



**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

Tartalomjegyzék

A dolgozatban használt rövidítések listája:	3
Bevezetés.....	4
1. Irodalmi összefoglaló	5
1.1. Ionfolyadékokról általánosan	5
1.2. Piridin tartalmú ionfolyadékok jellemzése, és alkalmazása katalitikus reakciókban	6
1.3. A karbonilezési reakciók mechanizmusa.....	7
1.4. Homogén és heterogén katalízis és az alkalmazott katalizátor típusok.....	10
2. Kísérleti eredmények.....	12
2.1. Palládium katalizátor előállítása és vizsgálatai	12
2.2. A karbonilezési reakció	14
2.3. A reakciókörülmények vizsgálata	15
2.3.1. Az oldószer kiválasztása	15
2.3.2. A CO-nyomás változtatása	17
2.4. A katalizátor többszöri felhasználása	17
2.4.1. A reakcióidő változtatása	17
2.4.2. A katalizátor többszöri felhasználásának összehasonlítása különböző nyomáson.	19
2.5. A palládium kioldódás vizsgálata.....	23
3. Metodikai rész	26
3.1. Felhasznált anyagok	26
3.2. Analitikai vizsgálatok	26
3.3. A katalizátor előállítása	26
3.4. Karbonilezési reakciók kivitelezése	27
3.5. Higany jelenlétében elvégzett kísérlet	27
3.6. Az előállított vegyületek tömegspektruma	27
Összefoglalás.....	28
Irodalomjegyzék.....	29
Köszönetnyilvánítás	30

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.

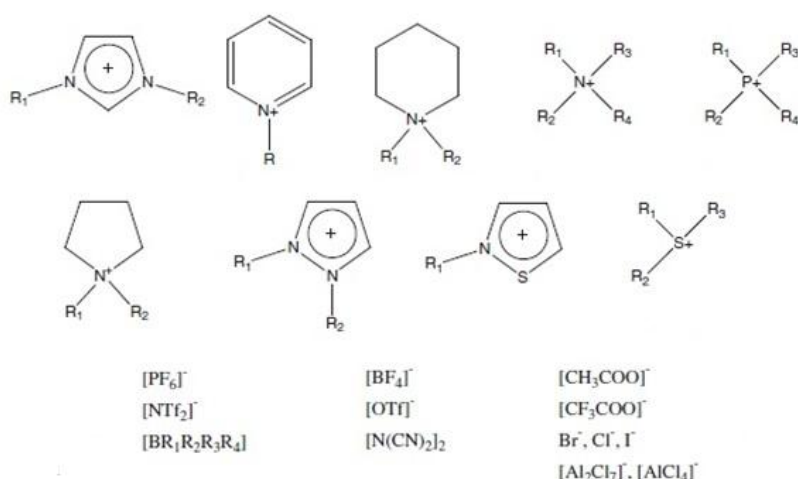
1. Irodalmi összefoglaló

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 hidrofób, 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 kémiaiag 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 észterezés 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]

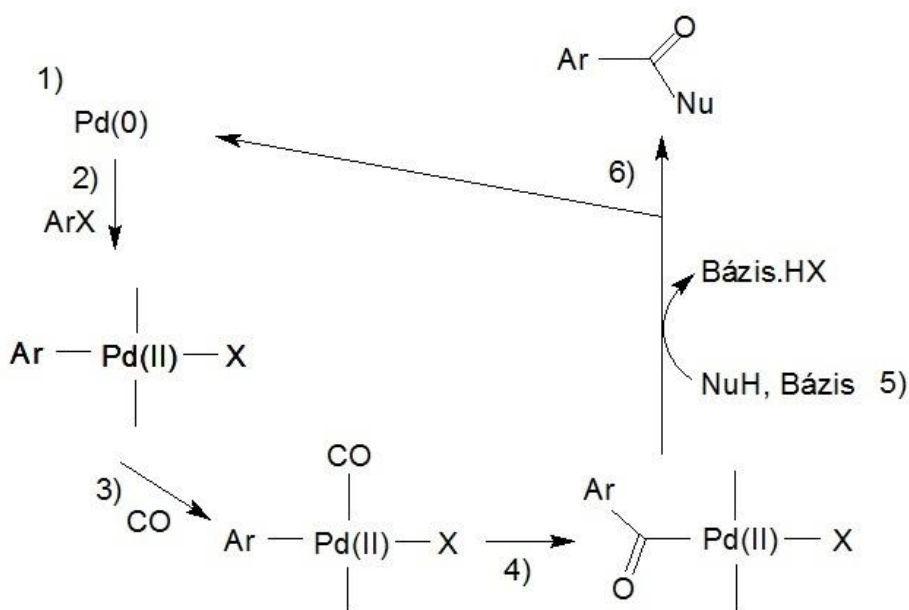
A piridíniumkationt tartalmazó ionfolyadékokat nem csak katalizátorként, hanem oldószerként is alkalmazzák katalitikus reakciókban. Wu és munkatársai a karbonilezési reakciók regioszelektivitását 2,5-dibrómmetil-piridin esetén a kettes pozícióra nézve vizsgálták Pd(II)-komplex katalizátor alkalmazásával. 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 redukív eliminációját)
- más potenciális ligandumok jelenléte



