



**SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM**  
**Természettudományi és Informatikai Kar**  
**Szerves Kémiai Tanszék**

**Országos Tudományos Diákköri Konferencia**

**A Beckmann-átrendeződés optimalizálása és  
mechanizmusának felderítése**

**KÉSZÍTETTE:**

**Kunfi Attila**

**Vegyész MSc**

**TÉMAVEZETŐK:**

**Dr. Bucsi Imre, egyetemi docens**

**Dr. Berkesi Ottó, egyetemi docens**

**Szeged**

**2014**

## 1. Tartalomjegyzék

|                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Tartalomjegyzék.....                                                                                   | 2  |
| 2. Tartalmi összefoglaló .....                                                                            | 4  |
| 3. Irodalmi áttekintés .....                                                                              | 5  |
| 3.1 Oximok és a Beckmann-átrendeződés.....                                                                | 5  |
| 3.2 Oxim bomlása ketonná: deoximáció .....                                                                | 6  |
| 3.3 A Beckmann-átrendeződéshez és a deoximációhoz felhasznált katalizátorok.....                          | 7  |
| 3.3.1 „Hagyományos” Lewis-savak .....                                                                     | 7  |
| 3.3.2 Heteropolisavak.....                                                                                | 8  |
| 3.3.3 Fém-triflátok.....                                                                                  | 10 |
| 3.3.4 Savas műgyanták.....                                                                                | 11 |
| 3.3.5 Agyagásványok, zeolitok .....                                                                       | 12 |
| 3.4 Ionos folyadékok .....                                                                                | 14 |
| 3.5 Mikrohullám alkalmazása kémiai reakciókban .....                                                      | 19 |
| 3.6 <i>Ab initio</i> számítási módszerek .....                                                            | 19 |
| 4. Kísérleti rész .....                                                                                   | 21 |
| 4.1 Szintézisek .....                                                                                     | 21 |
| 4.2 Mintavétel, mintaelőkészítés .....                                                                    | 23 |
| 4.3 Alkalmazott analitikai módszerek .....                                                                | 24 |
| 5. Eredmények és kiértékelésük.....                                                                       | 25 |
| 5.1 A Beckmann-átrendeződés és a deoximáció optimalizálása .....                                          | 25 |
| 5.1.1 IL-ek oldhatóságának vizsgálata .....                                                               | 25 |
| 5.1.2 Heteropolisavakkal katalizált reakciók .....                                                        | 25 |
| 5.1.3 Hagományos Lewis-savakkal katalizált Beckmann-átrendeződés.....                                     | 29 |
| 5.1.4 Reakciók fém-triflát és montmorillonit katalizátorokkal .....                                       | 30 |
| 5.1.5 Reakciók savas műgyantákkal .....                                                                   | 30 |
| 5.1.6 Kísérletek mikrohullámú aktiválással .....                                                          | 33 |
| 5.2 A Beckmann-átrendeződés feltételezett mechanizmusának bizonyítása propiofenon-oxim segítségével ..... | 34 |
| 5.2.1 Propiofenon-oxim konformereinek felderítése, rezgési spektroszkópiai vizsgálata .....               | 34 |
| 5.2.2 Propiofenon-oxim.....                                                                               | 35 |
| 5.2.3 A termék vizsgálata: N-fenil-propánamid (NFP) vagy N-etil-benzamid (NEB) 37                         |    |
| 6. Összefoglalás .....                                                                                    | 41 |
| 7. Felhasznált irodalom.....                                                                              | 43 |

|                              |    |
|------------------------------|----|
| 8. Köszönetnyilvánítás ..... | 45 |
|------------------------------|----|

## 2. Tartalmi összefoglaló

A szerves vegyipar érdeklődése az új, környezetbarát katalizátorok és technológiák iránt folyamatosan növekszik, azonban jelenleg is találhatunk olyan nagyipari eljárásokat, melyek nem felelnek meg a fenntartható fejlődés normatíváinak. Ilyen a Beckmann-átrendeződés, mely a Nylon-6 elnevezésű poliamid szintézisének fő lépése. A folyamatban ciklohexanon-oximból kaprolaktám keletkezik, katalizátorként tömény kénsavat használnak. Évente több millió tonna Nylon-6-ot állítanak elő, az eljárásban viszont rendkívül nagy mennyiségű kénsav fogy, és kaprolaktám tonnánként 4 – 5 tonna melléktermék keletkezik.

Munkánk során a Beckmann-átrendeződés optimalizálásához vizsgáltuk a vele kompetitív deoximációt is. Kísérleteinkben modell vegyületeként benzofenon-oximot használtunk, katalizátorként heteropolisavakat (PW, SiW, PMo, SiMo), hagyományos Lewis-savakat ( $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ), fém-triflátokat (In-, Eu-triflát), montmorillonitokat (K10, KSF), valamint savas műgyantákat (Nafion-H, Dowex, Deloxan, Amberlyst) is alkalmaztunk hagyományos oldószerekben, illetve ionos folyadékokban. Kísérleteket végeztünk mikrohullámú aktiválás mellett is.

Eredményeink alapján az első generációs ionos folyadékokat túlságosan érzékeny, drága közegnek találtuk. A heteropolisavak ígéretes katalizátoroknak bizonyultak, de a legjobb eredményeket savas műgyantákkal érték el. Nagyfokú aktivitást és szelektivitást mutatott a Beckmann-átrendeződésben a Deloxan szulfonsavas műgyanta klórbenzolban és toluolban, valamint deoximáció esetén a Dowex gyanta diglimben és celloszolvbán. A Deloxannal klórbenzolban hagyományos melegítéssel teljes konverzió és szelektivitás érhető el az amidképződés irányában, míg mikrohullámú aktiválás mellett a ketonképződés mutat hasonlóan kimagasló értékeket.

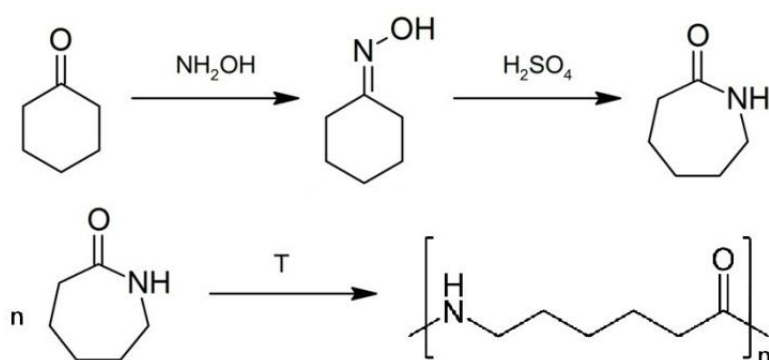
Regisztráltuk az előállított oximok és amidok IR és Raman spektrumait. A Gaussian 09 program segítségével, TPSSh sűrűségfukcionál-módszerrel, megkerestük a propiofenon-oxim, az N-fenil-propánamid, és az N-etil-benzamid stabilabb konformereit, valamint előállítottuk számított spektrumaikat. A propiofenon-oxim esetén bizonyítottuk, hogy a Beckmann-átrendeződés regioszelektíven, az oximcsoporttal *anti* helyzetű szubsztituens vándorlásával valósul meg, és ezek alapján értelmeztük az átrendeződés mechanizmusát.

Kulcsszavak: benzofenon-oxim, propiofenon-oxim, ionos folyadékok, Deloxan, rezgési spektroszkópiák

### 3. Irodalmi áttekintés

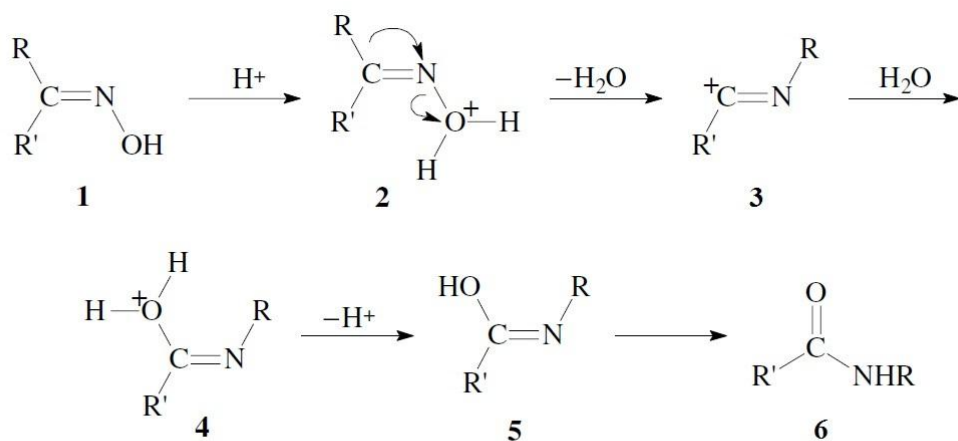
#### 3.1 Oximok és a Beckmann-átrendeződés

Napjainkban a vegyipar az oximok közül kizárólag a ciklohexanon-oximot állítja elő millió tonnákban mérhető mennyiségben éves szinten, melyet csaknem teljes mértékben Nylon-6 elnevezésű poliamiddá alakítanak át. A szintézis során ciklohexanon és hidroxilamin reakciójában ciklohexanon-oxim keletkezik, melyet kénsav segítségével kaprolaktámmá alakítanak, amit végül gyűrűfelynyitással polimerizálnak (1. ábra).



1. ábra: Kaprolaktám előállítása ciklohexanonból

Az oximok savas katalízis segítségével történő karbonsav-amiddá alakítását Beckmann-átrendeződésnek nevezzük, melyet először Ernst Otto Beckmann, német kémikus, írt le ketoximokra [1]. Az aldoximok kevésbé reaktívak a ketoximokhoz képest az adott körülmények között. A reakció Nguyen [2] által megállapított folyadékfázisú mechanizmusát

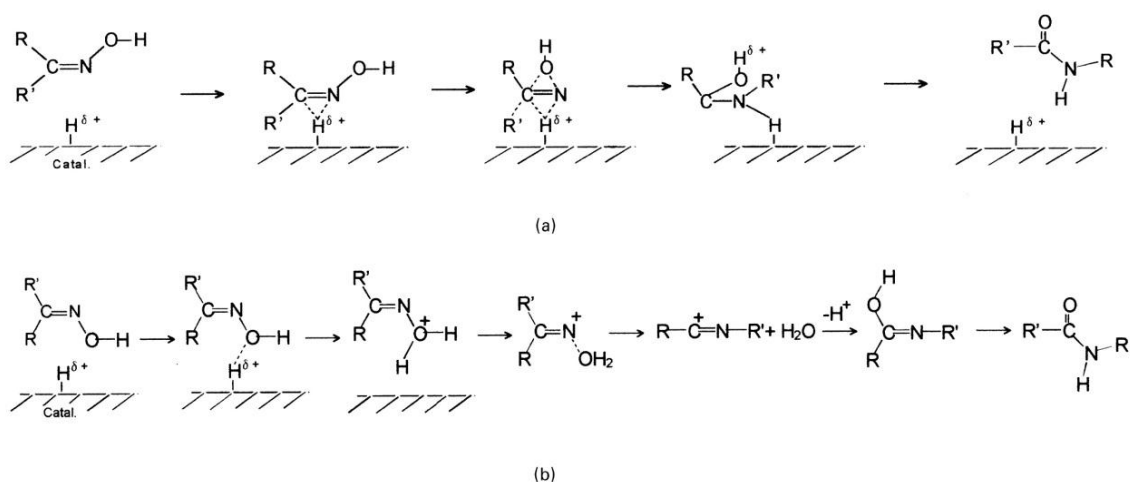


2. ábra: Beckmann-átrendeződés folyadékfázisban

a 2. ábra szemlélteti (R = alkil, aril; R' = H, alkil, aril). Ha egy oxim (1) hidroxilcsoportját egy Brønsted-sav protonálja (2), az vízvesztéssel és alkil- (vagy aril-) csoport vándorlással egy karbokationná alakul (3), majd erre a kationra bekötő vízről lehasad egy proton, végül az így keletkezett iminol (5) tautomerizációval stabilizálódik savamidot eredményezve (6) [3].

Katalizátorként koncentrált kénsav, sósav, foszforsav mellett használható még tionil-klorid, foszfor-pentaklorid, klorál, vagy akár savas műgyanták, cink-oxid, illetve szilikagél is. Előbbiek (pl.  $\text{SOCl}_2$ ) eredményességének alapja, hogy az oxim hidroxilcsoportját jobb távozó csoporttá alakítják. Az átrendeződésre általában jellemző, hogy a hidroxilcsoporthoz képest *anti* helyzetű szubsztituens vándorol.

A folyadékfázisú reakció mechanizmusán kívül létezik még két elmélet szilárd Brønsted-savas felületen lejátszódó reakcióra [5], melyet a 3. ábra szemléltet. Murakami szerint (a): az oxim a szén-nitrogén kettőskötésen keresztül koordinálódik a Brønsted-savas centrumhoz, majd egy átmeneti komplexen keresztül következik be a hidroxilcsoport, valamint az alkil- (aril-) csoport vándorlása. Landis és Venuto elmélete szerint (b): a hidroxilcsoport oxigénatomja koordinálódik a savas centrumhoz, a vízkilépést követően a folyadékfázisú mechanizmussal megegyezően játszódik le az átrendeződés.



**3. ábra:** Beckmann-átrendeződés feltételezett mechanizmusa heterogén katalízis mellett: (a): Murakami, (b): Landis és Venuto elmélete szerint

### 3.2 Oxim bomlása ketonná: deoximáció

A Beckmann-átrendeződés mellékreakciójaként előforduló ún. deoximációban a kiindulási oximból amid helyett keton (vagy aldoxim esetében aldehid) keletkezik. Ezt a

reakciót felhasználják oxim védőcsoport eltávolítására, illetve ketonok, aldehidek tisztítására [6]. Ezenkívül, ha az oximot nem karbonilvegyületekből állítjuk elő (pl. nitroalkánból [7]), a deoximáció új utat szolgáltat ketonok és aldehidek szintézisére [8].

A reakció lejátszódásához a savas katalizátor mellett vízre is szükség van, ezért a Beckmann-átrendeződés végrehajtása során is törekedni kell a reagensek vízmentesítésére, valamint a levegő nedvességtartalmának kizárására.

Amennyiben maga a deoximáció végrehajtása a cél, akkor savas hidrolízis mellett különböző oxidációs eljárásokkal is előállítható a megfelelő karbonilvegyület. Oxidálószerként használható pl.  $\text{H}_2\text{O}_2$  [9],  $\text{KMnO}_4$  [10]. Utóbbi esetben a szilikára felvitt kálium-permanganát szelektív, gyors, nagy konverziót biztosító oxidálószernek bizonyult.

### 3.3 A Beckmann-átrendeződéshez és a deoximációhoz felhasznált katalizátorok

Az említett reakciók lehetséges katalizátoraira vonatkozó kutatások eredményeit hatalmas mennyiségű szakirodalom foglalja magába, melyben homogén és heterogén savas katalizátorok is szerepelnek. Brønsted-, illetve Lewis-savként viselkedő katalizátorok egyaránt használatosak, utóbbi típust inkább csak a Beckmann-átrendeződésnél alkalmazzák. Az elmúlt néhány évtizedben mindinkább környezetbarát, újrahasznosítható, a „zöld kémia” alapelveinek megfelelő katalizátorok tanulmányozása került előtérbe.

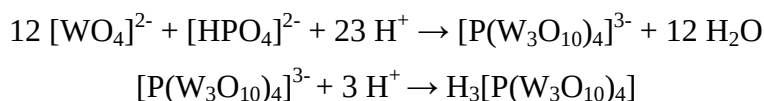
#### 3.3.1 „Hagyományos” Lewis-savak

Régóta ismeretes az elektronpár-akceptorok (Lewis-savak, pl.:  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ) katalitikus viselkedése, és alkalmazásuk is széleskörű (a legfontosabbakat említve: Friedel-Crafts-, Diels-Alder-reakciók). Jellemzőjük a nagy reaktivitás, jó szelektivitás, azonban vízérzékenyek, víz jelenlétében hidrolizálnak, ezáltal dezaktiválódnak, így a hidrolitikus deoximáció katalizálására nem képesek. Visszanyerésük nehézkes vagy lehetetlen, ezért nem használhatók újra, emellett előállításuk költséges, kezelésük, felhasználásuk pedig vízérzékenységük miatt körülményes. Ennek ellenére léteznek igen hatékony megoldások, melyek megkönnyítik velük a munkát: hidrofób ionos folyadékban (1-butil-3-metilimidazólium-hexafluorofoszfátban) oldva ón-tetrakloridot, 100 %-os konverzió mellett 99 %-os szelektivitással tudták előállítani acetonafton-oximból a megfelelő amidot Zicmanis és munkatársai [11].

