

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

MEHDI HASAN

2009

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

ZÖLD KATALITIKUS RENDSZEREK VIZSGÁLATA ÉS ALKALMAZÁSA

Mehdi Hasan

**Témavezető:
Prof. Horváth István Tamás**
egyetemi tanár

Kémia Doktori Iskola
vezető: Prof. Inzelt György

**SZINTETIKUS KÉMIA, ANYAGTUDOMÁNY,
BIOMOLEKULÁRIS KÉMIA PROGRAM**
Programvezető: Prof. Horváth István Tamás



ELTE-TTK

Budapest

2009

Tartalomjegyzék.....	1
Köszönetnyilvánítás.....	2
1. Bevezetés – A zöld kémia és a fenntartható kémia.....	3
2. Szénhidrátok mint megújuló nyersanyagforrások.....	6
2.1. Szénhidrátok dehidratálása.....	11
2.2. Célkitűzések.....	17
2.3. A szacharóz redukzív dehidratálása.....	17
2.4. Kitekintés	
2.4.1. A levulinsav transzfer hidrogénezése.....	28
2.4.2. A γ -valerolakton mint fenntartható folyadék.....	30
2.5. Összefoglalás.....	33
2.6. Kísérleti rész.....	35
3. Szerves anyagok oxidációja cérium(IV)-sókkal ionos folyadékokban	
3.1. Ionos folyadékok.....	40
3.2. Oxidáció cérium(IV)-sókkal.....	53
3.3. Célkitűzések.....	55
3.4. Oldhatósági kísérletek.....	55
3.5. A benzil-alkohol oxidációja cérium(IV)-sókkal ionos folyadékokban.....	57
3.6. Aromás vegyületek reakciója cérium(IV)-ammónium-nitráttal 1-etil-3-metil- imidazólium-triflátban.....	65
3.7. Összefoglalás.....	67
3.8. Kísérleti rész.....	69
Összefoglalás.....	76
Abstract.....	77
Irodalomjegyzék.....	78
Függelék.....	86

Köszönetnyilvánítás

Szeretném kifejezni hálás köszönetemet témavezetőmnek, **Prof. Horváth István Tamásnak**, akinek szakmai, anyagi és emberi támogatása elengedhetetlen volt ahhoz, hogy doktori munkámat elvégezhessem. Köszönettel tartozom azért is, hogy doktori éveim alatt többször volt lehetőségem külföldi kutatásokba bekapcsolódnom.

Külön köszönet illeti **dr. Csihony Szilárdot**, **dr. Bodor Andreát**, **dr. Lantos Diánát**, **dr. Varga Jenőt**, **dr. Vlád Gábort** és mindenkori csoporttársaimat a szakmai és baráti támogatásért. Köszönöm **dr. Tuba Róbertnek** a szénhidrátok redukív dehidratálásában végzett úttörő kísérleteit, **Mika László Tamásnak** a nagynyomású rendszerek, reaktorok felépítését, és használatukban nyújtott segítségét. Köszönettel tartozom **Viktor Dánielnek** a sok nagynyomású NMR kísérletért, **Orha Lászlónak** a vízdoldható foszfinok szintézisében végzett munkájáért, **Kaposy Nándornak** a levulinsav transzfer hidrogénezésében tett erőfeszítéseierért, **Boda Lászlónak** a γ -valerolakton üzemanyag-adalék tulajdonságainak vizsgálatáért. Külön köszönetet szeretnék mondani **Fábos Viktóriának**, aki megvalósította a transzfer hidrogénezés ötletét.

Köszönöm **Prof. Koen Binnemansnak**, a Leuveni Katolikus Egyetem tanárának, hogy kutatócsoportjában dolgozva elmélyíthettem ionos folyadékkal kapcsolatos ismereteimet. Köszönet illeti **dr. Peter Nockemannt**, **dr. Kris Driesent** és **dr. Karen Deleersnydert** belgiumi munkám során nyújtott segítségükért.