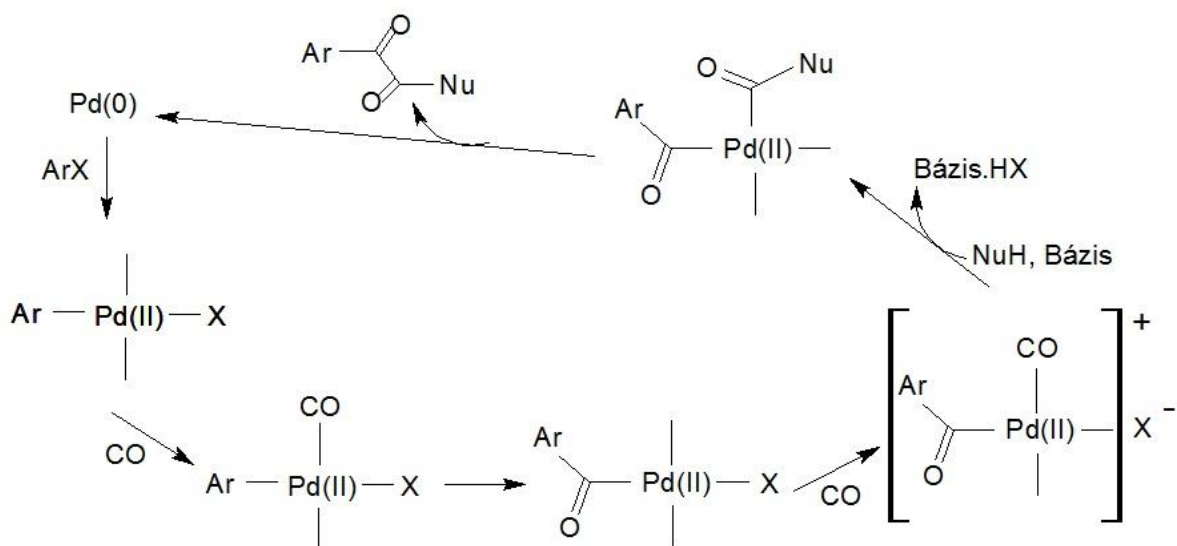
2. ábra:
A palládium katalizált karbonilezési reakciók egyszerűsített mechanizmusa

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 addicionálódik.
- 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 visszkapjuk 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 karboxilátsoportot 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 visszkapjuk 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.

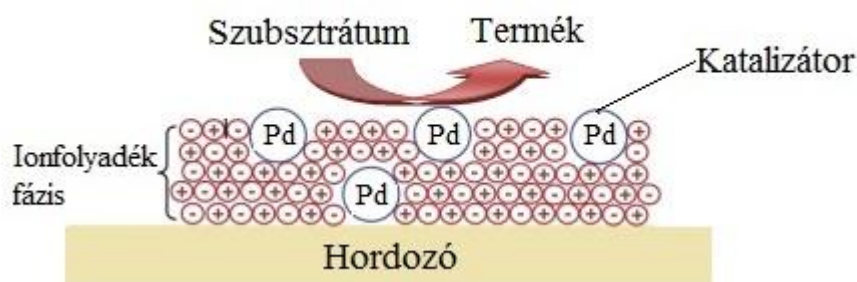
A heterogén katalizátorok e problémákra megoldást jelentenek, továbbá olcsóbbak is, mint a homogén katalizátorok, viszont általában kevésbé szelektívek. A legjobb megoldás tehát a homogén és heterogén katalízis előnyeinek egyesítése.

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 kötással 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 felhasználtak. Az újratermelhetőséget 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. Víztmentes körülmények között, száraz DMF-ben redukálták az adszorbeálható 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 újratermelhetősége 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% fölélt 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 esetén 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]

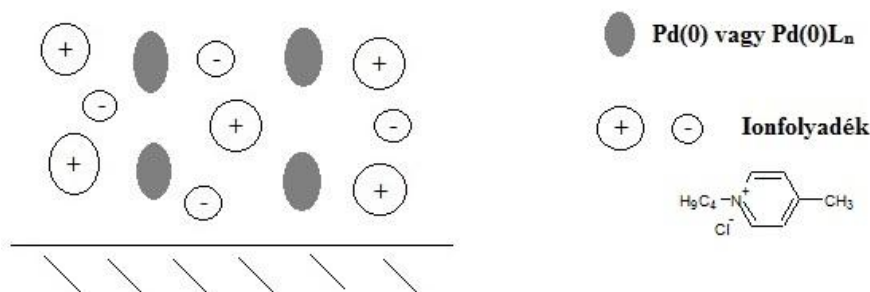
2. Kísérleti eredmények

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.