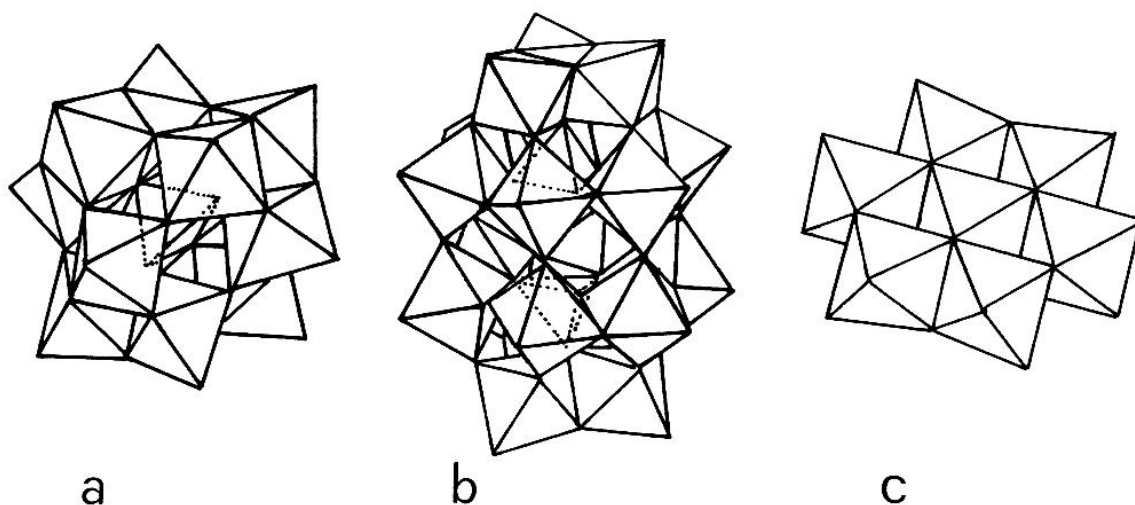
### 3.3.2 Heteropolisavak

Alkalmazásuk hatalmas szakirodalmi háttérrel rendelkezik, ugyanis egyrészt az ásványi savaknál erősebb Brønsted-savak, másrészt oxidációs reakcióknak is igen aktív, szelektív katalizátorai.

Vizes közegben, alacsony pH-n, a magas oxidációs számú fémionok (átmenetifém-ionok, pl.: V, Cr, Mn, Mo, W) polianionokat képeznek, melyek összekapcsolódhatnak heteroatomot tartalmazó anionokkal ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), heteropolianionokat hozva létre. Protonált formájukat nevezzük heteropolisavaknak. A foszfo-volfrámsav esetében a reakciókat a következőképpen írhatjuk fel:



Szerkezetüket tekintve a heteropolisavak, vagy más néven heteropolioxometallátok központi atomja (ezek lehetnek: Be, B, Al, Si, Ge, Sn, P, Te, és az átmeneti fémek első sora) körül tetraédes, vagy oktaédes elhelyezkedésben koordinálódnak oxigénatomok, melyeket 6, 9, 11, vagy 12 külső atom (általában Mo, illetve W) oxoanionja vesz körül [12]. Felépítésük szerint öt fő csoportba oszthatók: Keggin, Dawson, Keggin-Dawson, Silverston, Anderson (4. ábra). Közülük a Keggin-típusúakhoz tartoznak a legismertebb, leginkább tanulmányozott heteropolisavak, ezért csak ezeket jellemezzük részletesen.



**4. ábra:** (a) Keggin-, (b) Wells-Dawson-, és (c) Anderson-típusú heteropolisavak szerkezete [12]

A Keggin-típusúak általánosan  $X^{n+}[M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$  összegképlettel írhatók fel. Jelentőségük katalizátorként való felhasználhatóságukból ered, mivel előállításuk könnyű, viszonylag nagy a termikus stabilitásuk és a katalitikus aktivitásuk is, ugyanis nem csak a felületükön, hanem egész térfogatukban képesek molekulákat abszorbeálni. Sajnálatos módon áruk igen magas, így iparilag még nem használatosak. Erős savak, ezért felhasználhatók a legkülönbözőbb elektrofil katalízist igénylő reakciókhoz (pl.: Friedel-Crafts reakciók [13], észterezés [14], Prins-reakció, kondenzációs reakciók stb.), illetve erős oxidálószer, így oxidációs reakciókban is széleskörűen használható [15]. Rendkívül nagy előnyük, hogy oldódnak poláris oldószerekben, tehát legtöbbször homogén katalitikus reakciókban vesznek részt, azonban heterogén rendszerben is aktívak maradnak. Ilyen, széles körben használt heteropolisav például a foszfo-volfrámsav ( $H_3[PW_{12}O_{40}]$ , PW), a sziliko-volfrámsav ( $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ , SiW), a foszfo-molibdénsav ( $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ , PMo), és a sziliko-molibdénsav ( $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$ , SiMo). Aktivitásuk függ a saverősségüktől ( $PW > SiW > PMo > SiMo$ ), oxidációs potenciáljuktól ( $PMo > SiMo \gg PW > SiW$ ), termikus stabilitásuktól ( $PW > SiW > PMo > SiMo$ ), valamint hidrolitikus stabilitásuktól ( $SiW > PW > SiMo > PMo$ ). Ezen tulajdonságaikat figyelembe véve savkatalizált reakciók lejátszatására, kimagasló saverőssége és jelentős termikus stabilitása miatt általában PW-t használnak.

Sóik a kation méretétől függően két csoportra oszthatók [16]. A kisebb kationt tartalmazók (pl.:  $Na^+$ ) hasonlóan viselkednek, mint a savak, vízben oldódnak, fajlagos felületük kicsi ( $< 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ), azonban termikus stabilitásuk nem túl nagy. A nagyobb kationt tartalmazók (pl.:  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Cs^+$ ) vízben oldhatatlanok, fajlagos felületük viszont jóval nagyobb, mint a kis kationt tartalmazóké, elérheti akár a  $150 - 200 \text{ m}^2/\text{g}$ -ot is. Ennek oka a kialakuló, a zeolitokhoz hasonlító mikropórusos szerkezet. Jelentős termikus stabilitással bírnak, ami a nagy kation és az anionok között ébredő erős kölcsönhatásnak köszönhető. Merev szerkezetük miatt heterogén katalízisre használatosak.

Maheswari és munkatársai a ciklohexanon-oxim gőzfázisú Beckmann-átrendeződését vizsgálták PW/SiMCM-41 hordozós katalizátoron [17]. A SiMCM-41 egy savas, mezopórusos molekulaszita, melyet önmagában, illetve hordozóként is használnak heterogén katalízisben. A rendszer működőképesnek bizonyult, kis oxim-tömegkoncentrációt alkalmazva (5-10 %) 99 %-os konverzió mellett 80 %-ban kaprolaktámot nyertek. Cs-sót tartalmazó PW-n ( $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ ) Shiju és munkatársai  $150^\circ\text{C}$ -on, 6 óra alatt, 80,8 %-os konverziót, és kaprolaktámra nézve 88,9 %-os szelektivitást értek el ( $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ -t használva) [18]. Jain és munkatársai különböző oximok deoximációját vizsgálták hidrogén-

peroxid jelenlétében, ionos folyadékban, PW-vel valamint Fe(III)-porfirinnel katalizálva a reakciót. PW-t alkalmazva, benzofenon-oximból 3 órás reakcióidővel 86 %-os hozammal tudtak előállítani benzofenont, míg a porfirin 73 %-ot produkált. Ennek oka, szerintük, a PW és a hidrogén-peroxid reakciójában keletkező peroxo-polioxometallát nagyobb aktivitása [19].

### 3.3.3 Fém-triflátok

A trifluormetánszulfonsav ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ , vagy TfOH) az ismert legerősebb Brønsted-savak közé tartozik, szupersav. Előnye, hogy nem szulfonálja a szerves vegyületeket, valamint konjugált bázis párja, a triflát anion rendkívül stabil. Fémsoái Lewis-savak ( $\text{M}(\text{OTf})_n$ ), melyek egyedülálló módon, a többi Lewis-savtól eltérően nem vízérzékenyek, ami nagymértékben megkönnyíti egy-egy reakció (pl.: alkilezés, acilezés, Diels-Alder-reakció) kivitelezését. Katalizátorként való felhasználásuk az elmúlt két évtizedben került előtérbe. A leggyakrabban tanulmányozottak az Y-, Sc-, Ga-, In-, illetve a ritkaföldfém-triflátok ( $\text{Re}(\text{OTf})_3$ , Re = rare earth metal, f-mező első sora). A kisebb ionsugarú, nagyobb központi töltéssel rendelkező fémionok triflátjai általában nagyobb aktivitásúak.

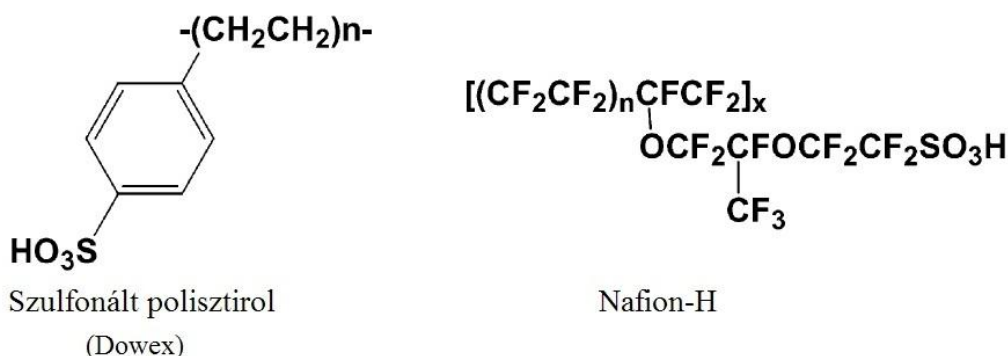
Előállításuk viszonylag egyszerű, azonban az alkalmazott fém, illetve a TfOH miatt igen költséges. Többféleképpen előállíthatók, két lehetőséget ismertetünk. Egyik módszer az anódos oxidáció, melyben a fémet anódnak kapcsolva, TfOH-ból és szerves oldószerből álló elektrolitba merítve elektrolizálják, a másik, egyszerűbb megoldásban a fém-oxidot, vagy kloridot a TfOH forró, vizes oldatához adagolják. Utóbbi hátránya, hogy a triflát hidrátja keletkezik [20].

Ahogy a hagyományos Lewis-savak, úgy a fém-triflátok is aktív, szelektív katalizátorai a Beckmann-átrendeződésnek. Oláh György és munkatársai  $\text{Ga}(\text{OTf})_3$  segítségével acetonitrilben 20 perc reakcióidővel, 40°C-on, 93 %-os hozammal állítottak elő benzofenon-oximból benzanilidet, valamint 1 óra alatt, 85°C-on, 92 %-ban sikerült átalakítaniuk a benzofenon-oximnál kisebb aktivitású ciklohexanon-oximot kaprolaktámmá [21].

A triflátok modern, környezetbarát katalizátorok, melyek megfelelnek a „zöld kémia” követelményeinek. Használat után könnyen visszanyerhetők, aktivitásukat megtartják, így újra felhasználhatók. Stabilitásuk, nitrogén, oxigén és kéntűrők, bomlás, dezaktiválódás nem jellemző rájuk.

### 3.3.4 Savas műgyanták

A katalizátorként használt ioncserélő műgyantákat három csoportra oszthatjuk szerkezetük, és ennél fogva tulajdonságaik alapján. Az egyik csoportot a polisztirolbázisú szulfonsavas műgyanták alkotják, melyek közé például az Amberlyst, és a Dow-típusú gyanták (pl.: Dowex) tartoznak. A második csoportba a perfluor-szulfonsavas gyanták sorolhatók, amelyek legfőbb képviselője a Nafion-H (szerkezetük az 5. ábrán látható), a harmadik csoportba a különböző funkciós csoportot tartalmazó alkil-polisziloxánok tartoznak.



5. ábra: A Dowex és a Nafion-H műgyanta szerkezete [23]

A szulfonált polisztirolok gyengébb savak a Nafion-típusúaknál ( $-13 < H_0 < -11$ ), (a Hammett-skálán az Amberlyst: -2,2; a 40 %-os kénsav: -2,4; koncentrált kénsav: -12,3), viszont több aktív savcentrummal rendelkeznek. Éppen ezért alkalmazásuk a gyengébb savasságot, de nagy aktivitást igénylő reakciókban terjedt el, mint például észterezés, hidrolízis, éterszintézis (iparban: MTBE előállítása), izomerizáció, oligomerizáció. Hőállóságuk azonban korlátozott, 140°C alatt használhatók. You és munkatársai szulfonált gyanta aktivitását és újrahasznosíthatóságát vizsgálták ciklohexanon-oxim Beckmann-átrendeződésében [24]. Dimetil-szulfoxidot használva oldószernek, 12 óra reakcióidővel, 130°C-on 100 %-os konverziót értek el, kaprolaktámra nézve 97,9 %-os szelektivitással. A harmadik használat után a gyanta aktivitása lassan csökkenni kezdett, de így is még 90,6 %-os konverzió volt megfigyelhető az ötödik használatnál. A szelektivitás minimálisan csökkent (5. újrahasznosítás: 97,5 %).

A DuPont cég által kifejlesztett és gyártott Nafion-H-t eredetileg elektrokémiai felhasználásra szánták, mint például üzemanyagcella membrán, vagy szilárd elektrolit, majd

bebizonyosodott, hogy jó katalizátora az erős savkatalízist igénylő folyamatoknak is [25]. Előállítása szulfonált, perfluorozott alkil-vinil-éter és tetrafluoretilén kopolimerizációjával történik. A Nafion-H szerkezetének köszönhetően hatékony katalizátora többek között alkilezésnek, acilezésnek, nitrálásnak, acetáلكépzésnek, és Diels-Alder reakcióknak. Savcentrumai azonban nagyrészt a polimerlánc belső régióiban helyezkednek el, ezért előállításakor törekedni kell az apró szemcseméretre. Ezenkívül felhasználásakor poláris oldószerekben fellazulhatnak a láncok (etanolban fel is oldható), ezzel lehetővé téve a reaktánsok nagyobb mértékű adszorpcióját. Legjobb megoldás a felület növelésére a Nafion-H rögzítése szilárd hordozón, ami általában  $\text{SiO}_2$ , így Nafion-H/ $\text{SiO}_2$  nanokompozitot hozva létre [26].

Termikus stabilitása jobb a polisztirolvázas gyantákénál,  $220^\circ\text{C}$ -ig használható, a reakció után szintén visszanyerhető, aktivitását megőrzi, tehát könnyen újrahasznosítható. Így, tulajdonságait tekintve a Nafion-H is modern, környezetbarát katalizátor. Egyetlen hátránya az igen magas ára!

A Degussa által gyártott Deloxan elnevezésű alkil-polisziloxán alapú gyanták tulajdonságait az alkillácokon elhelyezkedő funkciós csoportok határozzák meg, melyek lehetnek: tiokarbamid (THP II), tiol (MP), illetve szulfonsav (ASP I/9) csoportok. Általános jellemzőjük az igen nagy termikus stabilitás és a kiemelkedő aktivitás.

### 3.3.5 Agyagásványok, zeolitok

A „környezetbarát” kifejezésnek talán a legjobban megfelelő anyagok az agyagásványok és a zeolitok, ugyanis a természetben hatalmas mennyiségben, szinte felhasználásra készen állnak rendelkezésre (habár a katalízisre szánt zeolitokat manapság iparilag állítják elő). Bányászatuk folyamatos, milliárd tonnában mérhető éves szinten, alkalmazásuk széleskörű (cserép-, porcelán-, téglagyártás, ipari katalízis...).