Szeretném megköszönni **dr. Kotschy Andrásnak** és csoportjának, **dr. Rábai Józsefnek** és **dr. Jalsovszky Istvánnak** a sok hasznos tanácsot és a sok kölcsönzött vegyszert. Köszönöm **dr. Torkos Kornélnak**, hogy lehetővé tette készülékeik használatát.

Nagyon hálás vagyok **Fazekas Mihálynak**, aki mentalitásával, szakmai hozzáértésével és baráti segítségével megjavította a megjavíthatatlannak tűnő alkatrészeket, készülékeket.

Hálával tartozom **Pavelka Ildikónak**, általános iskolai kémia tanáromnak, aki megszerettette velem a kémiát, **Villányi Attilának**, középiskolai tanáromnak, aki példamutató szakmai felkészültségével és odaadásával járult hozzá szakmai előremenetelemhez.

Köszönettel tartozom barátaimnak a sok együtt töltött időért, támogatásért.

Végül, de nem utolsó sorban hálával tartozom Szüleimnek és Testvéremnek a sok türelemért és támogatásért.

1. Bevezetés – A zöld kémia és a fenntartható kémia

A kémia fejlődésének köszönhetően a huszadik század során a vegyipar egyre nagyobb szerepet kapott, jelentős mértékben hozzájárulva az ipari növekedéshez és az életszínvonal javulásához. A gyors fejlődéshez nagy mennyiségben, gyorsan előállítható és felhasználható energiaforrásokra volt szükség, amit eleinte a kőszén-, később a kőolaj- és a földgázforrások hatékony kiaknázása tett lehetővé. Az intenzív energiafelhasználásnak és ipari tevékenységnek jelentős környezetmódosító hatása volt és van. Míg az ipari forradalom idején a gyárak, üzemek a nagy városokban működtek, addig a huszadik század elejétől kezdve egyre inkább kiszorultak a települések szélére, később a lakóhely és az ipari létesítmények közti távolság tovább nőtt. Ennek oka az ember közvetlen környezetének védelmére való törekvés volt. Ebből fejlődött ki a környezetvédelem, a természetvédelem, amely elvek ma már az egész Föld megóvását tekintik céljuknak. Ahhoz, hogy az ipari, és azon belül a vegyipari gondolkodásba is bekerüljön a környezetvédelmi szemléletmód, balesetekre, ökológiai katasztrófákra volt "szükség". Ilyen volt a DDT nevű rovarirtószer okozta madárpusztulás,¹ vagy a Thalidomid gyógyszer által kiváltott közel tízezer rendellenességgel megszületett kisbaba esete. Fontos példa a freon is, amelynek használatát teljesen be kellett szüntetni ózonréteget romboló hatása miatt. Hasonlóan megszűnt az ólomtartalmú festékek és üzemanyag-adalékok forgalmazása is. Az olajtankerek balesetei, vagy az 1984-es, 3500 halottat követelő bhopali robbanás mind hozzájárultak ahhoz, hogy a vegyiparban szemléletváltás következzen be. Egyértelművé vált, hogy egy eljárás csak akkor lehet sikeres, gazdaságos, ha képes minimalizálni az egészségre, környezetre gyakorolt káros hatásokat mind rövid, mind hosszútávon. Az irányelveket, amelyek segítségével ezt el lehet érni, Anastas és Warner 12 pontban fogalmazta meg a "Green Chemistry: Theory and Practice" című könyvében.² Bár a zöld kémia irányelvei önmagukban külön-külön elég egyszerűek és triviálisak, együttes alkalmazásuk egy adott eljárásban igen komoly kihívások elé állíthatja a vegyészeket, vegyészmérnököket.^{2,3}

A zöld kémia 12 pontja:

1. Jobb megelőzni a hulladék keletkezését, mint keletkezése után kezelni (E-faktor[†])
2. Szintézisek tervezésénél törekedni kell a kiindulási anyagok maximális felhasználására (atomhatékonyság[‡])
3. Lehetőség szerint már a szintézisek tervezésénél olyan reakciókat célszerű választani, melyekben az alkalmazott és keletkező anyagok nem mérgező hatásúak és a természetes környezetre nem ártalmasak.
4. Kémiai termékek tervezésénél törekedni kell arra, hogy a termékekkel szembeni elvárások teljesítése mellett mérgező hatásuk minél kisebb mértékű legyen.
5. Segédanyagok (oldószerek, elválasztást elősegítő reagensek, stb.) használatát minimalizálni kell, s amennyiben szükséges, ezek „zöldek” legyenek.
6. Az energiafelhasználás csökkentésére kell törekedni.
7. Megújuló nyersanyagokból válasszuk a vegyipari alapanyagokat.
8. A felesleges származékkészítést kerülni kell.
9. Reagensek helyett katalizátorok alkalmazását kell előtérbe helyezni.
10. A kémiai termékeket úgy kell megtervezni, hogy használatuk végeztével ne maradjanak a környezetben és bomlásuk környezetre ártalmatlan termékek képződéséhez vezessen.
11. Új és érzékeny analitikai módszereket kell használni a vegyipari folyamatok *in situ* ellenőrzésére, hogy a veszélyes anyagok keletkezését idejében észleljük.
12. A vegyipari folyamatokban olyan anyagokat kell használni, amelyek csökkentik a vegyipari balesetek (kémiai anyagok kibocsátása, robbanás, tűz) valószínűségét.

A mű a 80-as 90-es években kialakuló környezetvédő szemléletet ötvözi a vegyipar kémiai és profitorientált gondolkodásmódjával. Rávilágít arra, hogy bár a két megközelítésmód egymással szembenállónak tűnik, hosszútávon csak mindkét szemlélet figyelembevételével lehet az emberiség szükségleteit kielégíteni. A népességnövekedés és emellett párhuzamosan az egyéni igények emelkedése mind egyre több energiát és nyersanyagot

[†] E-faktor (Environmental factor): 1 kg termékre jutó melléktermék és hulladék tömege.⁴

[‡] Atomhatékonyság = $M(\text{céltermék}) / \sum M(\text{kiindulási anyagok}) \times 100$

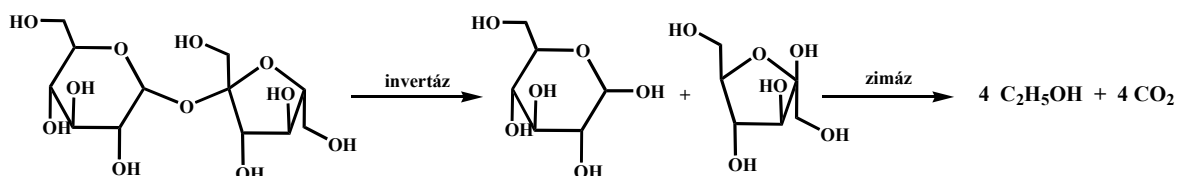
emészt fel, amit ma túlnyomó többségében földgáz és kőolaj segítségével biztosítunk. Bár a fosszilis nyersanyagforrások kimerülésének időpontját nehéz megbecsülni, és erre vonatkozólag igen sok és ellentmondásos tanulmány született, az biztosra vehető, hogy ezzel előbb vagy utóbb az emberiségnek szembe kell néznie. Így ma már a környezetvédelem és a gazdaságosság mellett a fenntarthatóság is nagy hangsúlyt kap. A kérdés inkább az, hogy meddig és hogyan lehet fenntartani az emberiség számára legalább a maihoz hasonló életszínvonalat úgy, hogy ne éljük fel a Föld tartalékait, ezáltal a következő generációk egy hasonlóan élhető bolygót örökölhessenek. Egy fenntartható társadalomnak többek között szüksége van fenntartható energiaiparra és vegyiparra. A fenntartható kémia (*sustainable chemistry*) tulajdonképpen ugyanazokon az irányelveken alapszik, mint a zöld kémia. A különbség az, hogy a fenntartható kémia a megújuló energia- és nyersanyagforrások felhasználására fekteti a hangsúlyt. Feltehetően az energiatermelés jelenti majd a legnagyobb kihívást, de gondolni kell a szerves vegyületek előállításához szükséges szénforrások biztosítására is. A szén-dioxid szerves molekulákká történő hatékony redukciója még nem megoldott, erre egyelőre csak a természet képes. A fotoszintézis során keletkező szénhidrátok képezik Földünk legnagyobb mennyiségben előforduló, megújuló szénforrását.