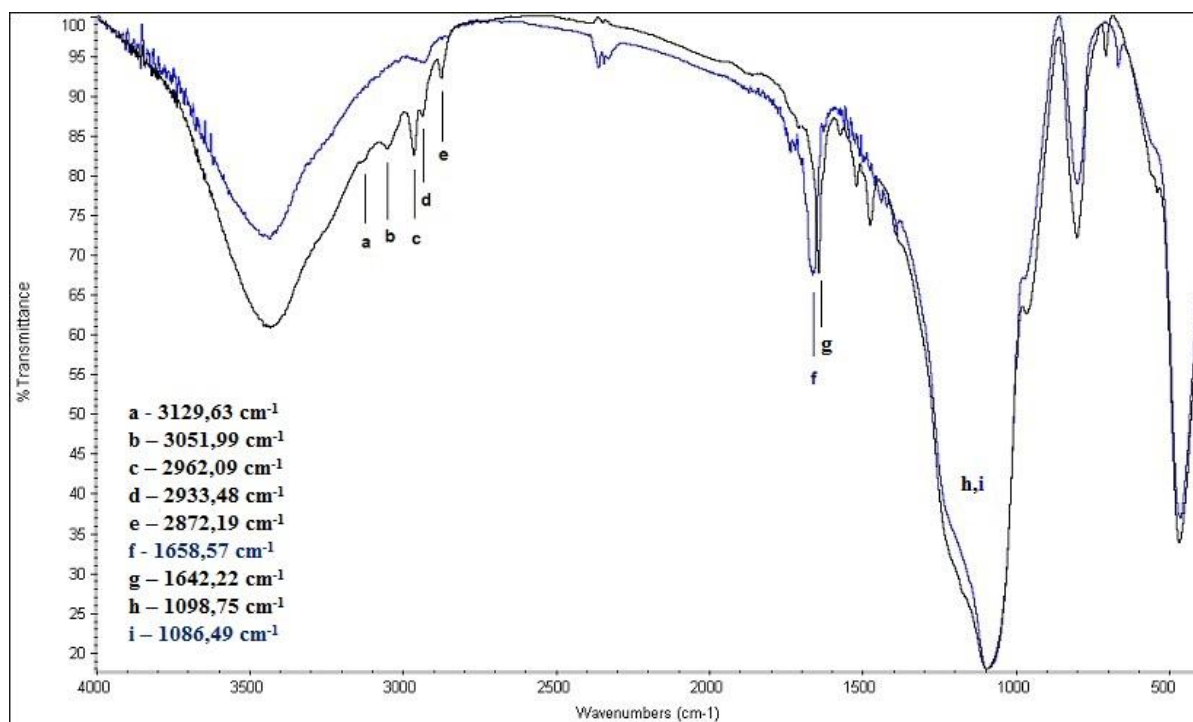
Munkám során az utóbbi módszert alkalmazva állítottam elő heterogén palládium katalizátort. (5. ábra) A katalizátor előállításánál használt ionfolyadék 1-butil-4-metil-piridínium-klorid volt.



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.

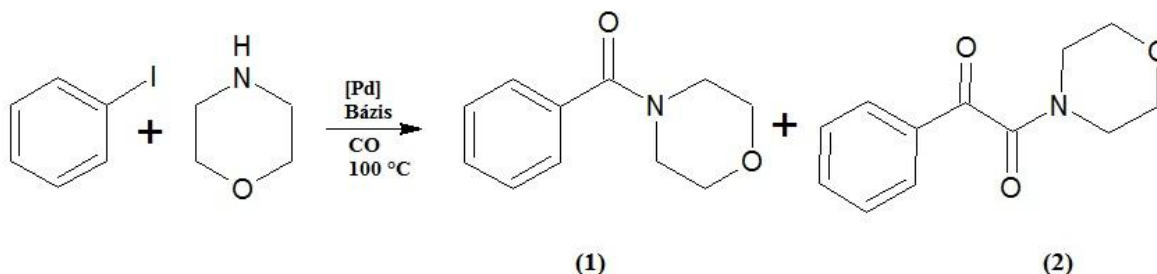
1. táblázat: C,H,N elemzés a használt és a nem használt katalizátorról