Az agyagásványok rétegszilikátok, apró (1-150  $\mu\text{m}$ -es) szemcsékből állnak, melyek tetraéderes (T), valamint oktaéderes (O) szerkezetű lemezekből épülnek fel. E lemezek elrendeződése eltérő, így megkülönböztetünk több osztályt, melyből a legfontosabbak a szmektit típusúak, amik két tetraéderes lemez között egy oktaéderest tartalmaznak (TOT-szerkezetűek).

A szmektitek közül kiemelendő, katalizátorként felhasznált ásvány a montmorillonit  $[(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ , mely nagy kationcsere kapacitással és fajlagos

felülettel, valamint jelentős duzzadóképességgel rendelkeznek. A tetraéderez lemezekben a  $\text{Si}^{4+}$ -ot  $\text{Al}^{3+}$ , vagy  $\text{Fe}^{3+}$ , míg az oktaéderezben az  $\text{Al}^{3+}$ -ot  $\text{Mg}^{2+}$ , vagy  $\text{Fe}^{2+}$  helyettesítheti, így a lemezek negatív többlettöltését középük koordinálódó fémionok (vagy  $\text{H}^+$ ) ellensúlyozzák. A montmorillonit Brønsted-savként viselkedhet, melynek erősségét a koordinálódó ionok a következő sorrendben befolyásolják:  $\text{H}_3\text{O}^+ > \text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$  [27]. A saverősség változtatható különböző kezelésekkel, például ioncsere, savas főzés. Magas hőmérsékleten, erős savval főzve nyerik a K-sorozatba tartozó montmorillonitokat (K10, KSF, K0, KS). Ezek nemcsak erősebb savként viselkednek, de fajlagos felületük is megnő, ami elérheti akár a 250 – 300  $\text{m}^2/\text{g}$ -ot. A változtatható saverősséggel lehetővé válik egyes savkatalizált reakciók szelektivitásának változtatása is. Számos elektrofil katalizist igénylő reakció katalizátorai (pl. dehidratáció, izomerizáció, Friedel-Crafts, Diels-Alder reakciók, Heck, Suzuki reakció [28]).

A zeolitok ( $\text{M}_{(2/n)}\text{OAl}_2\text{Si}_y\text{O}_{(2y+4)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ),  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  és  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  tetraéderekből épülnek fel. A katalitikus célokra szánt zeolitokat napjainkban szintetikus úton állítják elő lúg, alumínium-oxid és szilícium-dioxid hevítésével. Így különböző felépítésű struktúrákat nyernek, melyek szemcsemérete, felülete, valamint pórusai eltérő méretűek. Ezek az A-, X/Y (Faujasit)-, béta-, ZSM-5-zeolit, és a mordenit. A kialakuló üregek miatt molekulaszitáknak hívják őket, ami annyit tesz, hogy csak adott mérettartományba eső molekulák férnek be az adott zeolit üregeibe, a többi áthalad a közegen. Ennek nagy jelentősége van az iparban a katalitikus krakkolásnál, ezenkívül a zeolitok felhasználhatók ioncserére, vagy dehidratálószerként is. Fajlagos felületük ezért lényegesen nagyobb az agyagásványokénál, 500 – 700  $\text{m}^2/\text{g}$  közötti [29]. Savasságuk itt is a koordinálódott kationtól függ, például alkáliföldfémek esetében a csoportban lefelé csökken.

A mezopórusos molekulasziták (pl.: MCM-41, MCM-22) is zeolit típusú szilikátok, pórusátmérőjük azonban nem meghatározott, mint a zeolitoké, hanem lehet hexagonális, elliptikus, vagy gömbi, átmérőjük pedig 5-110 Å között változhat. Felhasználásuk hasonlóan a montmorillonitokéhoz, igen széleskörű.

Ioncserélt Ti-montmorilloniton Mitsudome és munkatársai hajtottak végre Beckmann-átrendeződést [30]. Benzonitrilt használva oldószernek, 90°C-on a benzofenon-oxim esetében 16 óra alatt érték el 99 %-os konverziót, benzanilidre nézve 97 %-os szelektivitással, míg ciklohexanon-oximból 20 óra alatt sikerült előállítaniuk kaprolaktámot 96 %-os konverzió mellett, 74 %-os szelektivitással. Yashima és munkatársai gőzfázisú Beckmann-átrendeződést végrehajtva ciklohexanon-oximon, különböző zeolit katalizátorokat alkalmazva, 320°C-on, 105 perces reakcióidőkkel a következő eredményeket kapták [31]:

**1. táblázat:** Yashima és mtsai. által végzett gőzfázisú Beckmann-átrendeződés eredménye

| <b>Zeolit</b> | <b>Konverzió (%)</b> | <b>Szelektivitás (%)</b> |
|---------------|----------------------|--------------------------|
| H-mordenit    | 32                   | 33                       |
| H-ZSM-5       | 46                   | 40                       |
| Ca-A          | 34                   | 89                       |
| Szilikalit-1  | 66                   | 93                       |
| Szilikagél    | 100                  | 11                       |

Az 1. táblázatban látható, hogy a legtöbb zeolit nem túl jó katalizátora az átrendeződésnek, ugyanis az oxim vagy nem fér be a zeolit csatornáiba, vagy nagyon kevés adszorbeálódik ott. Ezért figyeltek meg például a Ca-A zeolitnál jó szelektivitást, de alacsony konverziót. Legjobb katalizátornak a Szilikalit-1 bizonyult, melyen a kaprolaktám csak a külső felületen tudott adszorbeálódni, így nem foglalta el a belső savcentrumokat az oxim elől. A nagy felületű, sok hidroxilcsoportot tartalmazó szilikagél nagy aktivitást, viszont rossz szelektivitást mutatott.

### 3.4 Ionos folyadékok

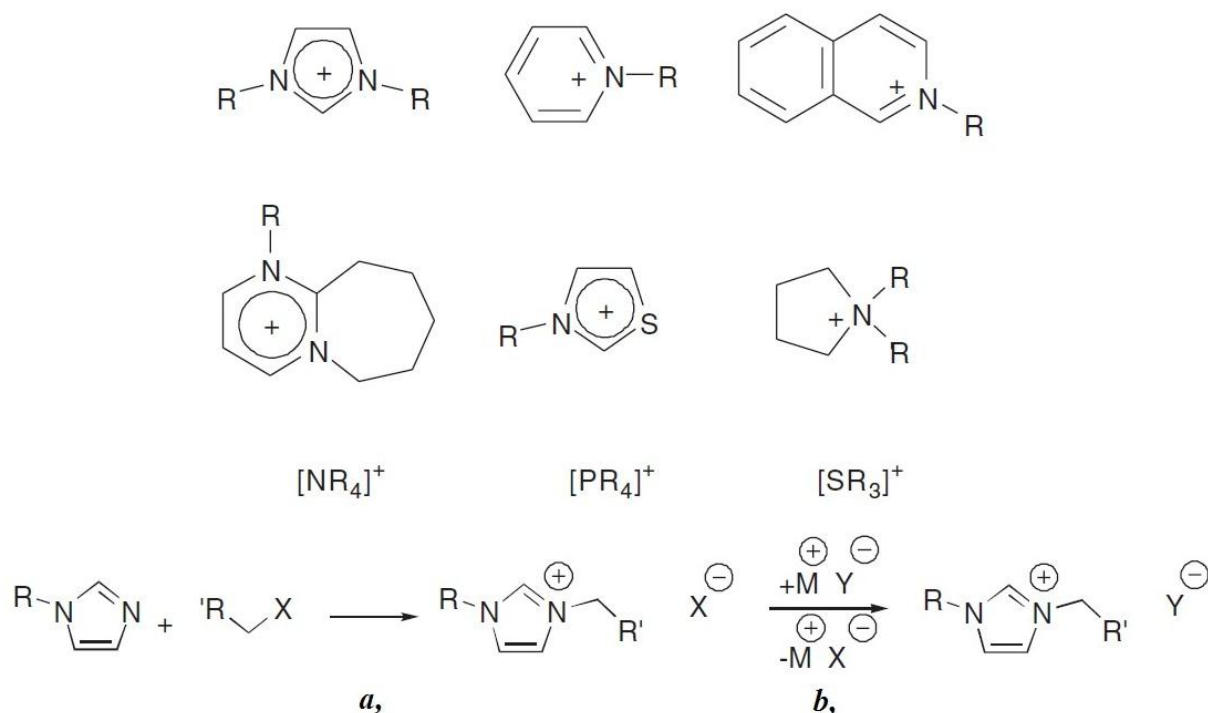
Definíciószerűen az ionos folyadékok (a továbbiakban IL-ek {Ionic Liquids}) olyan sók, melyek olvadáspontja a víz forráspontja alatt van. Az első alacsony olvadáspontú sót 1888-ban S. Gabriel és J. Weiner állította elő, ez volt az etanolammónium-nitrát [32]. Már a XX. század elején megfigyelték, hogy néhány alkilammónium-nitrát folyékony halmazállapotú (etilammónium-nitrát, 1914). Az 1960-as években John Yoke arról számolt be [33], hogy réz(I)-klorid alkilammónium-kloridokkal gyakran folyadékokat képez, de ez függött a felhasznált anyagok arányától is. Jerry Atwood az 1970-es években beszámolt a folyékony sók egy új osztályáról, az általa „folyékony klatrátoknak” nevezett vegyületekről [34]. A folyékony klatrátokat egy szervetlen, vagy szerves halogenidből (MX), és egy alumínium-alkil (pl.:  $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ ) vegyületből állította elő. Megfigyelte, hogy aromás molekulákkal adduktumot képeznek. Ionos részét a következőképpen írhatjuk fel:  $\text{M}^+[\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6\text{X}]^-$ .

Habár a fenti vegyületek a definíciónak megfelelnek, a manapság ionos folyadékoknak nevezett sókat az 1963-ban Lowell A. King által indított, alacsony olvadáspontú elektrolitok

előállítását célzó kutatásban fejlesztették ki [35]. Céljuk egy alacsony olvadáspontú, nagy vezetőképességű, inert elektrolit előállítása volt, amit a hadsereg alkalmazhatott volna energiaforrásokban, az akkori LiCl/KCl eutektikum helyett. King és munkatársai találtak egy 1948-as szabadalmat, mely az 1-etilpiridínium-bromid/ $\text{AlCl}_3$  rendszer nagyfokú ionos vezetőképességét bizonyította [36]. A kutatást folytatva az 1-butilpiridínium-klorid/ $\text{AlCl}_3$  rendszert alacsonyabb olvadáspontúnak, és jobb vezetőképességűnek találták [37].

Az IL-ek azonnal felkeltették a tudósok érdeklődését, de amíg 1995-ig a publikációk éves száma csak kb. 20 volt, ez a szám, az oldószerként való alkalmazásuk elterjedésével, 2001-re 300-ra emelkedett, és azóta is növekszik. Nem véletlen ez a hatalmas ugrás, mivel az IL-ek számos előnyös tulajdonságuk miatt alkalmas oldószerei lehetnek a legkülönbélebb reakciók lejátszatásának. Folyékony halmazállapotuk hőmérséklettartománya meglehetősen széles: az 1-etil-3-metilimidazólium-klorid ( $[\text{EMIM}]\text{Cl}$ )/ $\text{AlCl}_3$  rendszer olvadáspontja akár  $-90^\circ\text{C}$  is lehet, míg a legmagasabb alkalmazható hőmérséklet a legtöbb IL esetében  $300^\circ\text{C}$ , vagy ennél is magasabb. Szilárd állapotban inkább üvegszerűek, mint kristályosak. Hevítés hatására először elnyújtott olvadás figyelhető meg, általában nem határozható meg olvadáspont, csak olvadási tartomány. Olvadás után viszkozitásuk jellemzően nagy, mely a hőmérséklet emelkedésével csökken, egészen addig, amíg el nem ér egy határviszkozitást, ami további hevítésre nem nagyon változik. Alacsony, több esetben nem mérhető a gőznyomásuk, tehát nem párolognak,  $350 - 450^\circ\text{C}$  körül általában elbomlanak.

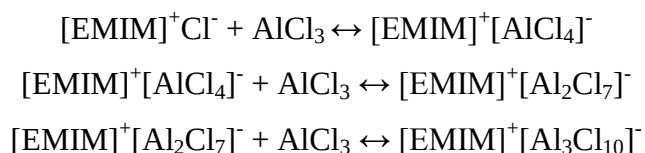
Előállításuk különböző nitrogéntartalmú (esetleg P, vagy S tartalmú) szerves vegyületekből (pl.: 1-metilimidazol, piridin, 1-metilpirrolidin), melyek legtöbbször aromás rendszerek (kivéve pl. tetraalkilammónium-sók esetében), valamint alkil-halogenidekből történhet. Az első lépés a kvaternerizáció (6. ábra, a), melyben a halogenid-só keletkezik, ezt követheti anioncsere-reakció (6. ábra, b).



**6. ábra:** A legelterjedtebb kationok, és egy imidazólium-só előállításának két lépése: kvaternizáció (a), illetve anioncsere (b), ahol R = alkilcsoport, R' = alkilcsoport vagy funkciós csoportot tartalmazó alkil lánc, X = halogén, MY = fémsó a cserélni kívánt anionnal (pl.:  $NO_3^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ) [38]

Az előállított „nyers” IL legtöbbször színes folyadék, ugyanis minimális szennyeződés, oxidáció is képes az amúgy is alacsony olvadáspontját szobahőmérsékletre, vagy az alá csökkenteni. Tisztításuk történhet átkristályosítással (pl.: acetonitril/etil-acetát elegyből), de a jelenlévő apró szennyeződés legtöbbször a reakciót nem, csak az IL olvadáspontját, illetve színét befolyásolja. Ha vízérzékeny reakciókhoz kívánjuk felhasználni, ajánlott a szintézis végén enyhe melegítés mellett vákuumban szárítani, majd felhasználásig száraz helyen tárolni (exszikkátor, dry box), ugyanis nagy részük rendkívül higroszkópos. A tiszta IL általában fehér kristályos (vagy inkább üvegszerű) szilárd anyag, az úgynevezett RTIL-eket (Room Temperature Ionic Liquid) kivéve, melyek olvadáspontja szobahőmérséklet alatti.

Ha nem a halogenid sóra van szükségünk, akkor anioncsere-reakciót kell végrehajtanunk. Kvázi anioncsere lejátszódhat Lewis-sav hozzáadásával, melyet a következő egyenletekkel írhatunk fel:



Látható, hogy a hozzáadott Lewis-sav mennyiségétől függően többféle anionos forma alakulhat ki. A  $[\text{EMIM}]^+[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$  és a nagyobb mennyiségű  $\text{AlCl}_3$ -t tartalmazó adduktumok erős Lewis-savként viselkednek, így maga az oldószer lehet egyben a katalizátor is (feladatspecifikus IL-ek).

Anion metatézis történik, hogyha az IL-halogenidhez más aniont tartalmazó fémsót (pl.:  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgNO}_2$ ,  $\text{AgBF}_4$ ,  $\text{Ag}(\text{OAc})$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) adagolunk vizes, vagy metanolos oldatban. Mivel az ezüst-halogenidek oldhatósága igen rossz, ezért általában az ezüst-sók használata az elterjedtebb. A  $\text{PF}_6^-$  és  $\text{BF}_4^-$  anionokat tartalmazó IL-ek rendkívül előnyös tulajdonsága, hogy vízben oldhatatlanok, így közvetlenül a savat, illetve kálium-, nátrium-, vagy ammónium-sót is alkalmazhatunk az anioncsere reakcióban. A keletkező K-, Na-,  $\text{NH}_4$ -halogenid a vizes fázisba kerül, míg a megfelelő IL egy külön szerves fázist alkot, ennél fogva elválasztása egyszerű. Ezeket, a vízzel nem elegyedő sókat, második generációs IL-eknek hívjuk, míg a fentebb jellemzett higroszkópos halogenideket első generációs IL-eknek nevezzük.

Az IL tulajdonságait több tényező is befolyásolja. Termikus stabilitásukat tekintve általában kijelenthető, hogy a nagyobb, gyengébben koordinálódó aniont tartalmazó vegyület stabilabb ( $\text{Cl}^- < \text{BF}_4^- \approx \text{PF}_6^- < \text{NTf}_2^-$ ). Az ionméret összefüggésbe hozható még az olvadásponttal is, a nagyobb, gyengébb kölcsönhatást kialakító anionnal rendelkezők legtöbbször alacsonyabb olvadáspontúak. Az olvadáspontot a kvaterner ammónium-ionhoz kapcsolódó alkillánc is nagymértékben befolyásolja (2. táblázat), de mindkét esetben a töltéeloszlás a meghatározó, vagyis minél nagyobb a kationon a delokalizáció, vagy az alkillánc árnyékolása, annál alacsonyabb az olvadáspont [39].

