalizátor többszöri felhasználása során már a második körben is csökken.

5. táblázat: A katalizátor vizsgálata elemi higannyal (2)

Reakcióidő	Jódbenzol (%)	Amid (1) (%)	Ketoamid (2) (%)
30 perc	62	8	30
3 óra+Hg	60	9	31
3 óra	42	14	44

Reakciókörülmények: 100 °C, 5 bar CO, 3 óra, 1 ml DMF
0,20 mmol jódbenzol, 0,50 mmol morfolin, 0,25 mmol trietilamin

Ezután a palládium katalizátorról történő lemosódását vizsgáltam. A mintákról az oldószert eltávolítottam, ezt követően salétromsavval feltártam, majd ICP-AES segítségével meghatároztuk a lemosódott palládium mennyiségét.

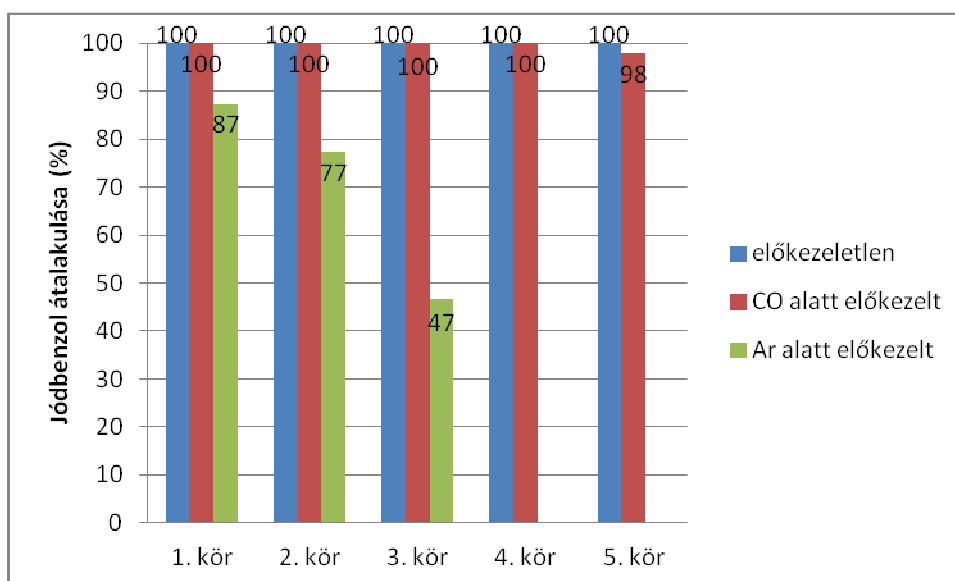
6. táblázat: A kioldódott palládium mennyisége DMF oldószerben lejátszódó reakció esetén

	Kioldódott Pd mennyisége (%)
1. kör	46
5. kör	6
9. kör	4

Reakciókörülmények: 100 °C, 30 bar CO, 3 óra, 1,6 mol% katalizátor, 1 ml DMF
0,20 mmol jódbenzol, 0,50 mmol morfolin, 0,25 mmol trietilamin

A tájékozódó jellegű feltárás (**6. táblázat**) után azt tapasztaltam, hogy az első körben a katalizátor Pd-tartalmának 46%-a leoldódik. A további körökben a lemosódás jelentős mértékben csökken. Az első körben tapasztalt jelentős mértékű lemosódás oka az lehet, hogy a Pd egy része nem rögzült a katalizátor felületén. A nem megkötött palládium eltávolítása érdekében a katalizátort szén-monoxid, illetve argon atmoszférában 1 órán keresztül előkezelttem a szokásos reakciókörülmények között.