	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

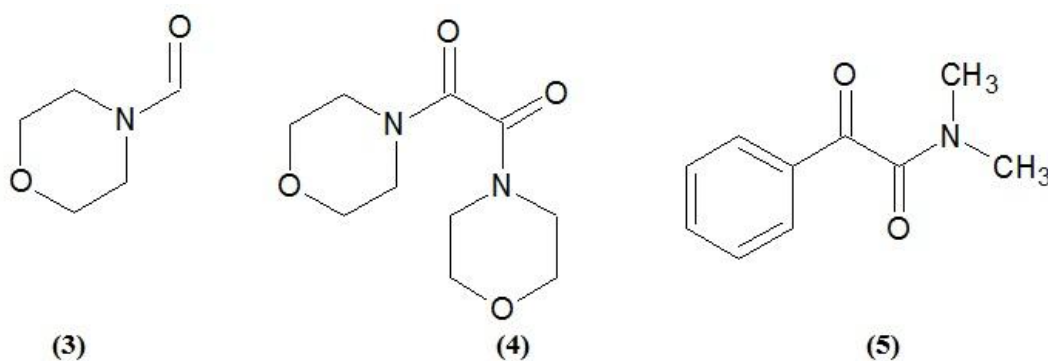
A modellreakció jódbenzol morfolin jelenlétében végzett aminokarbonilezése volt. Ezt a 7. ábra mutatja be.



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 lejártá után, a klávet szétszereltem, a katalizátort argon atmoszféra alatt kb. 20-30 percig ülepítettem. A reakcióidő lejártá után leszívott elegyekből mintát vettem, majd gázkromatográfiás módszerrel meghatároztam a jódbenzol átalakulásának mértékét.



9. ábra:
Autokláv

2.3. A reakciókörülmények vizsgálata

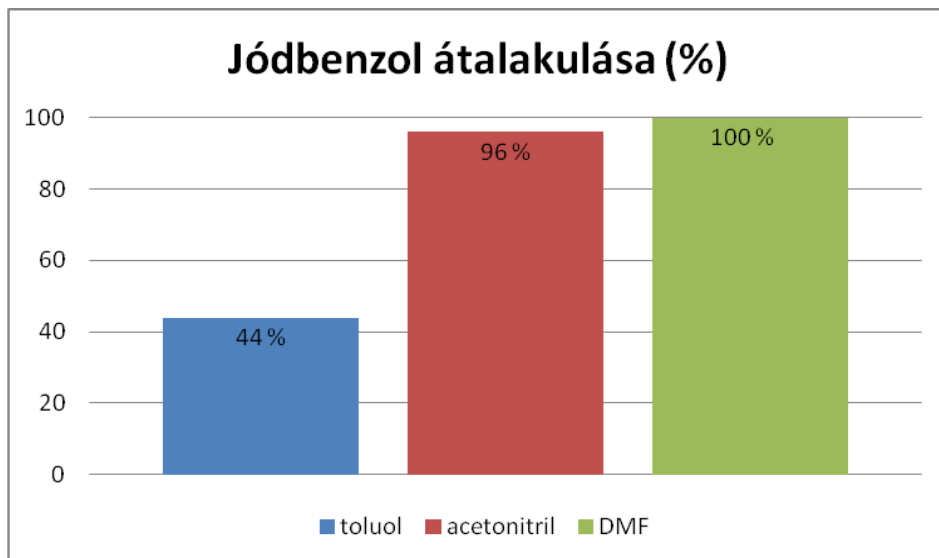
2.3.1. Az oldószer kiválasztása

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.

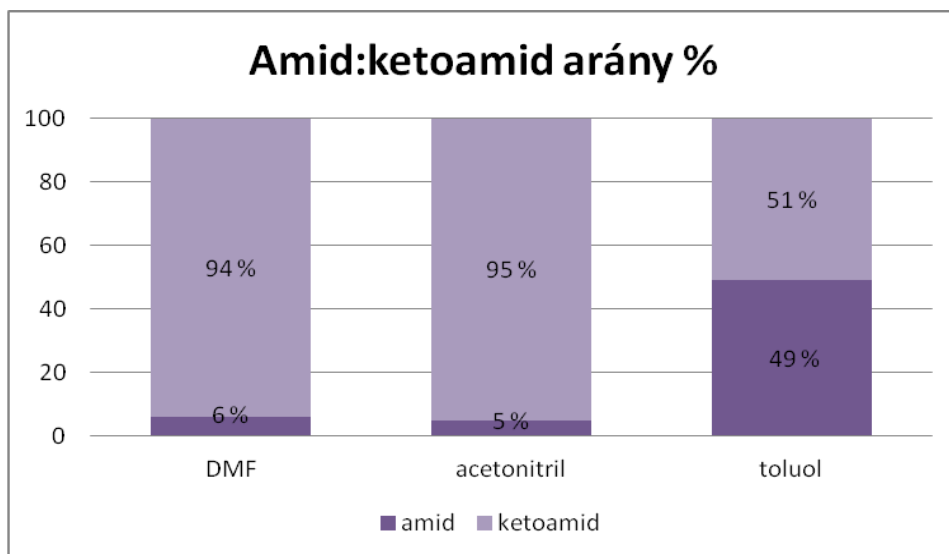
Az oldószer függvényében tapasztalt átalakulásokat a **10. ábra** tartalmazza. Mivel THF-ben egyáltalán nem keletkezett termék, így ezt nem tüntettem fel az ábrán.