Munkánk első részében olyan katalitikus rendszereket vizsgáltunk, amelyekkel a szénhidrátokat a szerves vegyipar számára felhasználható alapanyagokká alakíthattunk át. A második részben a zöld kémia irányelveit figyelembe véve dolgoztunk ki egy eljárást aromás alkoholok oxidációjára. Oldószerként a zöld kémiai szempontból is érdekes ionos folyadékokat, oxidálószerként pedig a kevésbé toxikus cérium(IV)-sókat használtuk.

2. Szénhidrátok mint megújuló nyersanyagforrások

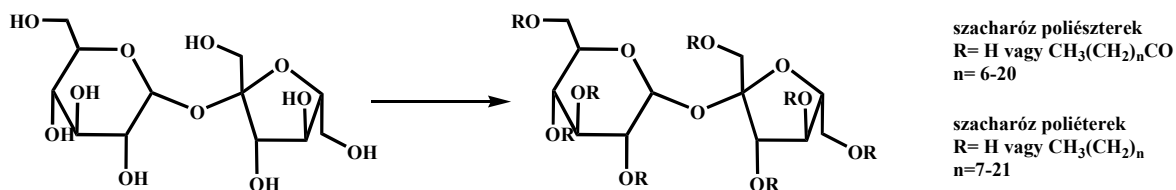
A természet közel 170 milliárd tonna biomasszát termel évente, aminek hozzávetőlegesen 65-75%-a szénhidrát, ez utóbbinak csak 3-4%-át hasznosítja az emberiség.⁵ A szénhidrátok nagy része főként hexóz és pentóz, ezek közül is a glükóz, a xilóz és a fruktóz a leggyakoribb. A természetben főként polimerek formájában fordulnak elő: cellulóz (glükóz), keményítő (glükóz), hemicellulóz (glükóz és xilóz), kitin (N-acetil-glükózamin). A kémiai, biokémiai kutatások egyre jelentősebb hányada próbál megoldást találni a nagy mennyiségben rendelkezésre álló biomassza hatékony és gazdaságos felhasználására. Az eljárásokat döntően két csoportra oszthatjuk, a fermentációra és a kémiai átalakításokra. A fermentáció során mikroorganizmusokat vagy enzimeket használnak katalizátorként, aminek köszönhetően általában jó szelektivitás érhető el. Hátrányt jelent azonban az, hogy az enzimek és a mikroorganizmusok nagyon érzékenyek a reakció körülményeire. Rosszul viselik, ha a szubsztrát illetve a termék nagy koncentrációban van jelen, ezért hatékonyságuk viszonylag kicsi, és csak szűk hőmérséklet tartományban képesek feladatukat elvégezni. Nagy gondot jelent a termék kinyerése is, ami a fermentációs eljárások költségének jelentős részét teszi ki. A gén- és az enzimtechnológia azonban lehetőséget ad ellenállóbb, hatékonyabb enzimek, mikroorganizmusok kifejlesztésére. A kémiai átalakítások általában drasztikusabb körülmények között játszódnak le valamilyen heterogén, vagy homogén katalizátor jelenlétében, és mivel a szénhidrátok nagyszámú funkciós csoporttal rendelkeznek az alacsonyabb szelektivitás adja ezen eljárások fő hátrányát.