Az argon atmoszférában előkezelt katalizátor hatékonysága nem bizonyult jónak, már a 3. körben visszamaradt a jódbenzol mennyiségének közel fele. A CO alatt előkezelt katalizátor aktivitása hasonló az előkezeletlenéhez. (20. ábra)



20. ábra: A CO, ill. Ar alatt előkészített katalizátorral végrehajtott reakciók átalakulásának összehasonlítása

Reakciókörülmények: 100 °C, 30 bar CO, 8 óra, 1,6 mol% katalizátor, 1 ml DMF
0,20 mmol jódbenzol, 0,50 mmol morfolin, 0,25 mmol trietilamin

A Pd lemosódását a CO atmoszféra alatt előkészített katalizátor esetén is megvizsgáltam. Az eredményeket a 7. táblázat foglalja össze. Látható, hogy a palládium mennyiségének egy része, a várakozásnak megfelelően már az előkészítés során lemosódott, a palládium-veszteség azonban kisebb, mint korábban volt. A további körökben a reakcióelegybe kerülő palládium mennyisége nagyjából azonos az előző kísérletben tapasztalttal. Valószínű, hogy az első körben a hordozó felületéről leoldódó piridíniumsó magával viszi a katalizátor egy részét.

7. táblázat: A feltárás eredményei az előkészített katalizátor esetén

			Kioldódott Pd mennyisége (%)
1.	CO atmoszférában előkezelt katalizátor	0. kör	18
2.		1. kör	3
3.		2. kör	7
4.		3. kör	6
5.		4. kör	4
6.		5. kör	5

Reakciókörülmények: 100 °C, 30 bar CO, 8 óra, 1,6 mol% katalizátor, 1 ml DMF
0,20 mmol jódbenzol, 0,50 mmol morfolin, 0,25 mmol trietilamin

A fentiek alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a ciklus elején lemosódó nagy mennyiségű palládiumot az ionfolyadék elsősorban komplexek formájában stabilizálja, és a folyadékfázisban tartja. A két kísérlet alapján úgy tűnik, hogy az oldatba kerülő palládium mennyisége nő az első kör reakcióidejének növelésével. Ennek bizonyítása azonban még további vizsgálatokat igényel.

Mindezek alapján felmerülhet a kérdés, hogy egyáltalán szükség van-e az ionfolyadékra a katalizátor készítésénél. A tanszéken korábban már teszteltek olyan katalizátorokat, ahol a palládiumot ionfolyadék felhasználása nélkül, közvetlenül a szilikagélra vitték. Ionfolyadék hiányában 3 órás reakcióidő mellett, 5 kör alatt a katalizátor aktivitása 85%-ról 55%-ra, 8 órás reakciókban pedig 98%-ról 45%-ra csökkent. [20] Az ionfolyadéknak tehát fontos szerepe van a megfelelően stabil katalizátor kialakításában.

3. Metodikai rész

3.1. Felhasznált anyagok

Az aminokarbonilezési reakció kivitelezéséhez használt jódbenzol és az ionfolyadékként használt 1-butil-4-metilpiridínium-klorid a Fluka, a trietilamin, a toluol, a tetrahidrofurán, az N,N-dimetilformamid és az acetonitril a Sigma-Aldrich cég gyártmánya volt. A hordozóként alkalmazott szilikagélt a Merck cégtől szereztük be (szemcseméret: 0,063-0,200 mm).

3.2. Analitikai vizsgálatok

Az egyes reakciókban az átalakulást és a termékarányokat gázkromatográfiás méréssel követtem nyomon. A vizsgálatok HP 4890D készüléken, 30 m-es HP-1 kolonnán történtek.

A termékek szerkezetének meghatározása tömegszelektív detektorral ellátott gázkromatográf, Shimadzu GCMS-QP2010 SE készülék segítségével történt.

A minták palládium tartalmát salétromsavas roncsolást követően ICP méréssel határozták meg.