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]



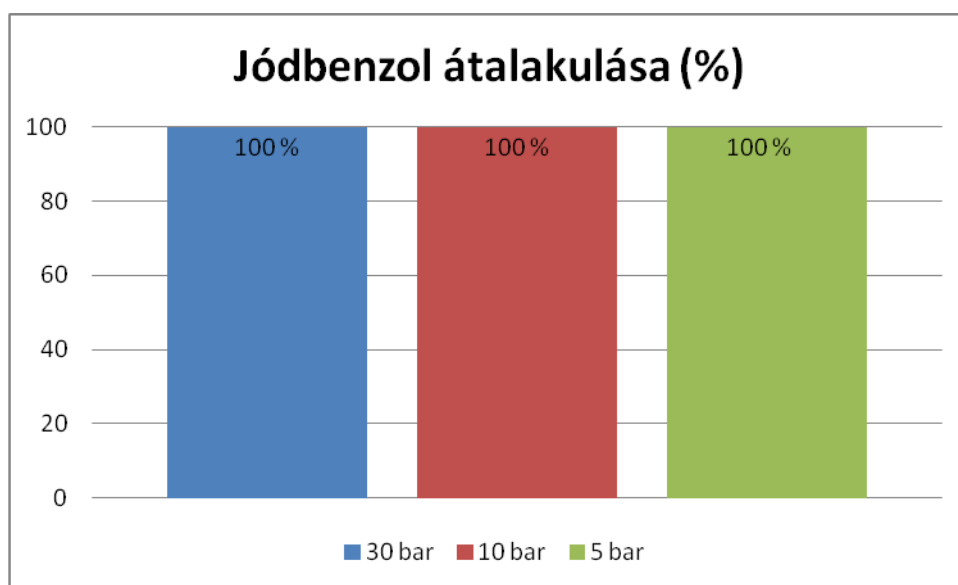
11. ábra: Amid:ketoamid arány vizsgálata az oldószer függvényében

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

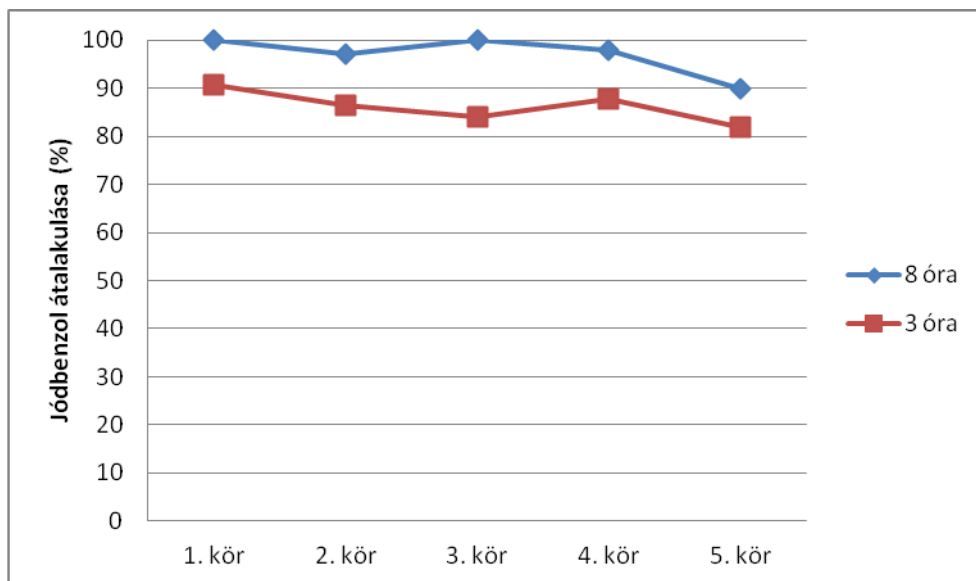
Látható, hogy DMF-ben a jódbenzol átalakulása a nyomástól függetlenül teljes 8 óra reakcióidő esetén. Azt, hogy ez mennyire változik a katalizátor újra felhasználása során egy későbbi fejezetben vizsgálom.