A legnagyobb mennyiségben előállított szénhidrát a szacharóz, amelyet főleg cukorrépból vagy cukornádból nyernek ki. Jelentős része élelmiszerként kerül felhasználásra, de egyre nagyobb szerepet kap a bioetanol gyártás is. A szacharózból az invertáz enzim segítségével először glükóz és fruktóz elegye keletkezik, amit a zimáz enzim etanollá és széndioxiddá alakít át (2.1. ábra).



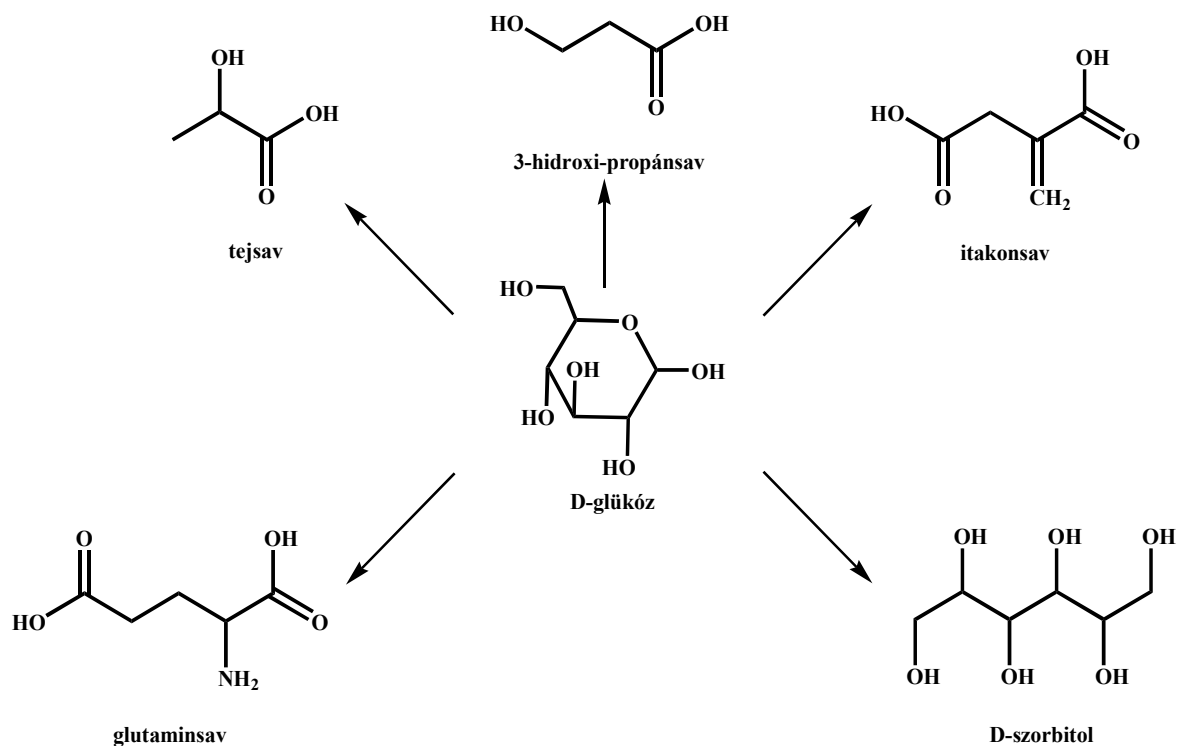
2.1. ábra. A bioetanol előállítása.