3.3. A katalizátor előállítása

Egy Schlenk-edénybe Ar atmoszféra alatt bemértem 200 mg 1-butil-4-metil-piridínium-kloridot, hozzámértem 0,02 mmol (20,7 mg) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ -ot, majd 2 ml acetonitrilt és 2 ml tetrahidrofuránt. Ekkor egy vöröses-lilás színű elegyet kaptam. 1 óra kevertetés után hozzáadtam 550 mg szilikagélt, majd tovább kevertettem 24 órán át. Ezt követően az

oldószert csökkentett nyomáson eltávolítottam, és a katalizátort vákuumban szárítottam. Az elkészült katalizátornak vöröses barna színe volt. Az ICP mérés alapján a katalizátor palládium-tartalma: 0,48%.

3.4. Karbonilezési reakciók kivitelezése

A reakciókat szén-monoxid nyomás alatt, üvegbetétes autoklávban végeztem. Egy autoklávba inert (Ar) atmoszféra alatt bemértem 0,0032 mmol Pd-tartalmú katalizátort. Hozzáadtam 0,20 mmol (22,4 μ l) jódbenzolt, 0,50 mmol (34,8 μ l) trietilamint, és 0,25 mmol (43,7 μ l) morfolint, majd 1 ml oldószert. Ezután az elegyet 100°C-on, adott szén-monoxid nyomáson, 8 órán át kevertettem.

A reakcióidő letelte után, a katalizátort 15-20 percig ülepítettem, majd egy fecskendő segítségével leszívtam róla a reakció-elegyet.

3.5. Higany jelenlétében elvégzett kísérlet

Egy autoklávba összemértem 0,20 mmol jódbenzolt, 0,25 mmol trietil-amint, és 0,50 mmol morfolint, majd ehhez adtam 0,0032 mmol Pd-tartalmú katalizátort és 1 ml DMF-et. Az elegyet 30 bar CO-nyomás alatt, 100 °C-os olajfürdőben 30 percig kevertettem. Miután kihűlt, az elegy kb. $\frac{3}{4}$ részét leszűrtem, majd a maradékból gázkromatográfiás mérést végeztem. A leszűrt részt kettéválasztottam és két külön autoklávba töltöttem. Az egyikhez adtam egy csepp higanyt, majd mindkettőt 30 bar nyomás alatt, 100 °C-on tovább kevertettem 3 órán keresztül. Ezt követően a kihűlt mintákat is gázkromatográfiás mérésnek vettem alá.

3.6. Az előállított vegyületek tömegspektruma

(1) (m/z/rel. int.): 190(M^+)/30; 176/8; 105/100; 86/16; 77/52; 56/18; 51/16

(2) (m/z/rel. int.): 219(M^+)/12; 114/40; 105/100; 86/12; 77/62; 51/18; 42/20

(3) (m/z/rel. int.): 115(M^+)/100; 100/73; 86/43; 72/22; 56/84; 42/73

(4) (m/z/rel. int.): 228(M^+)/6; 114/70; 86/100; 70/92; 56/12; 42/6; 40/30

(5) (m/z/rel. int.): 177(M^+)/8; 105/100; 72/50; 51/16

Összefoglalás

Tudományos diákköri munkám során céloom piridíniumkationt tartalmazó ionfolyadék segítségével rögzített palládium katalizátor jelenlétében lejátszódó aminokarbonilezési reakciók vizsgálata.

A katalizátor aktivitását morfolin és jódbenzol reakciójában vizsgáltam, különböző oldószerekben. Megállapítottam, hogy a reakció DMF-ben működik a legjobban, itt a legjobb a katalizátor újrafelhasználhatósága.

A CO nyomás változtatásának hatását is vizsgáltam. Azt tapasztaltam, hogy kísérletek során mindig a kettős karbonilezett termék keletkezett nagyobb hozammal.

A katalizátor higany-mérgezéses vizsgálatai bebizonyították, hogy a reakció során a palládium nanorészecskék és komplexek formájában egyaránt előfordul a rendszerben.

Az elvégzett reakciók során a palládium lemosódását ICP-AES módszerrel állapítottam meg. Mivel az első körökben a palládium mennyiségének nagy része lemosódott, ezért próbálkoztam a katalizátor Ar illetve CO atmoszféra alatt történő előkezelésével is.