2.4. A katalizátor többszöri felhasználása

2.4.1. A reakcióidő változtatása

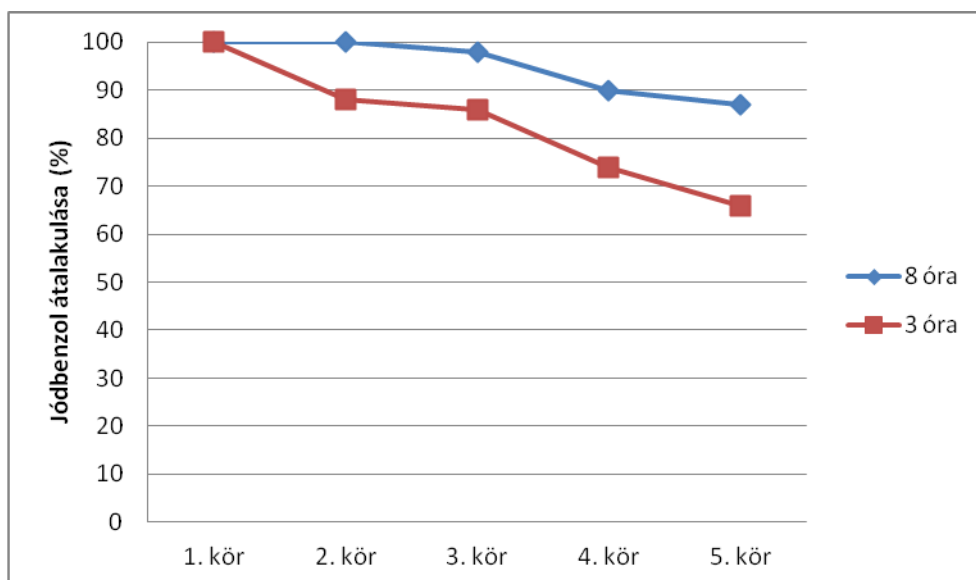
Ezután a reakcióidő befolyásoló szerepét vizsgáltam. Először a modell reakciót 8, majd 3 órás reakcióidővel hajtottam végre, 5, 10 és 30 bar nyomáson is. Itt egyúttal már a katalizátor újra felhasználhatóságának változását is figyelemmel kísértem. (**13., 14. és 15. ábra**)

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.



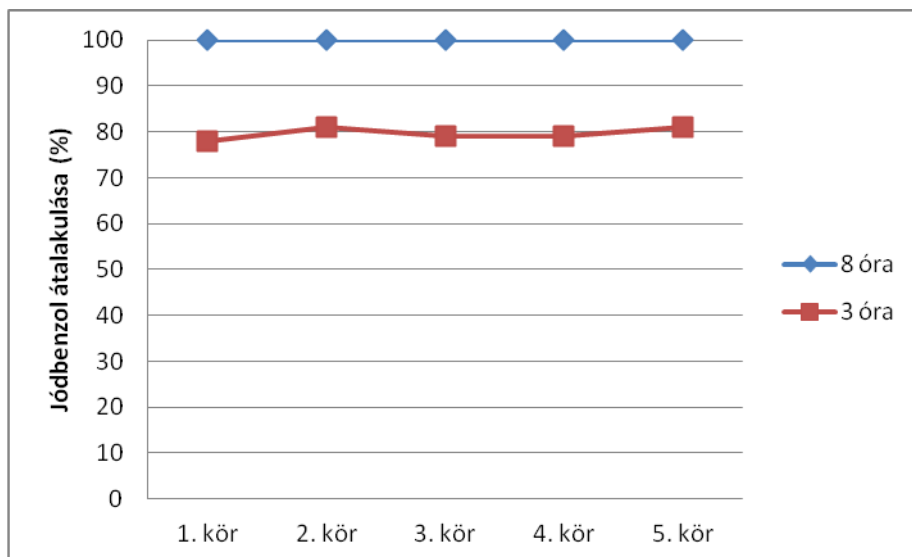
13. ábra: Jódbenzol átalakulásának vizsgálata a reakcióidő függvényében 5 bar nyomáson

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



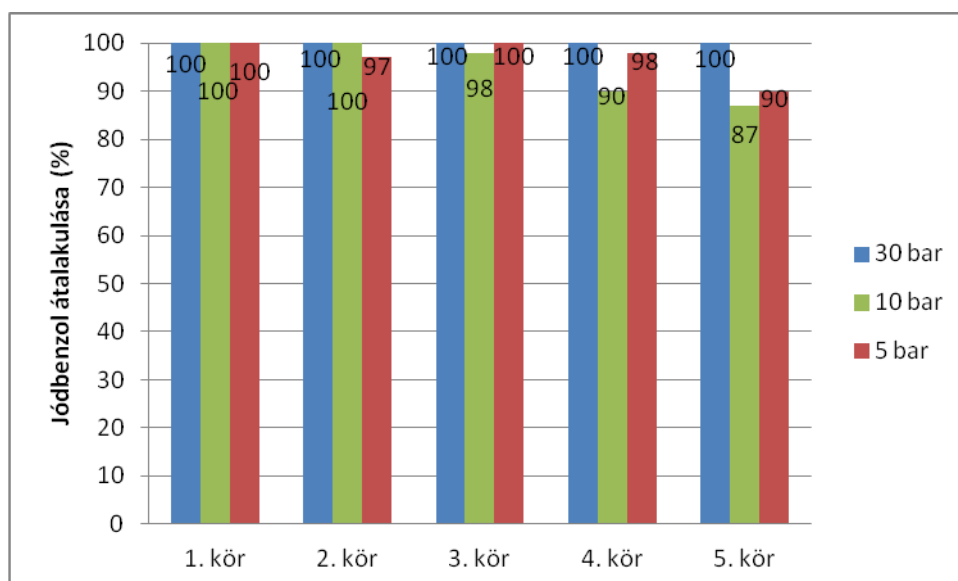
15. ábra: Jódbenzol átalakulásának vizsgálata a reakcióidő függvényében 30 bar nyomáson