**2. táblázat:** Szimmetrikus tetraalkilammónium-bromidok (a), illetve [EMIM]<sup>+</sup> kationt tartalmazó sók (b) olvadáspontjának változása a növekvő ionmérettel [39]

| a) Kation                         | Olvadáspont (°C) | b) Anion                                     | Olvadáspont (°C) |
|-----------------------------------|------------------|----------------------------------------------|------------------|
| [NMe <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>  | >300             | Cl <sup>-</sup>                              | 87               |
| [NEt <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>  | 284              | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                 | 38               |
| [NBu <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>  | 124-128          | BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>                 | 15               |
| [NHex <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> | 99-100           | CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | -9               |
| [NOkt <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> | 95-98            | CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | -14              |

Mint már említettük, a kloroaluminát IL-ek Lewis-savként viselkednek, így nem csak az oldószer, hanem a katalizátor szerepét is betölthetik elektrofil katalitikus reakciókban. Azonban vízérzékenyséjük miatt a tudomány érdeklődése a hidrofób tulajdonságot adó anionnal (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>) rendelkező, kationján funkciós csoportot tartalmazó IL-ek felé fordult. Amennyiben az IL kationján, anionján, vagy mindkettőn valamilyen, a reakció szempontjából releváns funkciós csoport található, akkor az adott IL-t feladat-specifikus ionos folyadéknak (Task Specific Ionoc Liquid, TSIL) nevezzük. Ezek nemcsak oldószerei, de katalizátorai is lehetnek bizonyos reakcióknak. A funkciós csoport szerint beszélhetünk savas, bázikus, valamint fémkomplexet képező TSIL-ekről. A szulfonsav-, vagy karboxilcsoportot tartalmazó TSIL-ek jó katalizátorai lehetnek a Beckmann-átrendeződésnek. Guinak és munkatársainak [40] propánszulfonil-kloriddal N-alkilezett etilimidazólium-hexafluorofoszfátot használva oldószerként és katalizátorként egyaránt, ciklohexanon-oximból 80°C-on, 2 óra alatt sikerült 99,2 %-os konverzió mellett 98,3 %-os szelektivitással kaprolaktámot nyerniük. Magasabb hőmérsékleten, 100°C-on, 5 óra elteltével, nagyjából 100 %-os konverziót, és 98,7 %-os szelektivitást figyeltek meg. Módszerük hatalmas előnye, hogy a kaprolaktámon kívül semmi sem oldódik vízben, így a termék egy egyszerű vizes extrakcióval eltávolítható a rendszerből.

IL-ek ipari felhasználására a papírgyártásban került sor, ugyanis a [BMIM]Cl 100°C-on 10 m/m%, illetve mikrohullámú besugárzással akár 25 m/m% cellulózt is képes feloldani. Az oldott cellulózsálak módosíthatók, vagy felhasználhatók. Víz adva a rendszerhez a cellulóz nagy része kicsapódik, elkülönül a vizes IL-től, ami szárítás után újra felhasználható [41]. Az IL-ek megjelenése előtt a cellulóziparban szén-diszulfidot használtak oldószerként, amely mérgező, illékony vegyület.

Az IL-ekről tehát elmondható, hogy különböző ipari folyamatoknak modern, környezetbarát oldószerei, és akár katalizátorai is lehetnek nagy termikus stabilitásuknak, inert jellegüknek, és újrahasznosíthatóságuknak köszönhetően. Hátrányuk azonban magas

árak, illetve a tény, hogy használat után ártalmatlanításuk is körülményes, költséges, ugyanis a környezetbe kikerülve, arra veszélyt jelenthetnek. A „zöld” jelzővel kifejezett előnyeik ezért csak használat közben, hulladékká válásuk előtt érvényesek.

### 3.5 Mikrohullám alkalmazása kémiai reakciókban

Az elmúlt két évtizedben folyamatosan emelkedett azon publikációk száma, melyekben mikrohullámot használtak reakciók lejátszatásában. A besugárzás előnyei közül megemlítendő a széleskörű alkalmazhatóság, a sok esetben oldószermentes környezetben kivitelezhető reakciók, valamint, hogy gyakran nagyobb konverzió elérhető lényegesen rövidebb idő (akár pár perc) alatt.

A háztartási és laboratóriumi használatban elterjedt készülékek 2450 MHz frekvenciájú (12,24 cm hullámhosszú) elektromágneses sugárzást bocsátanak ki, mely a poláris molekulák forgási és rezgési átmeneteit idézi elő. Az így átadott energia részben a besugárzott közeg hőmérsékletét emeli, részben pedig megfelelő aktiválási energiát biztosít a reakciók lejátszódásához. A készülék kialakításakor arra törekszenek, hogy működés közben állóhullám keletkezzen, melynek duzzadóhelye éppen a reakcióedény helyén legyen, mivel itt a legnagyobb az energiaátadás.

Bosch és munkatársai mikrohullámmal besugárzott ketoximok Beckmann-átrendeződését vizsgálták K10 montmorilloniton oldószermentes környezetben [42]. Benzofenon-oximból 7 perc alatt, 95 %-os hozammal sikerült előállítaniuk benzanilidet. Egyéb oximokkal elvégezve a kísérletet mind mikrohullámmal, mind pedig hagyományos melegítéssel homokfürdőn, megfigyelték, hogy egyes esetekben lényeges eltérés tapasztalható a két módszerrel végrehajtott kísérletek között, a mikrohullám javára (pl.: feniletanon-oxim –  $\mu$ W: 91 %; termikus: 17 % amid).

### 3.6 *Ab initio* számítási módszerek

A laboratóriumban előállított termékek azonosítását nagymértékben megkönnyítik a rezgési spektroszkópiai vizsgálatok (IR, Raman), melyekhez elterjedten használatosak a rendkívül fejlett kvantummechanikai számítógépes programok (pl. GAMESS, Gaussian 09). Ezen programokkal megkereshetők a vizsgált molekulák lokális energiaminimumaihoz

tartozó konformációk, előállíthatók a molekulák számított rezgési spektrumai, valamint beazonosíthatók a színeképeken található egyes sávokhoz tartozó normálrezgések.

Az alcímben megnevezett módszerek lényege, hogy semmilyen empirikus összefüggést nem használnak fel, az alapvető fizikai állandókon (a magok és az elektronok tömegén, töltésén, valamint a Planck-állandón) kívül nem áll rendelkezésre más adat.

Ilyen a Hartree-Fock-Roothaan-módszer (HFR) [43], ami egy hullámfüggvényeken alapuló eljárás, melyhez elegendő ismerni az atomok egy kiindulási elrendeződését, valamint az atomi pályák bázis függvényeit megválasztani.

A sűrűségfunkcionál-elmélet (DFT) [44] a HFR-hez hasonló módszer. Alapja a molekulán belüli elektronsűrűség-eloszlás meghatározása az elektronokra ható külső potenciál ismeretében. Számítógépigénye csekélyebb, eredményei meglepően jók.

## 4. Kísérleti rész

A felhasznált vegyszerek, oldószerek a Sigma-Aldrich® cégtől kerültek beszerzésre. További tisztításukra nem volt szükség.

### 4.1 Szintézisek

Az oximokat a megfelelő ketonokból az alábbiak szerint állítottuk elő [45]. Gömblombikban feloldottunk 20 ml 96 %-os etanol és 5 ml víz elegyében 100 mmol ketont, 157 mmol hidroxil-ammónium-kloridot, valamint kis részletekben, jeges vizes hűtést alkalmazva 510 mmol nátrium-hidroxidot. A reakcióelegyet 30 percig refluxáltattuk, majd 200 ml 6/1 higítású víz/cc. sósav elegyére öntöttük. Benzofenon-oxim esetén a kivált csapadékot szűrtük, hideg vízzel mostuk, metanolban átkristályosítottuk, levegőn szárítottuk, propiofenon-, és ciklohexanon-oxim esetén, mivel feloldódtak a kapott savas elegyben, 3-szor 25 ml dietil-éterrel extraháltuk, majd az étert rotációs vákuumbepárlón eltávolítottuk. Az oximokat jól zárható fiolákban, fénytől védve, -10°C-on tároltuk.

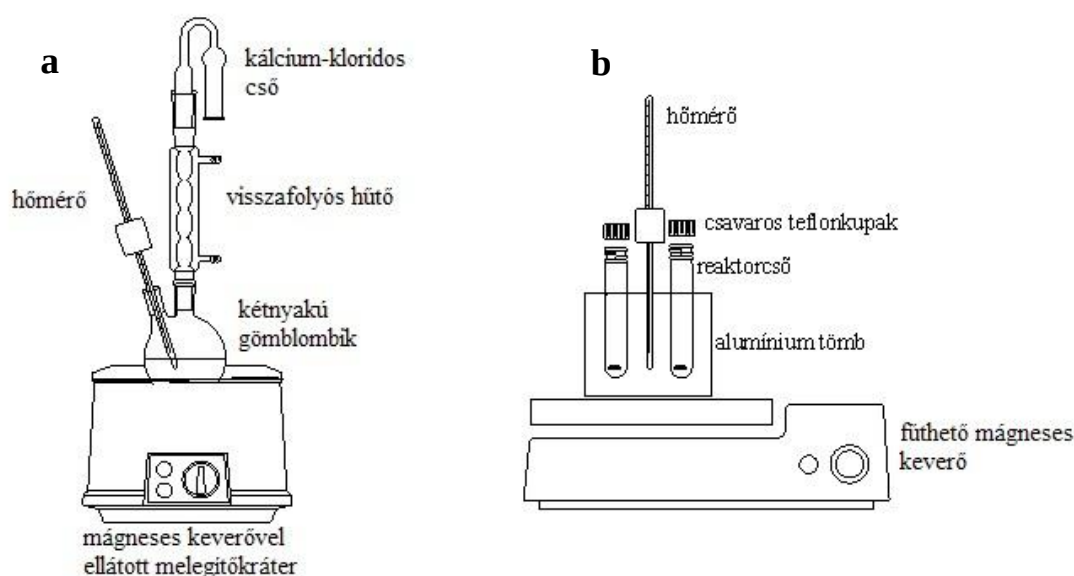
Az oldószertől függően kétféleképpen végeztük a Beckmann-átrendeződés optimalizálását. Hagyományos oldószer (klórbenzol, toluol, diglim, celloszol, n-pentanol) esetében 100 ml-es kétnyakú gömblombik egyik nyakába kalcium-kloridos csővel ellátott visszafolyós hűtőt, míg a másik nyakába hőmérőt helyeztünk (7a ábra). A lombikba mágneses keverőbotot tettünk, és folyamatos kevertetés mellett a megfelelő hőmérsékletre hevítettük kosaras melegítőt használva. A reakcióelegy összetétele rendszerint a következő volt:

- 5 ml oldószer
- 200 mg (1 mmol) benzofenon-oxim (továbbiakban csak oxim)
- 20/40/200 mg katalizátor (a típusától, és a választott körülményektől függően; az eredmények bemutatásánál jelezve, pl.: PW: 7 – 70  $\mu$ mol)
- 100  $\mu$ l víz (kizárólag deoximáció esetén)

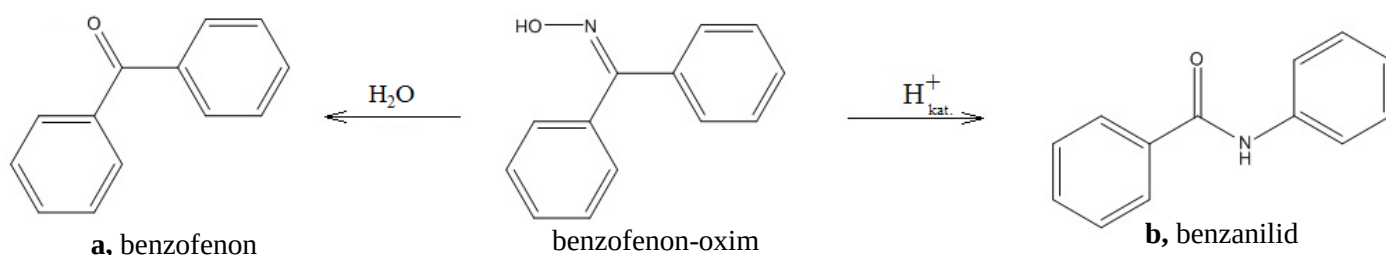
Az IL esetében a 7b ábrán látható berendezésben végeztük a reakciókat. Fűthető mágneses keverőre kívülről szigetelt, többfuratos alumíniumtömböt helyeztünk, melybe teflonkupakkal lezárható, nyomásálló, üveg reaktorcsövek kerültek. A tömb belsejében uralkodó hőmérsékletet egy üres furatba állított hőmérővel követtük nyomon. Ebben az esetben a reakcióelegy összetétele a következő volt:

- 1 ml oldószer
- 40 mg (0,2 mmol) oxim
- 10/20/40 mg katalizátor (heterogén katalizátor esetén mágneses kevertetést alkalmaztunk)
- 25/50  $\mu$ l víz (kizárólag deoximáció esetén)

Mikrohullámú kísérleteinkhez egy Samsung M6148, 2450 MHz-es készüléket használtunk. A reakcióelegy összetétele megegyezett az IL-ek esetében leírtakkal, illetve ugyanolyan teflonkupakos reaktorcsövet használtunk nyomásállósága, és a mikrohullámok számára átlátszó anyaga miatt.



7. ábra: Alkalmazott kísérleti berendezések: a – oldószer; b – IL esetén



8. ábra: Benzofenon-oxim deoximációja (a) és Beckmann-átrendeződése (b)

Az 1-butil-3-metilimidazólium-bromidot ([BMIM]Br-t) N-metilimidazolból és n-brómbutánból állítottuk elő. Kétnyakú gömblombikba bemértünk 14,3 ml N-metilimidazolt,

32,2 ml n-brómbutánt, és 25 ml tetrahidrofuránt (THF). A vízmentesség, és tisztaság érdekében a brómbutánt előzőleg izzított  $\text{CaCl}_2$ -on szárítottuk, majd átdestilláltuk, a THF-et pedig közvetlenül  $\text{LiAlH}_4$ -ről desztilláltuk át a reakcióedénybe. A gömblombikra  $\text{CaCl}_2$ -os csővel ellátott visszafolyós hűtőt szereltünk, a második nyakba hőmérőt helyeztünk, és 70 – 80°C-ra melegítettük a rendszert folyamatos kevertetés mellett. A reakció megindulásakor fejlődő hő miatt a melegítést pár percre megszüntettük, míg a hőmérséklet vissza nem süllyedt 70°C alá. Ekkor újból melegíteni kezdtük, további hűtésre nem volt szükség. A [BMIM]Br viszonylag gyorsan megjelent a rendszerben, külön fázist alkotva a lombik alján. Erőteljesen kevertetve a reakcióelegyet, a melegítést 24 órán át folytattuk. A hosszú reakcióidőre a 100%-os konverzió elérése érdekében volt szükség, ugyanis a [BMIM]Br-ban maradó metilimidazol a tervezett elektrofil katalitikus átalakulásokban erős katalizátorméreg (kísérleteinkől kiderült, hogy dezaktiválja a heteropolisavakat), és eltávolítása a termékből nehézkes. Éppen ezért a brómbutánt a szakirodalomban megadottnál is nagyobb feleslegben alkalmaztuk, ezzel még inkább a termékképződés irányába kényszerítve a reakciót.

A 24 óra letelte után a külön fázist alkotó [BMIM]Br mellől választótölcsérrel eltávolítottuk a felesleg brómbutánt és a THF nagy részét. A maradékoktól vákuumban szabadultunk meg, 60-70°C-on szárítva a terméket. A kapott [BMIM]Br halványsárga, igen viszkózus, mézre emlékeztető folyadék volt. Színét és halmazállapotát a nyomnyi mennyiségben jelenlévő szennyeződések határozták meg (ahogy fentebb már említettük), ami nem befolyásolta az általunk elvégzett reakciók kimenetelét. Felhasználásig csiszolatos dugóval, és parafilmmel lezárva, az előállításra használt gömblombikban tároltuk, elkerülvén a levegővel való felesleges érintkezést higroszkopikus tulajdonsága miatt. 6 – 8 hónappal a szintézis után a folyadék megdermedt, ami szintén a nagyfokú tisztaságára utal.