Megállapítottam, hogy a katalizátor a palládium-veszteség ellenére is elhanyagolható aktivitás-csökkenéssel 30 bar nyomáson akár 10 körön keresztül is felhasználható.

Eddig csak fizikailag kötött ionfolyadékot tartalmazó katalizátort vizsgáltam. A továbbiakban szeretnék olyan katalizátorokat is tesztelni, ahol az ionfolyadékot kovalens kötés rögzíti a hordozóhoz, illetve szeretnék más piridínium sókkal is kísérletezni az ionfolyadék előállításánál.

Irodalomjegyzék

1. Sowmiah S., Srinivasadesikan V., Tseng M.-C., Chu Y.-H. *Molecules*. 2009, 14, 3780.
2. Ye L., Sa-Sa W., Wei L., Qing-Xia W., Hai-Hong W., Guo-Hua G. *Cur. Org. Chem.* 2009,13.
3. Li X., Lin Q., Ma L. *Ultrasonics Sonochem.* 2010, 17, 752.
4. Zhiying D., Yanlong G., Juan Z., Laiying Z., Youquan D. *Journal of Mol. Cat. A: Chem.* 2006, 250, 163.
5. Wang H-L., Li K-X., Chen L., Yan Z-C. *Catal. Lett.* 2010, 139, 151.
6. Ju H-J., Ahn J-Y., Manju M-D., Kim K-H., Park D-W. *Korean J. Chem. Eng.* 2008, 25, 471.
7. Zhang L., Fu X., Gao G. *ChemCatChem*. 2011,3, 1359.
8. Wu G. G., Wong Y., Poirier M. *Organic Lett.* 1999, 1, 745.
9. Amatore C., Jutand A. *Acc. Chem. Res.* 2000, 33, 314.
10. Portnoy M., Milstein D. *Organometallics*. 1993, 12, 1655.
11. Takács A., Farkas R., Kiss M., Petz A., Csók Zs., Kollár L. *Magyar Kémiai Folyóirat*. 2013, 119, 120.
12. Moser W. R., Wang A. W., Kildhal N. K. *Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 2816.
13. Yamamoto T., Yamamoto A., Ozawa F., Soyma H. *Tetrahedron Lett.* 1982, 23, 3383.
14. Ozawa F., Yamamoto A. *Chem. Lett.* 1982, 11, 865.
15. Yan Y.- Y., Zuo H.- P., Jin Z.- L. *React. Funct. Polym.* 1997,1,21.
16. Takehiko S., Mayur V. K., Shinde A. R., Bhalchandra B. *Journal of Mol. Cat. A: Chem.* 2014, 385, 91.
17. Burguete M. I., García-Verdugo E., Korbass N., Luis S. V., Sans V., Skolova M. *Pure Appl. Chem.* 2009, 81, 1991.
18. Dang T. T., Zhu Y., Ghosh C. S., Chen A., Chai L. L. C., Seayad A. M. *Chem. Commun.* 2012, 48, 1805.
19. Dang T. T., Zhu Y., Ngiam J. S. Y., Ghosh S. C., Chen A., Seayad A. M. *Am. Chem. Soc.* 2013, 3, 1406.
20. Papp M., Skodáné Dr. F. R. *Journal of Mol. Cat. A: Chem.* 2013, 378, 193.

Köszönetnyilvánítás

Nagyon köszönöm témavezetőmnek, Skodáné Dr. Földes Ritának türelmét, támogatását, és hasznos tanácsait, melyekkel munkámat segítette.

Köszönettel tartozom Urbán Bélának a gyakorlati munkában és a felmerülő problémák megoldásában nyújtott segítségéért.

Köszönöm a segítséget Papp Máténak, Fehér Csabának és a Szerves Kémia Intézeti Tanszék dolgozóinak.

Veszprém, 2014. november 2.

Nagy Petra