Ezután következik az eljárás leginkább energiaigényes lépése, az etanol víztől való elválasztása. A bioetanol gyártása az elmúlt években növekvő népszerűségnek örvend, nagy gondot okoz azonban az, hogy előállítása az élelmiszeripari szempontból is nagy fontosságú szacharózra alapul. A problémát tovább fokozza, hogy a bioetanol gyártásához termőföldekre van szükség, amely az 1980-as, 1990-es években még "csak" az esőerdőket veszélyeztette, de ma már, ha még csak közvetve is, az élelmiszertermelésre is hatással van. A 2007-2008-as olajár-robbanás növelte a bioetanol és vele együtt a rizs és a kukorica árát. Bár igen erősen tartotta/tartja magát az a nézet, hogy a bioetanol üzemanyagként való felhasználása környezetvédelmi szempontból előnyös - mert használatával nem növeljük a légkör szén-dioxid tartalmát - fontos megemlíteni, hogy előállítása energiaigényes folyamat, amihez ma még tulajdonképpen fosszilis eredetű nyersanyagokból biztosítjuk a szükséges energiát. A szacharóz azonban másra is felhasználható. Zsírsavakkal alkotott észtereit a Procter & Gamble Olestra[®] márka néven forgalmazza, mint kalóriaszegény zsiradékot.⁶ A szacharóz észtereit és étereit jól alkalmazhatók nem-ionos felületaktív anyagokként is, amelyek ráadásul nem toxikusak és biológiai úton lebonthatók. Megjegyzendő, hogy az észter- és éterképzéshez használt zsírsavak, illetve hosszú szénláncú alkoholok szintén természetes eredetűek (2.2. ábra).

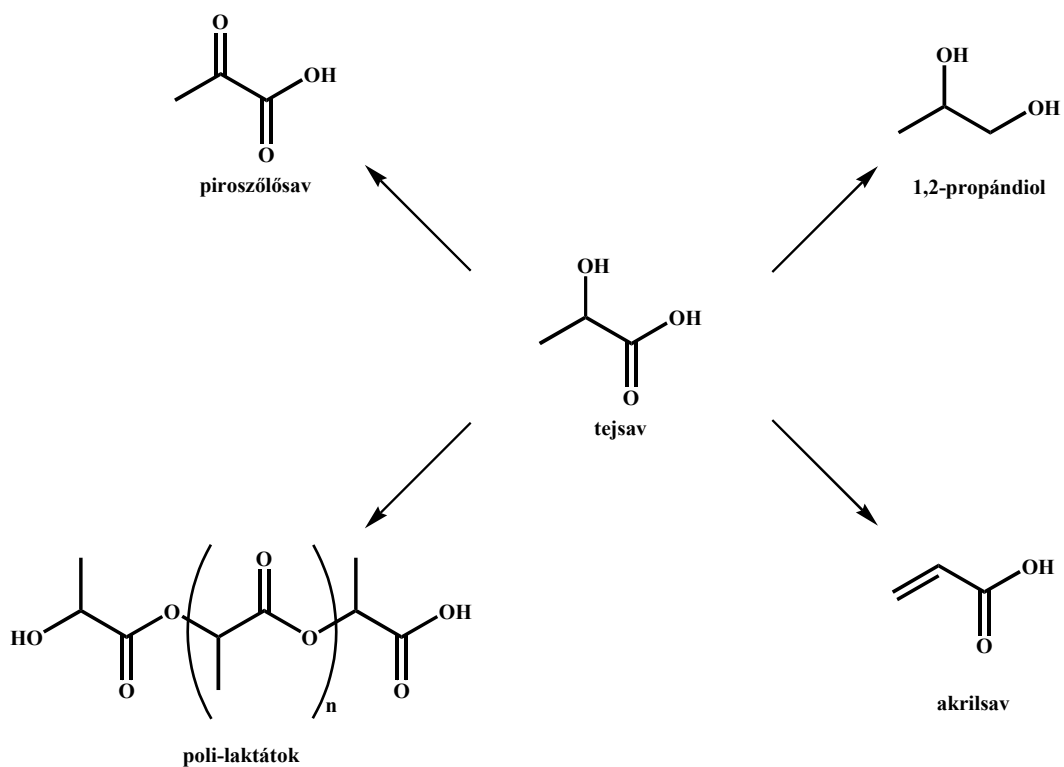


2.2. ábra. Szacharóz poliészterek és poliéterek.