## 4.2 Mintavétel, mintaelőkészítés

Ahogy a kísérleti berendezések, úgy a mintaelőkészítési módszerek is különböztek az alkalmazott oldószertől függően. Hagyományos oldószerből véve mintát egyszerű acetons hígítást alkalmaztunk, míg IL esetében először acetonban feloldottuk az elegyet, majd hexánt adva a rendszerhez az IL kicsapódott, csak az egyéb szerves komponensek maradtak oldat fázisban. Ettől kezdve a mintafeldolgozás ugyanúgy zajlott mindkét esetben: bázikus alumínium-oxid töltetes kolonnán átengedve az oldatot megszabadultunk az oldott, vagy esetleges szilárd katalizátormaradványoktól, illetve a minimális, kolloid rendszert alkotó IL-től. Erre a HPLC kolonnájának megóvása érdekében volt szükség.

Hagyományos Lewis-savat ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ) tartalmazó IL feldolgozása eltért a leírtaktól: aceton helyett vízben oldottuk fel a mintát, így a szerves komponensek kicsapódtak az IL-en kívül, mely feloldódott a Lewis-savval együtt. A szerves anyagokat éteres extrakcióval választottuk el a vizes rendszertől.

### 4.3 Alkalmazott analitikai módszerek

A termékek tisztaságát HPLC technikával ellenőriztük. Az erre a célra alkalmazott készülék a következő egységekből állt:

- Jasco LG-980-02S keverő egység,
- Jasco PU-980 Intelligent HPLC pumpa,
- Jasco UV-975 Intelligent UV/VIS detektor.

Az elválasztást Nucleosil 120 (5  $\mu\text{m}$ , 200 x 4,6 mm) C18-as kolonnán hajtottuk végre, eluensként metanol/víz, 80/20-as elegyét alkalmazva, 1 ml/perc áramlási sebesség mellett. Detektálásra a 254 nm-es hullámhosszat választottuk, mivel itt a reaktánsok és a termékek moláris abszorbanciái közel azonosak, lehetővé téve a termékelegegyekben lévő komponensek kalibráció nélküli pontos arányának meghatározását. Az adatokat DataApex CSW32 program segítségével dolgoztuk fel. A detektor miatt ezt a módszert csak benzofenon-oxim, benzanilid, propiofenon-oxim, és N-fenil-propánamid esetén tudtuk alkalmazni, ugyanis a többi vegyületnek nincs jelentős UV elnyelése. Mivel szintézismódszerünket a detektálható anyagokkal optimalizáltuk, a többi esetben elegendő volt az IR spektrum alapján megállapítani a termékek tisztaságát, mely minden esetben kitűnő volt.

Az infravörös színeképeket 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  tartományon BioRad Digilab Division FTS65A/896 típusú FT-IR spektrométerrel rögzítettük. Az optikai felbontás 4  $\text{cm}^{-1}$ , a spektrumakkumuláció mértéke 1024 volt. Detektorként folyékony nitrogénnel hűtött MCT detektort alkalmaztunk, valamint egy Harrick's Meridian SplitPea egyreflexiós gyémánt ATR-feltétet használtunk. A Raman színeképeket egy THERMO DXR Raman mikroszkóppal, 15 – 3545  $\text{cm}^{-1}$  tartományon, 1  $\text{cm}^{-1}$  felbontással rögzítettük, egy 532 nm-es, 2 – 10 mW változtatható teljesítményű gerjesztő lézer segítségével.

A számításokat Gaussian 09, Revision C.01;M 26 programmal végeztük, TPSSh hibrid sűrűségfunkcionál-módszerrel, 6-311++G\*\* bázison az SZTE NIIF szuperszámítógépén, az eredményeket a ChemCraft nevű program 1.7-es verziójával dolgoztuk fel.

## 5. Eredmények és kiértékelésük

### 5.1 A Beckmann-átrendeződés és a deoximáció optimalizálása

#### 5.1.1 IL-ek oldhatóságának vizsgálata

A reakciók során vett minták feldolgozásához szükség volt a felhasznált IL-ek különböző oldószerekben való oldhatóságának megismerésére. Az elvégzett oldódási próbák eredményeit a 3. táblázat tartalmazza.

**3. táblázat:** IL-ek oldhatósága különböző oldószerekben

| [BMIM]Br     | jól<br>oldódik | kevésbé<br>oldódik | nem<br>oldódik | [(Bu) <sub>4</sub> N]Br | jól<br>oldódik | kevésbé<br>oldódik | nem<br>oldódik |
|--------------|----------------|--------------------|----------------|-------------------------|----------------|--------------------|----------------|
| víz          | ×              |                    |                | víz                     | ×              |                    |                |
| aceton       | ×              |                    |                | aceton                  | ×              |                    |                |
| metanol      | ×              |                    |                | metanol                 | ×              |                    |                |
| acetonitril  | ×              |                    |                | acetonitril             | ×              |                    |                |
| ciklohexanon |                | ×                  |                | ciklohexanon            |                | ×                  |                |
| hexán        |                |                    | ×              | hexán                   |                |                    | ×              |
| klórbenzol   |                |                    | ×              | klórbenzol              |                | ×                  |                |
| toluol       |                |                    | ×              | toluol                  |                | ×                  |                |

Ezen eredmények alapján állítottuk össze a 4.2. fejezetben leírt mintafeldolgozási módszereket.

#### 5.1.2 Heteropolisavakkal katalizált reakciók

Az előzmények alapján az ionos folyadékokkal kapcsolatos vizsgálatainkat a hagyományos oldószerek esetében a Beckmann-átrendeződés szempontjából legjobbnak bizonyult PW-vel kezdtük. Habár a PW (és a többi heteropolisav is) a vizsgált mindkét IL-ben oldhatónak bizonyult, az eredményekből (4. táblázat) jól látható, hogy az átrendeződés nem kedvezményezett az adott körülmények között. Ennek oka az IL-ek viszonylag nagy víztartalma, amely hosszas, vákuumban való szárítást követően is elég az oxim lassú hidrolíziséhez, ugyanis 40 mg oxim elbontásához elegendő csupán 3,7 mg (kb. 3,7 µl) víz is.

Ezenkívül a hagyományos oldószerekhez képest nagy viszkozitású IL-ekben a reakciósebesség is kisebb.

**4. táblázat:** PW katalitikus hatása IL-ekben

| Oldószer                | Hőmérséklet<br>(°C) | Reakcióidő<br>(óra) | Konverzió<br>(%) | Oxim (%) | Amid (%) | Keton (%) |
|-------------------------|---------------------|---------------------|------------------|----------|----------|-----------|
| [(Bu) <sub>4</sub> N]Br | 125                 | 1                   | 22,4             | 77,6     | 1,6      | 20,8      |
| [BMIM]Br                | 90                  | 0,5                 | 25,2             | 74,8     | 4,1      | 21,0      |
| [BMIM]Br                | 120                 | 48                  | 94,4             | 5,6      | 2,4      | 91,9      |

Mivel [BMIM]Br-ban a Beckmann-átrendeződés helyett inkább a kompetitív átalakulás, a keton képződését eredményező deoximáció a kedvezményezett, megvizsgáltuk a négy heteropolisav (PW, SiW, PMo, SiMo) ezen folyamatban mutatott aktivitását (5. táblázat). Az 5 óra reakcióidő után vett minták összetételéből azt állapíthatjuk meg, hogy az adott körülmények között a heteropolisavak aktivitási sorrendje a következő: SiMo > PMo > SiW > PW.

Ez a sorrend azért érdekes, mert az elektrofil katalizátort igénylő átalakulások során a heteropolisavak közül rendszerint a volfrámszármazékok mutatnak nagyobb aktivitást. A deoximáció, mint ismeretes, két úton mehet végbe: egy savkatalizált hidrolitikus, illetve egy oxidatív úton (3.3.2-es fejezet). Ebben az esetben a molibdénszármazékok nagyobb aktivitását nagy valószínűséggel a PMo és a SiMo nagyobb oxidációs potenciálja okozza. Az 5. táblázat adatai azt bizonyítják, hogy az általunk alkalmazott kísérleti körülmények az alacsonyabb keton szelektivitást eredményező oxidációs útnak kedveznek.

**5. táblázat:** Heteropolisavak aktivitása [BMIM]Br-ban, 110°C-on, 7  $\mu$ mol katalizátort használva (20 mg PW és SiW; 12,6 mg PMo és SiMo), 25  $\mu$ l víz jelenlétében

| Katalizátor | Reakcióidő (óra) | Konverzió (%) | Oxim (%) | Amid (%) | Keton (%) |
|-------------|------------------|---------------|----------|----------|-----------|
| SiMo        | 0,5              | 1,8           | 98,2     | 0,1      | 1,7       |
|             | 5                | 76,9          | 23,1     | 5,1      | 71,9      |
| PMo         | 0,5              | 29,8          | 70,2     | 0,0      | 29,8      |
|             | 5                | 64,8          | 35,2     | 3,7      | 61,1      |
| SiW         | 0,5              | 20,9          | 79,1     | 0,6      | 20,3      |
|             | 5                | 55,0          | 45,0     | 6,4      | 48,5      |
| PW          | 0,5              | 15,0          | 85,0     | 1,6      | 13,4      |
|             | 5                | 47,4          | 52,6     | 0,2      | 47,2      |

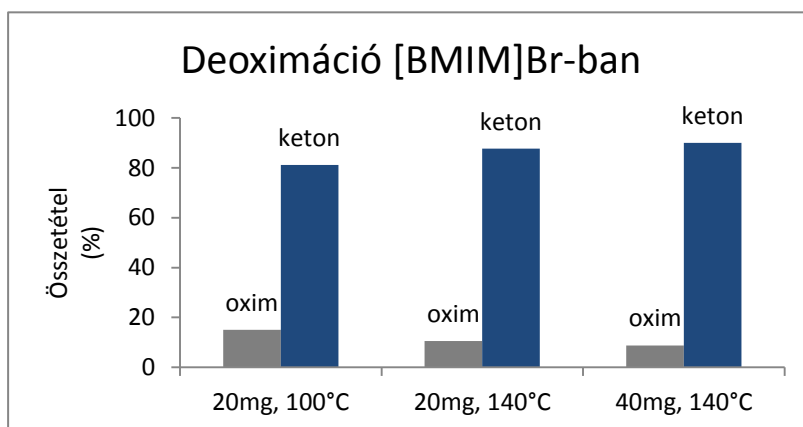
A PMo és a SiMo esetében a magasabb konverzió alacsonyabb szelektivitással párosult, melynek valószínűleg az a magyarázata, hogy az oxidatív út hosszabb reakcióidőt igénylő reakciók esetében hasonlít az oxim levegőn, katalizátor nélkül lejátszódó bomlására, ahol a keton mellett nagy mennyiségű azonosítatlan termék is megjelenik. Ezen megfigyeléseink alapján, a jobb szelektivitást biztosító hidrolitikus út támogatása érdekében a további kísérleteinkben katalizátorként PW-t használtunk. Tovább növelendő a hidrolitikus út esélyét, növeltük a rendelkezésre álló víz (50  $\mu$ l-re), illetve katalizátor mennyiségét is. Mint azt a 6. táblázat adatai, illetve az 1. diagram bizonyítják, ezen változtatásokkal sikerült mind a konverziót, mind pedig a szelektivitást növelni.

**6. táblázat:** Deoximáció PW-t használva [BMIM]Br-ban

| Katalizátor tömege (mg) | Hőmérséklet (°C) | Reakcióidő (óra) | Konverzió (%) | Oxim (%) | Amid (%) | Keton (%) |
|-------------------------|------------------|------------------|---------------|----------|----------|-----------|
| 20                      | 100              | 1                | 46,0          | 54,0     | 0,5      | 45,5      |
|                         |                  | 5                | 85,0          | 15,0     | 3,5      | 81,2      |
|                         | 140              | 1                | 69,8          | 30,2     | 1,9      | 67,8      |
|                         |                  | 5                | 89,5          | 10,5     | 1,8      | 87,7      |
| 40                      | 140              | 1                | 77,0          | 23,0     | 1,2      | 75,9      |
|                         |                  | 5                | 91,3          | 8,7      | 1,3      | 90,0      |

Az eredményekből jól látható, hogy IL-ekben a deoximációnak a magas hőmérséklet, és természetesen a nagyobb katalizátormennyiség is kedvez. A reakció, az oldószerek

nagyobb viszkozitása ellenére, viszonylag gyorsnak mondható, 5 óra elteltével 98,6 %-os szelektivitás mellett 91,3 %-os konverzió érhető el.



**1. diagram:** Deoximáció során kapott eredmények 5 óra reakcióidő után katalizátorként PW-t alkalmazva. Az itt mellékterméknek számító amidot nem jelöltük.

A hagyományos oldószerekben végrehajtott, heteropolisavakkal katalizált Beckmann-átrendeződést már korábban tanulmányozták [46]. A megfigyelések szerint, a Beckmann-átrendeződés szempontjából a klórbenzol kiemelkedően jól teljesített. Katalizátorként PW-t alkalmazva 15 perc reakcióidővel 99 %-os konverzió mellett 100 %-os amid-szelektivitás érhető el. Hasonló reakciókörülmények között az alkoholok, éterek viszont igen rossz szelektivitást mutattak. Ezen megfigyelés alapján megvizsgáltuk azt, hogy a kérdéses oldószerek alkalmasak lehetnek-e a deoximáció szelektív lejátszatására. A felhasznált oldószerek: etilén-glikol-dimetiléter ((CH<sub>2</sub>OMe)<sub>2</sub>), etilén-glikol-monoetiléter (celloszol), illetve dietilén-glikol-dimetiléter (diglim). A reakció a celloszol és a diglim esetében 110°C-on, míg a (CH<sub>2</sub>OMe)<sub>2</sub> esetében az oldószer forráspontján (90°C) ment végbe.

**7. táblázat:** Deoximáció hagyományos oldószerekben, PW-t használva (celloszolv, diglim → 110°C; (CH<sub>2</sub>OMe)<sub>2</sub> → 90°C)

| Oldószer                           | Reakcióidő<br>(óra) | Konverzió<br>(%) | Oxim<br>(%) | Amid<br>(%) | Keton<br>(%) |
|------------------------------------|---------------------|------------------|-------------|-------------|--------------|
| (CH <sub>2</sub> OMe) <sub>2</sub> | 1                   | 12,3             | 87,7        | 0,3         | 11,8         |
|                                    | 5                   | 52,8             | 47,2        | 2,4         | 50,3         |
| celloszolv                         | 1                   | 71,1             | 28,9        | 2,5         | 68,7         |
|                                    | 5                   | 92,0             | 8,0         | 8,5         | 83,5         |
| diglim                             | 1                   | 52,1             | 47,9        | 0,2         | 51,9         |
|                                    | 5                   | 68,4             | 31,6        | 0,7         | 67,7         |

A legjobb konverziót a cellosolv esetében figyeltük meg, 5 óra után 92 %, míg ketonra a diglim szelektívebbnek bizonyult, de lényegesen lassabban ment benne a reakció (7. táblázat).

### 5.1.3 Hagományos Lewis-savakkal katalizált Beckmann-átrendeződés

A Lewis-savak katalitikus tulajdonságait IL-ekben vizsgáltuk. A 8. táblázatban látható, hogy a legnagyobb aktivitást, és igen jó szelektivitást AlBr<sub>3</sub> esetében értünk el. [BMIM]Br-ban már 60 perc elteltével 99,4 %-os konverzió mellett 94,8 %-ban amidot tartalmazott a termékelegy. A [BMIM]Br/AlCl<sub>3</sub> rendszerrel elért szelektivitás lényegesen rosszabb volt. A [BMIM]Br/FeCl<sub>3</sub> rendszerben a reakció az Al-halogenidekhez képest sokkal lassabban ment, amit magyaráz a FeCl<sub>3</sub> gyengébb Lewis-savassága: az Al-halogenidek minden Lewis-savval katalizált átalakulás során nagyobb aktivitást mutatnak a megfelelő vas-halogenideknél.