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.

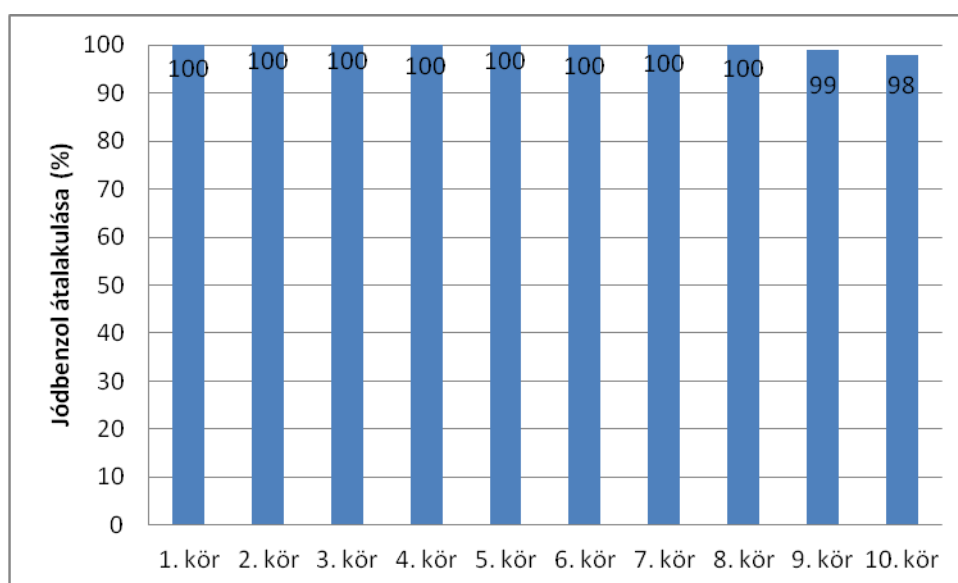
Különböző szén-monoxid nyomásokon összehasonlítottam a katalizátor újra hasznosíthatóságát és szelektivitását. (16. ábra)



16. ábra: Katalizátor újra felhasználhatóságának vizsgálata

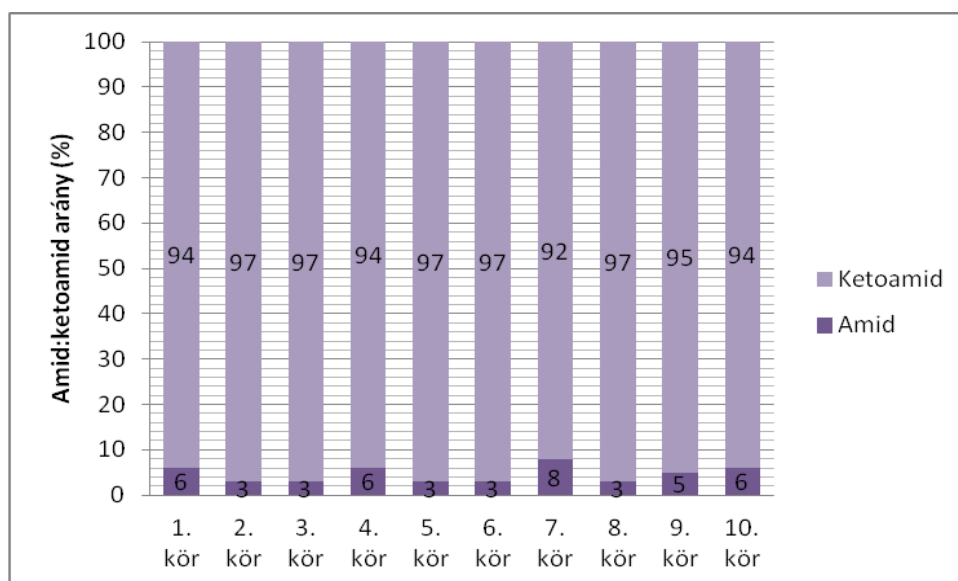
Reakciókörülmények: 100 °C, 8 óra, 1,6 mol% katalizátor, 1 ml DMF
0,20 mmol jódbenzol, 0,50 mmol morfolin, 0,25 mmol trietilamin