A keményítőtől (kukorica, burgonya, rizs) fermentációval vagy savas hidrolízissel készül a glükóz, évente közel 5 millió tonna.⁷ A glükóz felhasználási köre igen széles, az élelmiszeriparnak és a gyógyszeriparnak is fontos kiindulási anyaga. Fermentációjával többek közt tejsavat, 3-hidroxi-propánsavat és glutaminsavat állítanak elő, de lehetőség van itakonsav készítésére is (2.3. ábra). A tejsav enzimmatalizált szintézise igen költséges, de előállítására más, hatékonyabb eljárás nem ismert. A vizes reakcióelegyből kalcium-hidroxiddal választják le a kalcium-laktátot, amelyből kénsavval nyerik vissza a tejsavat.⁵ 1 tonna tejsav előállításakor közel 750 kg CaSO₄ keletkezik. Ennek ellenére a tejsav éves termelése meghaladja az évi 350 000 tonnát,⁸ hiszen belőle jó néhány értékes alapanyag nyerhető (2.4. ábra).



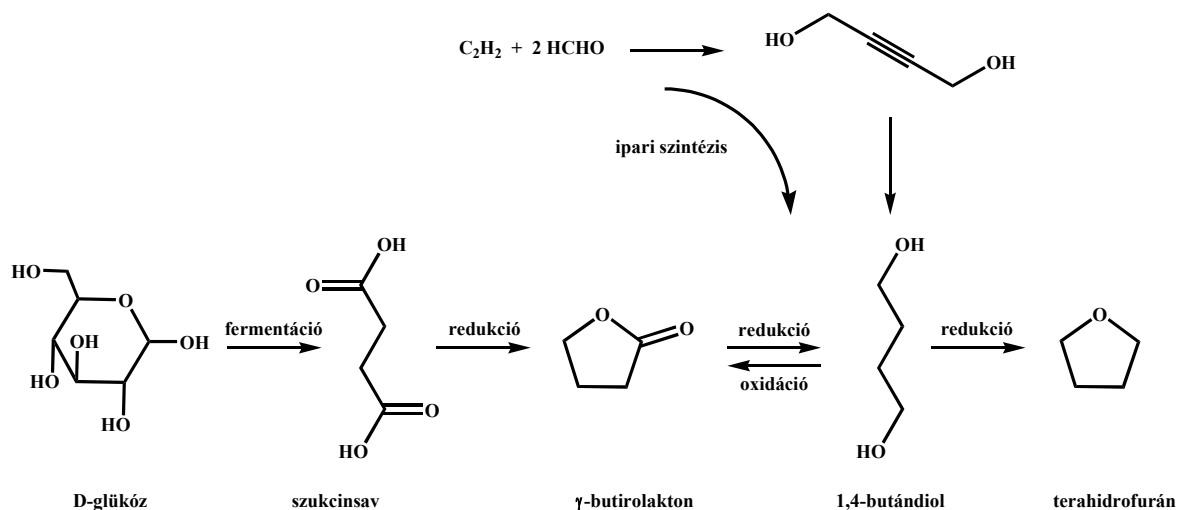
2.3. ábra. Példák a glükóz átalakítására.



2.4. ábra. A tejsavból előállítható vegyületek.

Ezek közül is nagy érdeklődés övezi a poli-laktátokat, amelyek a jövő potenciális polimerjei lehetnek.⁹ Természetes eredetüknek köszönhetően biokompatibilisek, és