A [(Bu)<sub>4</sub>N]Br/AlBr<sub>3</sub> rendszer szelektivitása a [BMIM]Br/AlCl<sub>3</sub>-éhoz hasonlított, ám az alkalmazott magasabb hőmérséklet ellenére a reakció lefolyása lassabb volt.

**8. táblázat:** Beckmann-átrendeződés IL-ekben, Lewis-savas katalizátorok mellett

| Oldószer<br>Hőmérséklet          | Katalizátor       | Reakcióidő<br>(óra) | Konverzió<br>(%) | Oxim<br>(%) | Amid<br>(%) | Keton<br>(%) |
|----------------------------------|-------------------|---------------------|------------------|-------------|-------------|--------------|
| [BMIM]Br<br>110°C                | AlBr <sub>3</sub> | 1                   | 99,4             | 0,6         | 94,8        | 4,6          |
|                                  | AlCl <sub>3</sub> | 2                   | 99,3             | 0,7         | 59,1        | 40,2         |
|                                  | FeCl <sub>3</sub> | 2                   | 29,4             | 70,6        | 20,5        | 6,6          |
| [(Bu) <sub>4</sub> N]Br<br>140°C | AlBr <sub>3</sub> | 1                   | 21,1             | 78,9        | 16,2        | 4,8          |
|                                  |                   | 2                   | 36,5             | 63,5        | 29,0        | 7,5          |
|                                  |                   | 4                   | 75,4             | 24,6        | 52,0        | 23,4         |

#### 5.1.4 Reakciók fém-triflát és montmorillonit katalizátorokkal

Európium-, és indium-triflátot, valamint K10-montmorillonitot használva katalizátorként IL-ekben, több óra elteltével is csak néhány százalékos konverziót figyelhattunk meg. A katalizátorok gyakorlatilag inaktívnak bizonyultak. A fémtriflátok esetében az inaktivitás valószínűleg azzal magyarázható, hogy az alkalmazott triflátok és ionos folyadékok között ligandumcsere játszódhat le, s az ennek során képződő lantanoida-halogenidek nem képesek katalizálni a kérdéses átalakulásokat. Ezt a megállapításunkat alátámasztja az a megfigyelés is, hogy mikrohullámú aktiválás során ionos folyadékokban a fémtriflátok rövid idő alatt elbomlottak. A deoximáció lejátszódását biztosító víz hozzáadása tovább csökkentette volna a katalizátorok savasságát, ezzel még jobban rontva aktivitásukat, ezért további vizsgálatokat nem végeztünk.

#### 5.1.5 Reakciók savas műgyantákkal

Nafion-H-t alkalmazva katalizátorként [BMIM]Br-ban 10 óra reakcióidővel is csak 75,6 %-os konverziót értünk el, nem túl jó szelektivitással (9. táblázat). A Nafion-H alacsony aktivitását általában kis felületével magyarázhatjuk, az aktív centrumok sűrűsége a katalizálni kívánt reakciók döntő többségénél megfelelő. Az általunk használt Nafion-H fajlagos felülete, figyelembe véve a szemcseméretet, 2-3 m<sup>2</sup>/g, ami igen alacsonynak számít a heterogén katalizátorok körében. A termékelegy többségében (57,5 %-ban) ketont

tartalmazott, ami jellemzően előfordult az összes többi, hosszú reakcióidőt kívánó katalizátor esetében is.

A Dowex gyanta [BMIM]Br-ban jelentősen megnövelte a keton képződésének szelektivitását, 5 óra után 96,5 %-ban ketont tartalmazott a reakcióelegy. [(Bu)<sub>4</sub>N]Br-ban viszont a katalizátor inaktív maradt. Hagyományos oldószerekben, celloszolvbán, és diglimben viszont alkalmas volt szelektíven keton előállítására víztartalmuk miatt. A kezdetben viszonylag gyorsan meginduló reakció az időben előrehaladva lassult, valószínűleg a katalizátor magas hőmérsékleten történő részleges dezaktiválódása miatt, így csak 24 óra elteltével értünk el teljes konverziót, viszont közel 100 %-ban ketont kaptunk.

A Deloxan a Nafion-H-nál is nagyobb aktivitást mutatott, annak ellenére, hogy az utóbbi sokkal erősebben savas centrumokat tartalmaz. A Beckmann-átrendeződés katalizálásához a Deloxant vákuumban kellett kiszárítani, ugyanis saját tömegénél több mint kétszer nagyobb mennyiségű vizet képes megkötni, ami egyrészt nagyságrendekkel több a deoximáció teljes lejátszatásához szükséges mennyiségnél, másrészt csökkent a gyanta sűrűségét, s ezzel aktivitását. Az így előkészített gyanta 132°C-on, klórbenzolban már 30 perc után teljes konverzió mellett 100 %-ban amidot adott, toluolban 110°C-on 90 perc kellett a közel teljes konverzió eléréséhez, amikor is az amid-szelektivitás majdnem 100 % volt (9. táblázat).

A szobahőmérsékleten végzett reakciók során érdekes megfigyelést tettünk: klórbenzolban a vizes Deloxan 24 óra alatt átalakította az oximot, 75 %-ban keton, 25 %-ban egy ismeretlen termék keletkezett. Ez a termékeloszlás megegyezik az oxim tárolás közben, hetek, vagy hónapok alatt lejátszódó bomlásának végeredményével. Ugyanezt a kísérletet diglimben is elvégeztük, ott viszont 24 óra után sem történt reakció. A két oldószer esetében megfigyelhető különbséget nagy valószínűséggel azzal magyarázhatjuk, hogy a klórbenzol, amint azt meg is figyeltük, azeotropot képezve képes részlegesen vízteleníteni a gyantát, amire a diglim nem képes. A víztelenített gyanta pedig erősebb savasságot mutat, s így képes a reakció lejátszódásához szükséges aktiválásra.

**9. táblázat:** Savas műgyantákkal végzett reakciók eredményei különböző oldószerekben

| Katalizátor | Oldószer                | Hőmérséklet<br>(°C) | Reakcióidő<br>(óra) | Konverzió<br>(%) | Oxim<br>(%) | Amid<br>(%) | Keton<br>(%) |
|-------------|-------------------------|---------------------|---------------------|------------------|-------------|-------------|--------------|
| Nafion-H    | [BMIM]Br                | 115                 | 10                  | 75,6             | 24,4        | 17,8        | 57,5         |
| Dowex       | [BMIM]Br                | 140                 | 5                   | 97,0             | 3,0         | 0,4         | 96,5         |
|             | [(Bu) <sub>4</sub> N]Br | 120                 | 2                   | 2,9              | 97,1        | 0,0         | 2,9          |
|             | celloszolv              | fp.                 | 24                  | 100              | 0,0         | 0,0         | 100          |
|             | diglim                  | fp.                 | 24                  | 100              | 0,0         | 0,3         | 99,7         |
| Deloxan     | klórbenzol              | fp.                 | 0,5                 | 100              | 0,0         | 100         | 0,0          |
|             | toluol                  | fp.                 | 1,5                 | 99,6             | 0,4         | 99,5        | 0,1          |
|             | n-pentanol              | fp.                 | 7                   | 64,5             | 35,5        | 0,0         | 64,5         |

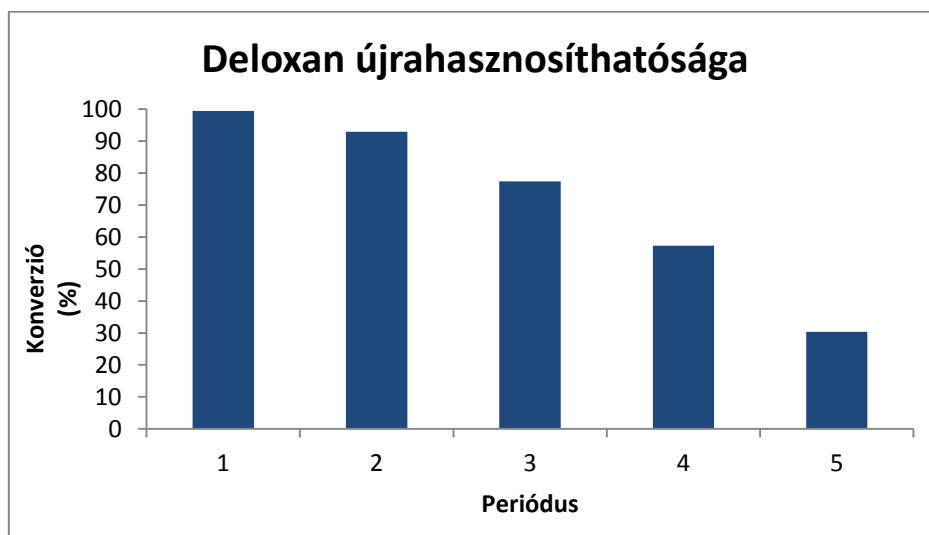
„fp.” az adott oldószer forráspontján végzett reakciót jelöli.

Kiszélesítendő az alkalmazott oldószerek körét n-pentanolban is elvégeztük Deloxannal a kísérleteket. Az előzőleg más katalizátoroknál, pl. heteropolisavaknál is megfigyelt trendnek megfelelően, a szabad OH-csoport jelenléte a reakció lassulását és deoximációt eredményezett, 7 óra után is csak 64,5 %-os konverzió volt megfigyelhető, igaz gyakorlatilag 100 %-os keton-szelektivitás mellett.

[(Bu)<sub>4</sub>N]Br-ban a Deloxan nem volt túl aktív, sem szelektív. Az alkalmazott magas hőmérséklet (140°C) miatt a katalizátor valószínűleg dezaktiválódott. A savas műgyantákkal végzett kísérletek eredményeit a 9. táblázatban foglaltuk össze.

Megvizsgáltuk a Deloxan újrahasznosíthatóságát klórbenzolban, a Beckmann-átrendeződést eredményező körülmények között: a klórbenzol forráspontján, 132°C-on, intenzív kevertetés mellett. Minden periódus 30 percig tartott, ugyanis ennyi idő után érhető el a 100 %-os konverzió. Összesen 5 ismétlést végeztünk, ez a gyanta szempontjából megfelel 150 perc, azaz 2,5 óra folyamatos igénybevételnek. Ez idő alatt a gyanta lassú sötétedését figyeltük meg, a második periódus végén narancssárga, a harmadik végén sötétbarna, az ötödik végére pedig majdnem fekete színűvé vált az eredetileg fehér szulfonsavas polisziloxán. A szín változásával párhuzamosan a konverzió folyamatosan csökkent, amit a 2. diagram szemléltet. A dezaktiválódás nem befolyásolta a szelektivitást, ami végig 98-99 % volt. A gyanta dezaktiválódása a hőmérséklet csökkenésével minden bizonnyal lassul. Igaz,

ezzel az oxim átalakulásának sebessége is csökkenne, melynek következtében várhatóan jóval hosszabb idő szükséges a közel 100 %-os konverzió eléréséhez, de ez még így is előnyös lehet a gyanta ismételt felhasználása során.



**2. diagram:** Deolxan újrahasznosítása klórbenzolban, 132°C-on, 30 perces periódusokban.

#### 5.1.6 Kísérletek mikrohullámú aktiválással

Általában, s konkrétan a Beckmann-átrendeződéssel kapcsolatban is megállapítható, hogy a reakciók mikrohullámú aktiválása nagymértékben csökkenti a reakcióidőt. Érdekesnek tűnt ezzel a módszerrel is tesztelni a hagyományos melegítéssel lejátszatott, jó konverziókat és szelektivitást mutatott reakciókat.

Két problémával talákoztunk a mikrohullámú kísérletek során. Egyik a reakcióelegy gyors felforrása, mely veszélyes a reaktorcsőben hirtelen megnövekvő nyomás miatt. Ez általában azon oldószerek (alkoholok, celloszolv, diglim) esetében figyelhető meg, melyekben nagyobb mennyiségben lehet jelen víz, ugyanis a 2450 MHz-es frekvenciájú sugárzást legnagyobb hatásfokkal a vízmolekulák képesek abszorbeálni, mely azonnal hőenergia formájában jelentkezik a rendszerben. Ha viszont nincs, vagy csak nyomnyi mennyiségű víz van jelen, a mikrohullám energiájának nagy része a kiindulási anyag aktiválására fordítódik a közeg melegítése helyett. Ennek bizonyítéka a kísérleteink során tapasztalt minimális melegedés mellett jelentkező nagy konverziók. A másik problémát a savas katalizátorok [BMIM]Br-ban való alkalmazása jelentette, ugyanis az IL nagyfokú bomlását figyeltük meg a besugárzás alatt. Erős metil-imidazol szag, és az IL megfeketedése kísérte a bomlást. A

Nafion-H és a Deloxan rendkívüli sebességgel bontották a [BMIM]Br-ot, de a kisebb sűrűségű Dowex gyanta 2 perc besugárzás után már 97 %-ban ketonná alakította az oximot [BMIM]Br-ban, az IL bomlása csak ezután kezdődött meg (10. táblázat).

**10. táblázat:** Mikrohullámú kísérletek eredményei

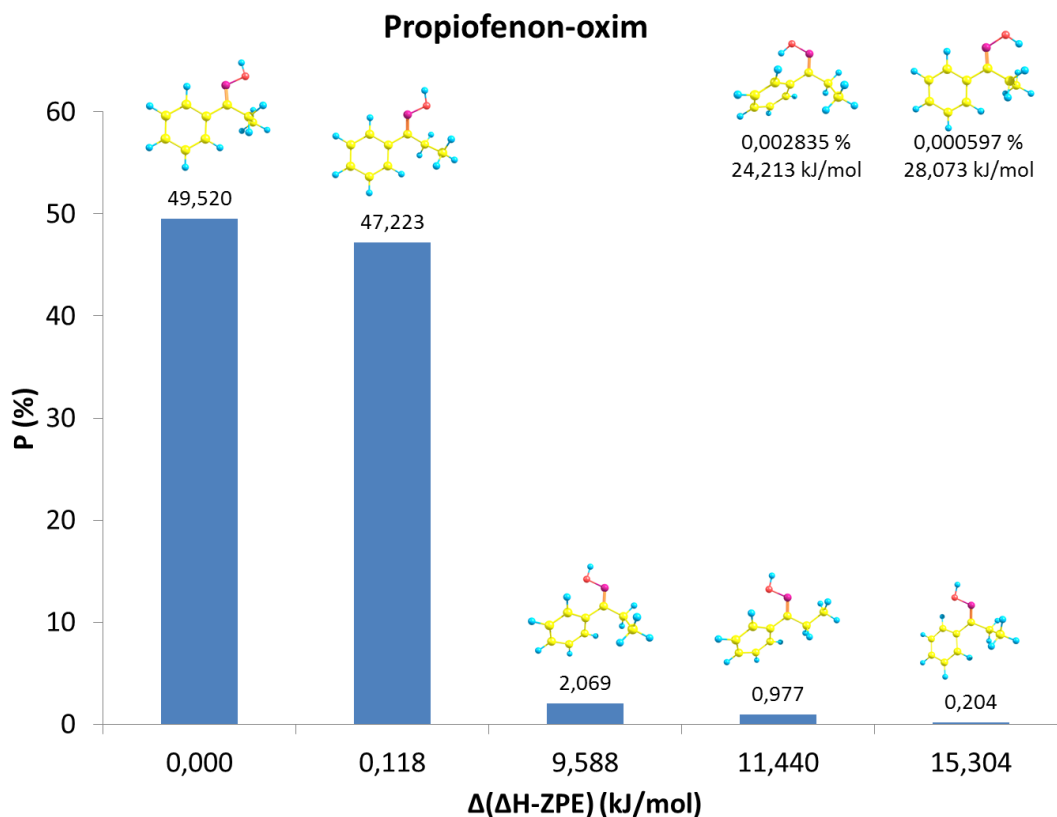
| Katalizátor             | Oldószer   | Besugárzási idő (perc) | Konverzió (%) | Oxim (%) | Amid (%) | Keton (%) |
|-------------------------|------------|------------------------|---------------|----------|----------|-----------|
| Dowex                   | [BMIM]Br   | 2                      | 99,6          | 0,4      | 2,6      | 97,0      |
| Amberlyst               | diglim     | 5                      | 2,3           | 97,7     | 0,0      | 2,3       |
| 10% PW/SiO <sub>2</sub> | diglim     | 5                      | 2,4           | 97,6     | 0,0      | 2,4       |
| Deloxan                 | klórbenzol | 2                      | 98,0          | 2,0      | 0,0      | 98,0      |
|                         | diglim     | 10                     | 55,7          | 44,3     | 0,0      | 55,7      |

Munkánk során a legérdekesebb megfigyelésünk az volt, hogy klórbenzolban a szárított Deloxan 2 perc alatt 98 %-os konverzióval keton képződését eredményezte, holott ugyanez a gyanta klórbenzolban forralva 30 perc alatt közel ugyanekkora konverzióval és szelektivitással amidot adott. A két reakcióelegy között különbség nem volt, csak az energiaközlés módja tért el. Valószínűleg a mikrohullám által produkált nagyobb energiaátadás („energiasűrűség”) a deoximációnak kedvez, hasonlóan a korábban megfigyeltékhez, ahol a magasabb hőmérséklet, (ami ugyanúgy a nagyobb közölt energiát jelenti) szintén a keton irányába tolja el a reakciót.