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

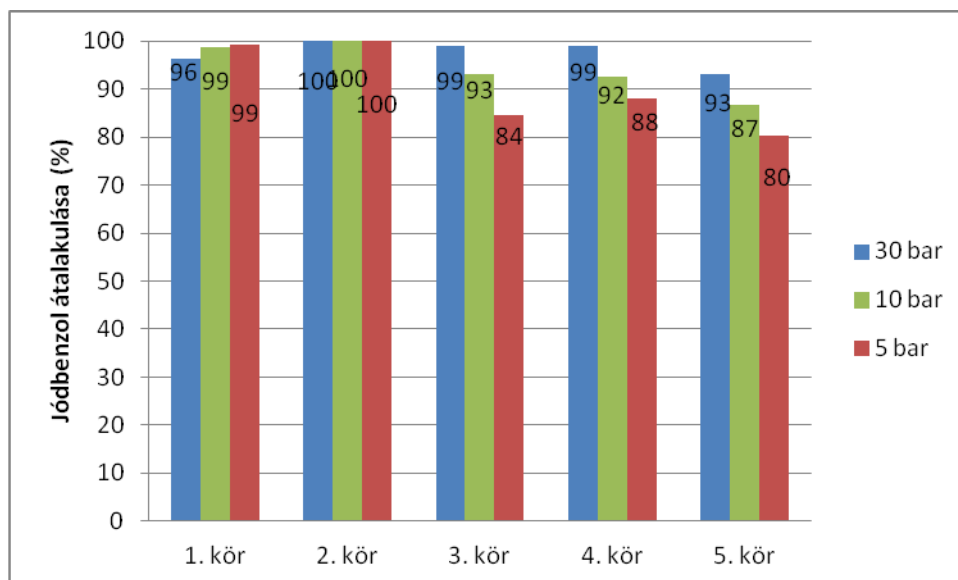
		30 bar			10 bar			5 bar		
Reakcióidő		1	2	5	1	2	5	1	2	5
8 óra	1. kör	6	91	3	23	76	1	26	72	2
	2. kör	3	90	7	14	80	6	12	80	8
	3. kör	3	83	14	13	75	12	9	82	9
	4. kör	5	87	8	13	78	9	11	75	14
	5. kör	3	89	8	11	79	10	8	79	13
3 óra	1. kör	7	92	1	29	67	4	15	85	0
	2. kör	9	89	2	20	80	0	13	85	2
	3. kör	10	87	3	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 oldószerrel eltávolítottam, ezt követően salétromsavval feltártam, majd ICP-AES segítségével meghatároztuk a lemosódott palládium mennyiségét.

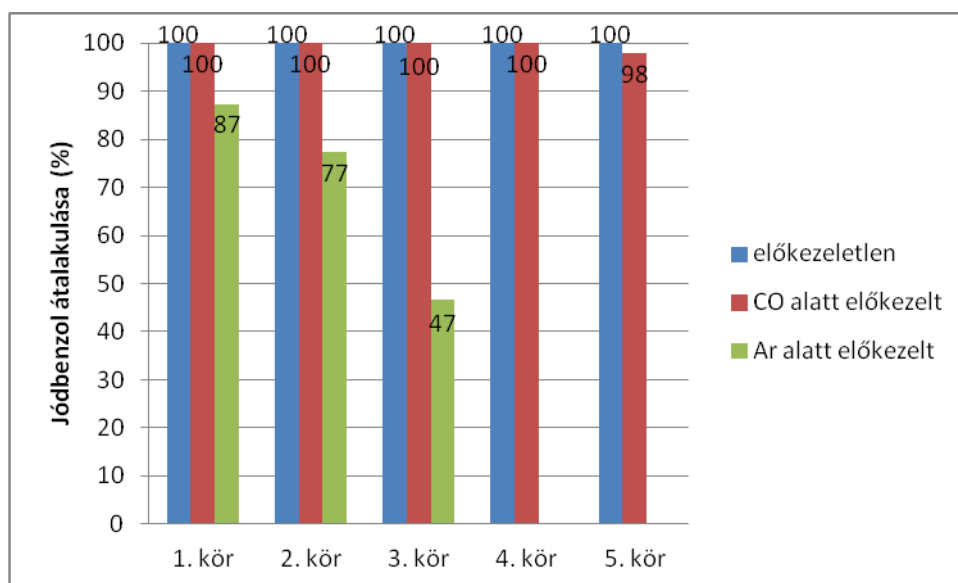
6. táblázat: A kioldódott palládium mennyisége DMF oldószerben lejátszódó reakció esetén

	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 várákozásnak 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 tetrahidrofuran, 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 vetettem 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 célom 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-vesztés 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