## 5.2 A Beckmann-átrendeződés feltételezett mechanizmusának bizonyítása propiofenon-oxim segítségével

### 5.2.1 Propiofenon-oxim konformereinek felderítése, rezgési spektroszkópiai vizsgálata

Az átrendeződés mechanizmusának értelmezéséhez először megkerestük a propiofenon-oxim legstabilabb konformereit, majd azonosítottuk a hozzájuk tartozó számított színekpek segítségével a mért infravörös, valamint Raman színekpek jellegzetes sávjait.



**3. diagram:** Propiofenon-oxim konformereinek energetikai eloszlása

### 5.2.2 Propiofenon-oxim

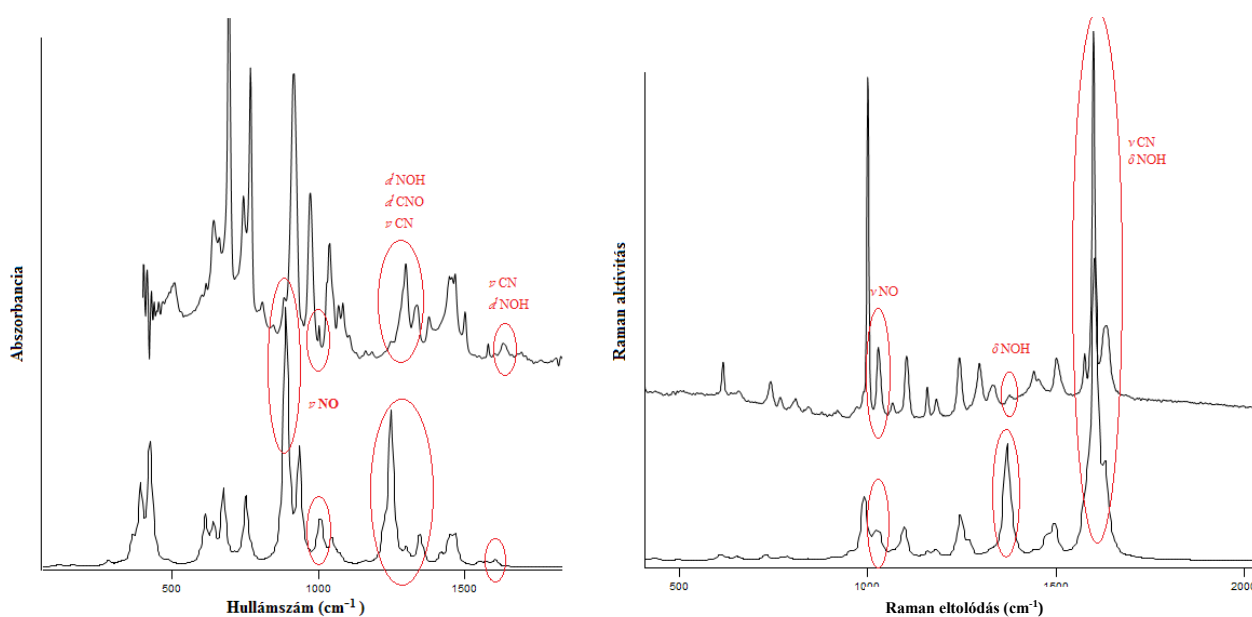
Számításaink sikeresen igazolták, hogy a tértávoli hidrogénnel rendelkező oximcsoport fenilcsoporthoz viszonyított *anti* helyzete jelentős energetikai stabilitást biztosít. A két legstabilabb konformáció közti különbség mindössze az oximcsoport és a gyűrű által alkotott síkok eltérő diéderes szöge. Ezen ZPE-hez tartozó állapot betöltöttsége 96,74 %-os. Minden konformer esetén találtunk egy tükörképi izomert, mely a számítási hibától eltekintve ( $< 0,2$  kJ/mol) ugyanakkora potenciális energiával rendelkezett, így a 3. diagramon a tükörképi párokra kapott, Boltzmann-eloszlással számolt energiaszint betöltöttségek összegét tüntettük fel.

A labilis szerkezetek közül a fenilcsoporthoz képest *szűn* helyzetű oxim energetikailag kedvezőbbnek bizonyult, ugyanis a gyűrű hidrogénjei és az oxim hidrogénje közötti legkisebb távolság (2,475 Å) is nagyobb, mint az *anti* helyzetű konformer esetén az oxim hidrogén és az alkilcsoport legközelebbi hidrogénjének távolsága (1,766 Å).

A számított színképeket minden esetben korrigálni kellett egy 0,960 – 0,994 közötti szorzóval, ugyanis a kvantumkémiai számítások túlbecsülik az erőállandókat, így magasabb

hullámszámot rendelnek egy adott sávhoz. A korrekciós faktor meghatározása a legintenzívebb sávok azonosításával és egyeztetésével történt minden számított – mért spektrum pár esetén.

A tükörképi párok számított színeképei szinte teljesen megegyeznek, mindössze néhány tized hullámszámnyi eltérés fedezhető fel, ezért a továbbiakban nem ábrázoljuk őket külön. Az oximcsoport jellegzetes sávjait az amidcsoport analógiájára, 3 csoportba soroltuk. Az oxim I sáv, ami az erős C=N vegyértéknyújtási ( $\nu$  CN), valamint a N-O-H

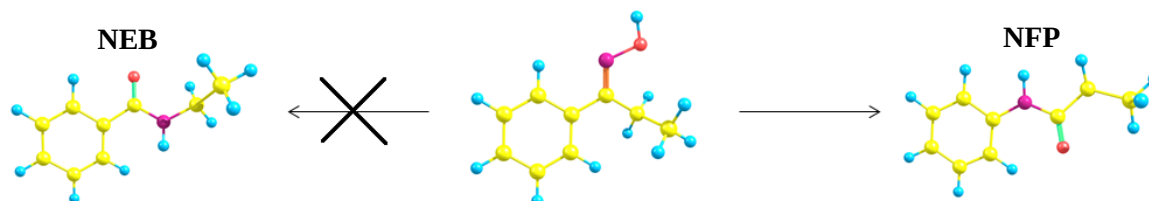


**9. ábra:** Propiufenon-oxim IR és Raman spektrumai (mért felül, számított alul)

szögdeformációs ( $\delta$  NOH) rezgést foglalja magába, nagyon kicsi intenzitással, de még épphogy felfedezhető 1628  $\text{cm}^{-1}$ -nél (9. ábra). A jellegzetes oxim II sávok 1333, 1294 és 1244  $\text{cm}^{-1}$ -nél láthatók. Intenzitásuk éppen fordított a számolt spektrumtól eltérően. Mindhárom, fő összetevőként tartalmazza a N-O-H szögdeformációs rezgést, ezen kívül kisebb mértékben, az alacsonyabb hullámszámú, a C=N-O szögdeformációs rezgéshez ( $\delta$  CNO), a másik kettő inkább a C=N vegyértéknyújtási rezgéshez tartozik. A mért IR spektrumban, a számítottól eltérően, gyenge sávként megfigyelhetők az oxim III sávok 999 és 880  $\text{cm}^{-1}$ -nél, amelyek a vázrezgésekre szuperponálódott N-O vegyértéknyújtási rezgésekhez tartoznak. Az igen széles O-H vegyértékrezgés minden oxim esetén 3200  $\text{cm}^{-1}$  környékén jelenik meg.

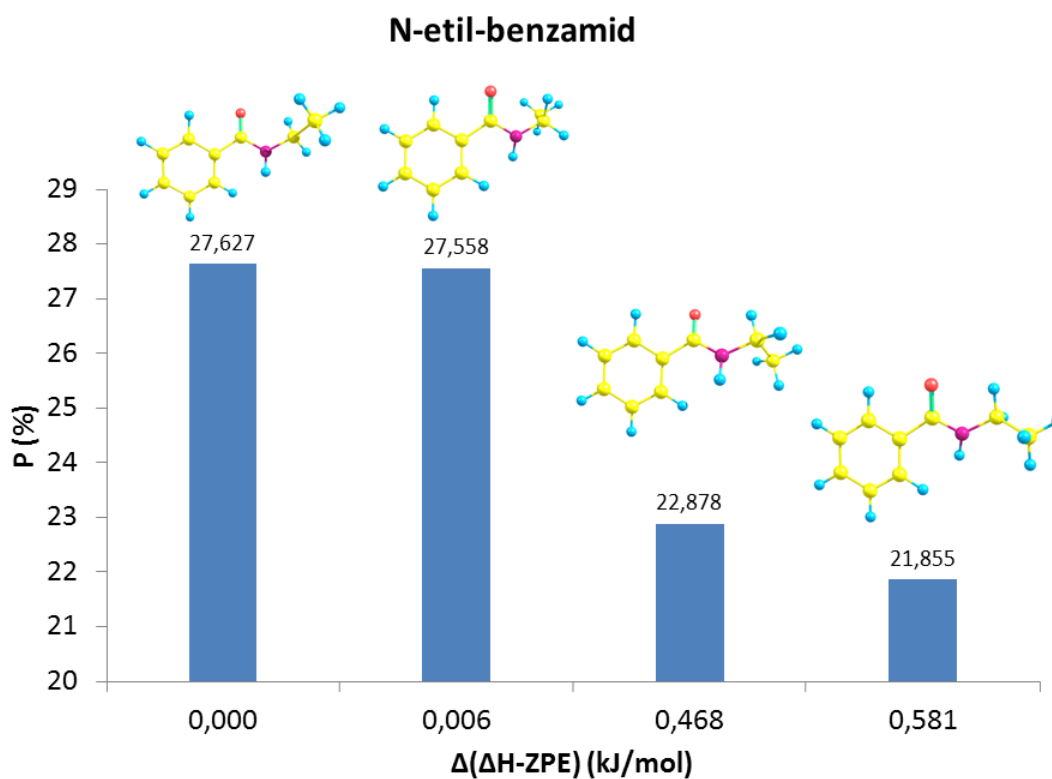
Raman színeképen az oxim I sáv is felhasad: 1633, 1600<sub>erős</sub> és 1576  $\text{cm}^{-1}$ . Oxim II 1377  $\text{cm}^{-1}$ -nél, oxim III 1029,4  $\text{cm}^{-1}$ -nél jelentkezik.

### 5.2.3 A termék vizsgálata: N-fenil-propánamid (NFP) vagy N-etil-benzamid (NEB)

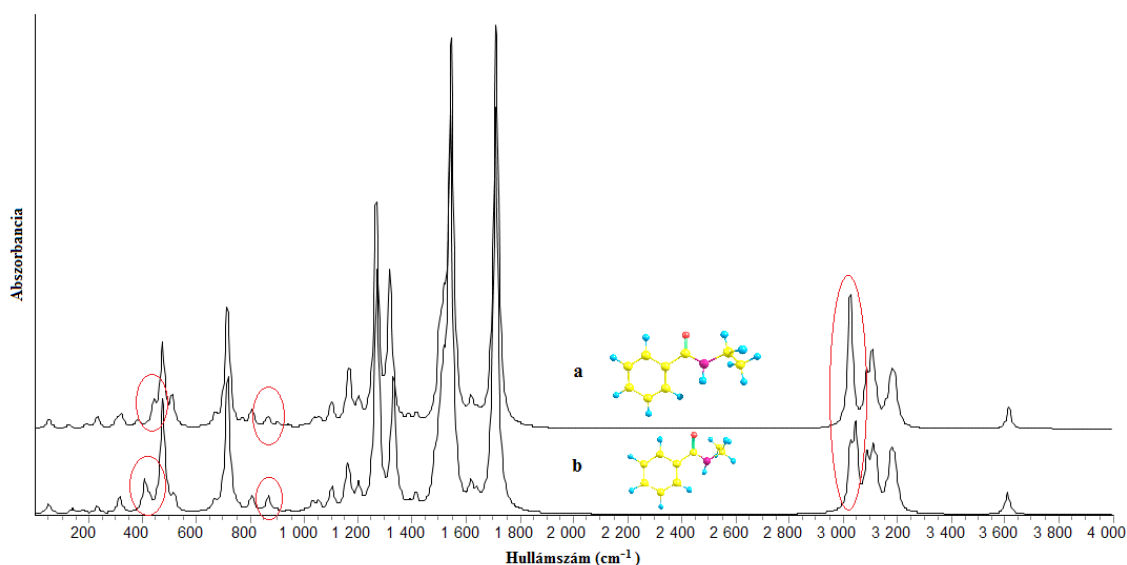


10. ábra: Propiofenon-oxim Beckmann-átrendeződése

A propiofenon-oxim Beckmann-átrendeződése során keletkezhetne mindkettő, az alcímben megjelölt termék, attól függően, hogy a fenilcsoport, vagy az etilcsoport vándorol az átrendeződés során. Szakirodalmi adatok szerint általában az oximcsoporttal *anti* helyzetű szubsztituens vándorol. Mivel a propiofenon-oxim (PFO) esetén kiderült, hogy közel 97 %-ban a fenilcsoport található az *anti* helyzetben, így várhatóan az NFP-nek kell keletkeznie, amit az IR szinkép be is bizonyít.



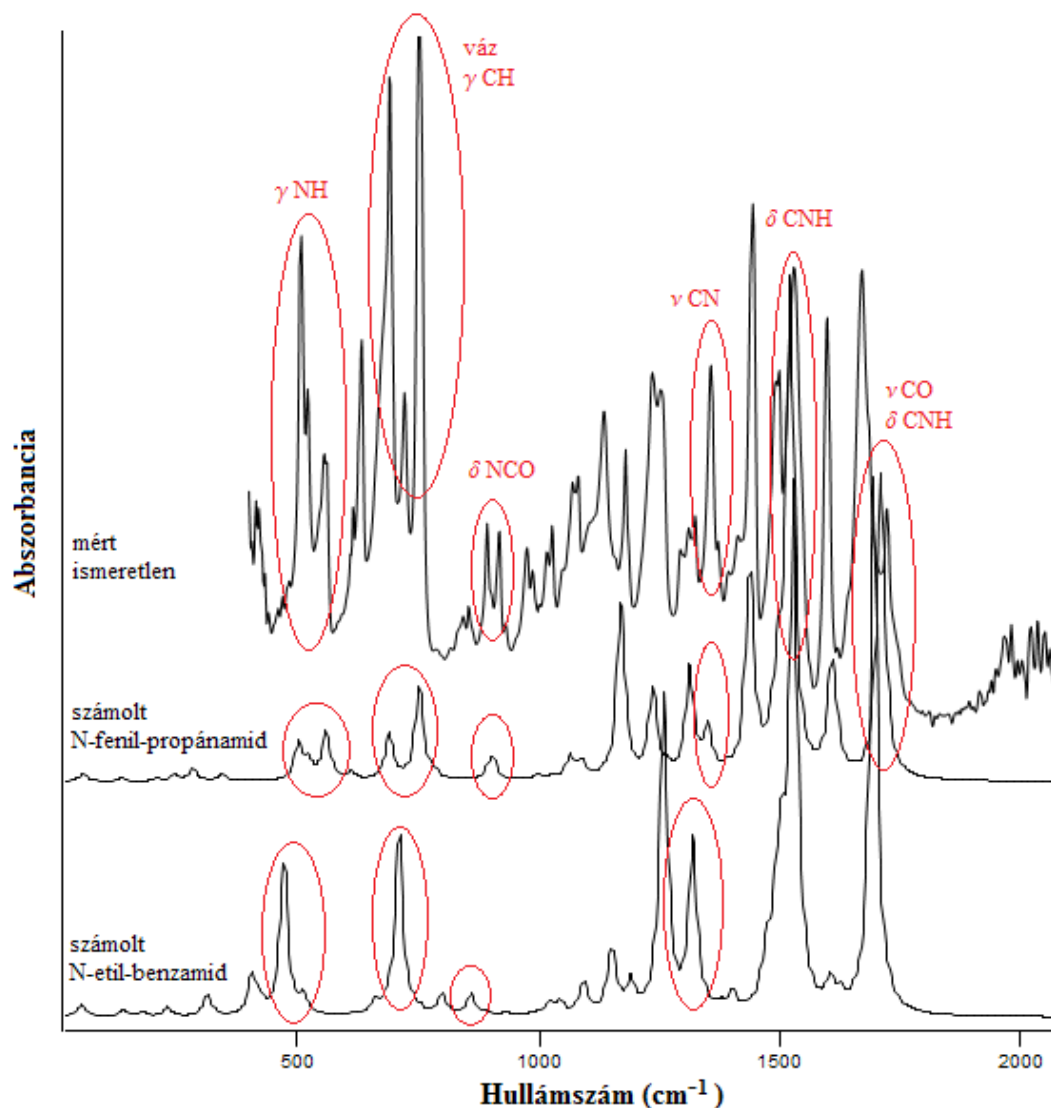
4. diagram: N-etil-benzamid legstabilabb konformereinek energetikai eloszlása



**11. ábra:** N-etil-benzamid két legstabilabb konformerének számított IR spektruma

Először tekintsük az amidok legstabilabb konformereit, valamint a számított színeképeket. NFP esetén a ZPE két tükörképi konformere (megegyező számított spektrummal) több mint 90 %-ban van jelen az egyensúlyi elegyben, így a spektrumot a többi konformer jelenléte nem befolyásolja. Az NEB-nek 2 db ~ 27,6 %-ban jelen levő tükörképi konformere, és 2 db 21,8 – 22,9 %-ban megtalálható konformere létezik (4. diagram). A nem tükörképi konformerek spektrumai közti eltérés minimális, a 11. ábrán a 3 kiemelt helyen lehet felfedezni lényegi eltérést a sávok intenzitásában, vagy hullámszámában. Egyetlen különbség a két konformer között a (Ph)CNCC diéderes szög: az „a” esetén 118,6°, míg a „b”-nél 91,1°. Mivel a „b” jelű konformer van jelen nagyobb mennyiségben, ezért a termékazonosításnál is ennek a spektrumát használtuk fel.

Mindhárom színeképen (mért és számolt NFP, NEB) az amid II sáv bizonyult a legintenzívebbnek 1528 cm<sup>-1</sup>-nél, ezért ehhez igazítva határoztuk meg a számított spektrumok korrekciós faktorait. Az 1670 cm<sup>-1</sup>-nél látható amid I sáv közel ugyanott jelentkezett mindhárom esetben, jelentős eltéréseket az 1500 cm<sup>-1</sup> alatt elterülő ujjlenyomat tartományban találtunk.



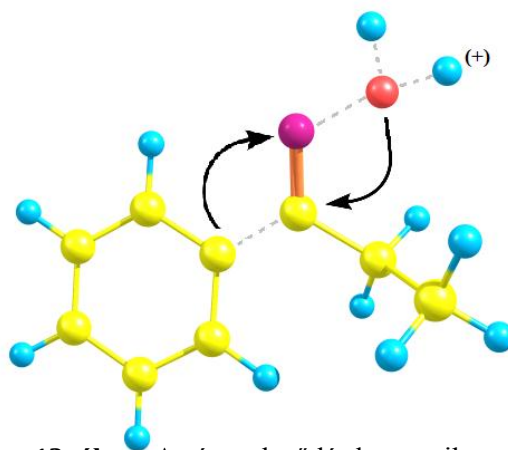
**12. ábra:** A termék mért spektrumának összehasonlítása az NFP és az NEB számított spektrumával

1358  $\text{cm}^{-1}$ -nél a  $\nu$  CN vegyértékrezgés az NEB-nél kisebb hullámszámmal jelentkezik, mely jelenség a  $\delta$  NCO szögdeformációs rezgésről is elmondható, ami a mért spektrumon két különálló sávként jelentkezik 893 és 918  $\text{cm}^{-1}$ -nél. A számított esetekben ezek szintén két sávot alkotnak, de részben fedik egymást. A 752 – 690  $\text{cm}^{-1}$  között jelentkező vázrezgések megegyeznek az NFP-nél látható sávokkal, de az NEB esetén egyetlen csúcscsá összeolvadva, alacsonyabb hullámszámmal láthatók. Ugyanez mondható el az 507 – 556  $\text{cm}^{-1}$  közötti  $\gamma$  NH sávokról, ahol a mért színek egyezése a számított NFP színekkel a legszembetűnőbb.

Ezen adatok figyelembevételével kijelenthetjük, hogy a PFO Beckmann-átrendeződése során szelektíven NFP keletkezik. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy itt a szelektivitás „csak” 97 %-ot jelent, ha pillanatszerű átalakulást feltételezünk, és eltekintünk a reakció

közben végbemenő izomerizációtól, így 3 %-ban jelen lehet a reakcióelegyben a *szün*-PFO, melyből, a tapasztalati törvényt követve (ami szerint az *anti* helyzetű szubsztituens vándorol), NEB keletkezik. 3 %-nyi „szennyezést” viszont nem lehet kimutatni infravörös illetve Raman spektroszkópiákkal.

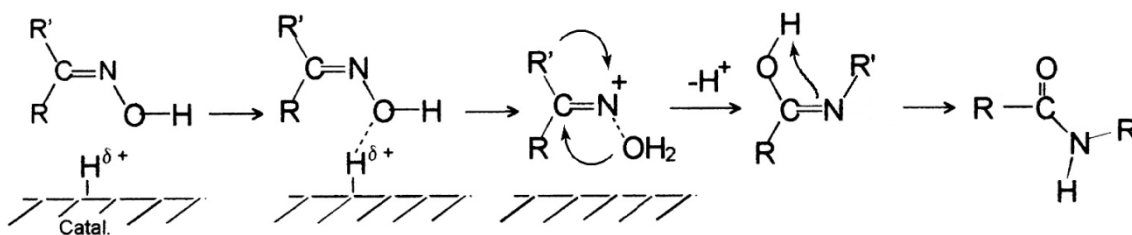
De miért az *anti* helyzetű fenilcsoport vándorol? Ha visszatekintünk a Beckmann-átrendeződés 3.1-es fejezetben leírt mechanizmusára, akkor arra a következtetésre jutunk, hogy Landis és Venuto elmélete tűnik helyesebbnek, melyben az oximos hidroxilcsoport oxigénjének nemkötő elektronpárja köt be a Brønsted-savas katalizátor felületére. Ezután egy rendkívül gyors lépésnek kell következnie: a fenilcsoport támad a kilépő vízmolekula miatt pozitív töltésűvé változó nitrogénre, ezzel egyidőben a kilépő vízmolekula oxigénje szinte azonnal megindul az eddig oximcsoportot hordozó szénre. Tehát, kvázi koncertikus folyamatról beszélhetünk.



**13. ábra:** Az átrendeződés koncertikus lépése (megszűnő kötések szürke szaggatott vonallal jelezve)

Folyadékfázisban ugyanez történik, a protonált hidroxilcsoport élettartama, mint vízmolekula, igen rövid.

Murakami elméletének hibája, hogy nagy térkitöltésű alkilcsoportok esetén a katalizátor felületéhez a C=N kettőskötésen keresztül történő kötődés, valamint a csoportok vándorlása nehézkes vagy lehetetlen.



**14. ábra:** Az átrendeződés feltételezett mechanizmusa

## 6. Összefoglalás

Kísérleteink alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy az általunk használt első generációs IL-ek nem előnyös közegei a vizsgált átalakulásoknak, mivel:

- a heteropolisavak kevésbé aktívaknak bizonyultak IL-ekben, mint a közönséges oldószerekben (pl. klórbenzol, toluol, acetonitril),
- a fém-triflátok, illetve a montmorillonitok egyáltalán nem mutattak aktivitást,
- [BMIM]Br-ban a vizsgált savas műgyanták közül a Dowex és Deloxan mutatott megfelelő aktivitást, de nem a Beckmann-átrendeződés, hanem a deoximáció irányában,
- mikrohullámú aktiválás során a [BMIM]Br az erősebb savak hatására azonnal bomlani kezd.

A hagyományos oldószerekkel végzett vizsgálataink során alkalmazott katalizátorok közül a szulfonsavcsoportokat tartalmazó polisziloxán típusú Deloxan bizonyult a legjobbnak. Klórbenzolt alkalmazva oldószerként a szárított gyanta esetében, hagyományos melegítéssel 132°C-on 30 perc alatt az amidképződés szelektivitása 100 %-os konverzió mellett nagyobb, mint 99 %, ezzel szemben mikrohullámú aktiválás esetén 2 perc alatt hasonló konverzió és szelektivitás érhető el a ketonképződésre nézve. A deoximációban kiemelkedően teljesített a szulfonált polisztirolbázisú Dowex. Oldószerként diglimet, illetve celloszolvt (vízzel korlátlanul elegyedő anyagok) használva a nedves gyantával közel 100 %-os keton-szelektivitás érhető el.

Megállapítottuk, hogy mikrohullámú reakciót csak vízmentes környezetben érdemes végezni, ugyanis a sugárzás energiája csak ekkor fordítható nagy hatásfokkal a reaktánsok aktiválására. A mikrohullámú sugárzás nagy energiasűrűsége a deoximációnak kedvez, hasonlóan azokhoz a reakciókhoz, amelyek hosszú reakcióidőt, és magas hőmérsékleten végzett hagyományos melegítést igényeltek.

Rezgési spektroszkópiai vizsgálataink révén számításokkal igazoltuk, hogy tértávoli hidrogénnel rendelkező oximcsoport energetikailag lényegesen kedvezőbb szerkezetet biztosít egy oxim számára.

Megtaláltuk és azonosítottuk az oximokra jellemző csoportfrekvenciákat. Az amid sávokkal analóg besorolást alkalmazva:

- oxim I.:  $1600 - 1660\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  CN és  $\delta$  NOH
- oxim II.:  $1225 - 1350\text{ cm}^{-1}$ , nagyrészt  $\delta$  NOH, ezen kívül  $\delta$  CNO,  $\delta$  CN
- oxim III.:  $850 - 1000\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  NO

Propiofenon-oxim esetén igazoltuk, hogy Beckmann-átrendeződés során az *anti* helyzetű szubsztituens vándorol, amely ez esetben a fenil csoport, így N-fenil-propánamid keletkezik. Ezt az információt felhasználva értelmeztük az átrendeződés mechanizmusát.

## 7. Felhasznált irodalom

1. P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2002, 1.
2. E. O. Beckmann, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 19, 1883, 988-993.
3. M.T. Nguyen, G. Raspoet, L.G. Vanquickenborne, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1995, 1791.
4. T. Laue, A. Plagens, *Named Organic Reactions 2nd Edition*, John Wiley & Sons Ltd, 2005, 31-32.
5. Y. Sinohara, s. Mae, D. Shouro, T. Nakajima, *Journal of Molecular Structure*, 497, 2000, 1-9.
6. T. W. Greene, P. G. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 3rd ed.; John Wiley & Sons 1999, 355-359.
7. J. F. Knifton, *Journal of Catalysis* 33, 1974, 289-298.
8. G.W. Kabalka, P.P. Wadgaonkar, R.D. Pace, *Synth. Commun.* 20, 1990, 2453.
9. A. Ezabadi, G. R. Najafi, M. M. Hashemi, *Chinese Chemical Letters* 18, 2007, 1451-1454.
10. W. Chrisman, M. J. Blankinship, B. Taylor, C. E. Harris, *Tetrahedron Letters* 42, 2001, 4775-4777.
11. A. Zicmanis, S. Katkevica, P. Mekss, *Catalysis Communications* 10, 2009, 614-619.
12. F. Cavani, *Catalysis Today* 41, 1998, 73-86.
13. Y. Izumi, M. Ogawa, K. Urabe, *Applied Catalysis A: General* 132, 1995, 127-140.
14. P. Sharma, S. Vyas, A. Patel, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 214, 2004, 281-286.
15. J. H. Choi, J. K. Kim, D. R. Park, T. H. Kang, J. H. Song, I. K. Song, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 371, 2013, 111-117.
16. F. Cavani, *Catalysis Today* 41, 1998, 78.
17. R. Maheswari, K. Shanthi, T. Sivakumar, S. Narayanan, *Applied Catalysis A: General* 248, 2003, 291-301.
18. N. R. Shiju, H. M. Williams, D. R. Brown, *Applied Catalysis B: Environmental* 90, 2009, 451-457.
19. N. Jain, A. Kumar, S. M. S. Chauhan, *Tetrahedron Letters* 46, 2005, 2599-2602.
20. J. Godeau, S. Olivero, S. Antonioti, E. Dunach, *C. R. Chimie* 12, 2009, 911-915.
21. P. Yan, P. Batamack, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *Catalysis Letters* 103, 2005, 165-168.
22. K. A. Mauritz, R. B. Moore, *Chem. Rev.* 104, 2004, 4535.
23. M. A. Harmer, Q. Sun, *Applied Catalysis A: General* 221, 2001, 48.
24. K. You, L. Mao, D. Yin, P. Liu, H. Luo, *Catalysis Communications* 9, 2008, 1521-1526.
25. I. Pálkó, B. Török, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *Applied Catalysis A: General* 174, 1998, 147-153.
26. A. Lassoued, C. Lalo, J. Deson, P. Batamack, J. Fraissard, M.A. Harmer, D. Corbin, *Chemical Physics Letters* 303, 1999, 368-372.
27. R. S. Varma, *Tetrahedron*, 58, 2002, 1236-1237.

28. R. S. Varma, *Tetrahedron*, **58**, 2002, 1239-1242.
29. S. E. Sen, S. M. Smith, K. A. Sullivan, *Tetrahedron* **55**, 1999, 12657-12661.
30. T. Mitsudome, T. Matsuno, S. Sueoka, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Tetrahedron Letters* **53**, 2012, 5211–5214.
31. T. Yashima, N. Oka, T. Komatsu, *Catalysis Today* **38**, 1997, 249-253.
32. S. Gabriel, J. Weiner, *Chemische Berichte* **21**, 1888, 2669–2679.
33. J. T. Yoke, J. F. Weiss, G. Tollin, *Inorg. Chem.* **2**, 1963, 1210–1212 .
34. J. L. Atwood, J. D. Atwood, *Advances in Chemistry* **150**, 1976, 112–127.
35. P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2002, 2-5.
36. F. H. Hurley, U.S. Patent 4446331, 1948.
37. R. J. Gale, B. Gilbert, R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.*, **17**, 1978, 2728–2729.
38. P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2002, 33, 36.
39. P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2002, 47-49.
40. J. Gui, Y. Deng, Z. Hua, Z. Sun, *Tetrahedron Letters* **45**, 2004, 2681–2683.
41. R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *J. AM. CHEM. SOC.* **124**, 2002, 4974-4975.
42. A. I. Bosch, P. Cruz, E. Diez-Barra, A. Loupy, F. Langa, *Synlett* 1995, 1259.
43. T. Veszprémi, M. Fehér, *A kvantumkémia alapjai és alkalmazása*, 2002, 137.
44. T. Veszprémi, M. Fehér, *A kvantumkémia alapjai és alkalmazása*, 2002, 211.
45. B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry* 5th edition, 1989, 1047-1050.
46. A. Batik, *Benzofenon-oxim heteropolisav, fém-triflát és NafionH katalizált Beckmann-átrendeződésének vizsgálata*, 2010

## **8. Köszönetnyilvánítás**

Kiemelt köszönettel tartozom témavezetőmnek, Dr. Bucsí Imre egyetemi docensnek, hogy lehetővé tette számomra a tanszéken való munkát, és hogy fáradtságot nem ismerve segítette kutatásaimat számtalan ötlettel támogatva.

Szeretnék köszönetet mondani Dr. Berkesi Ottó egyetemi docensnek segítségéért, melyet a számítási módszerek megismerése, az infravörös spektrumok felvétele és kiértékelése során nyújtott.

Kunfi Attila