könnyen lebonthatók biológiai úton. A tejsavból dehidratálással akrilsav,¹⁰ hidrogénezéssel propilénlikol keletkezik.¹¹ Az iparban ma mindkét anyagot szénhidrogénből állítják elő. Ez azt jelenti, hogy ha sikerül megoldani a tejsav, és abból az akrilsav, illetve a propilénlikol hatékony szintézisét, akkor a tejsav képes lesz helyettesíteni ezen anyagok gyártása esetén a szénhidrogéneket. A glükóz katalitikus hidrogénezése során sorbitol keletkezik, amely a C-vitamin gyártás (Reichstein-szintézis) egyik intermedierje. Dumesic és munkatársai kidolgoztak egy olyan heterogén katalitikus eljárást, amely a sorbitolt alkánok elegyévé redukálja.¹² A redukcióhoz szükséges hidrogént is sorbitolból nyerik ki. A szukcinsav szintén széleskörű felhasználást nyerhet, ha fermentációval sikerülne gazdaságosan előállítani. Hidrogénezésével γ -butirolaktonig, 1,4-butándiolig és tetrahydrofuranig juthatunk el. Ez utóbbi három fontos vegyületet az iparban acetilénből és formaldehidből állítják elő (2.5. ábra).

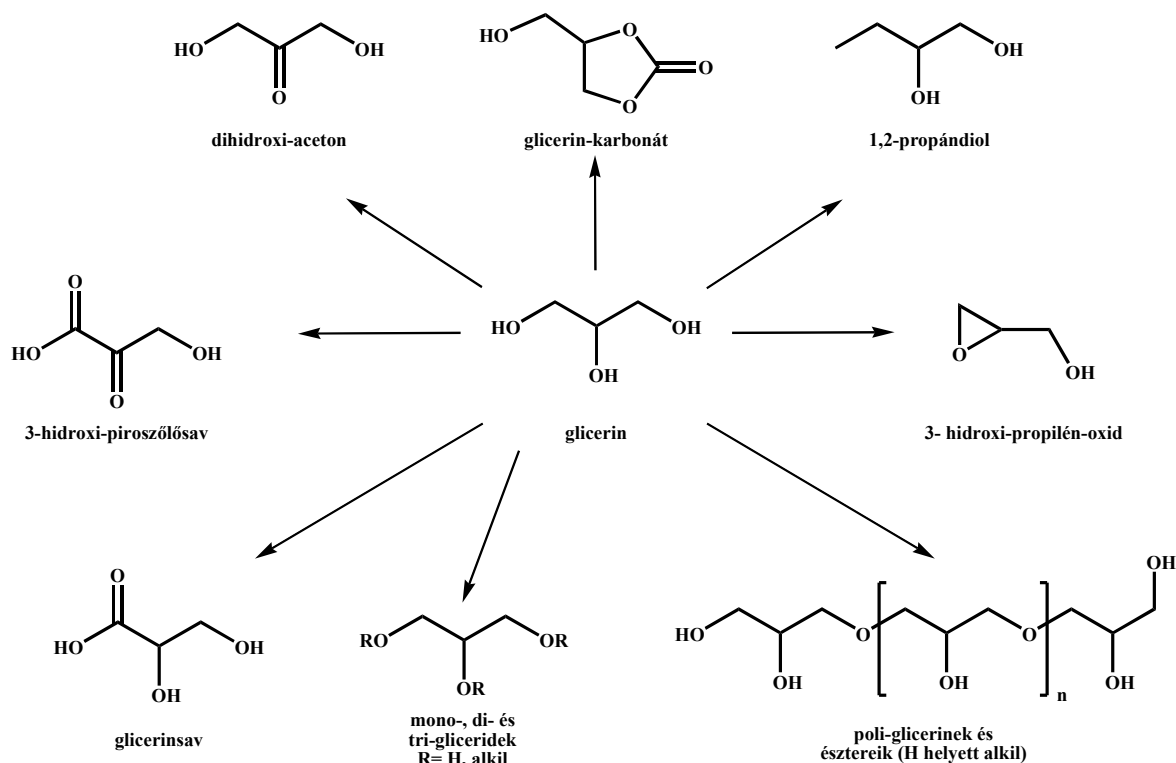


2.5. ábra. A szukcinsav egy lehetséges előállítása és felhasználása.

A fermentációs eljárások döntő többségének a keményítő a kiindulási anyaga. Ahhoz, hogy a szénhidrátokra alapuló vegyipar felvehesse a versenyt a ma alkalmazott szénhidrogéniparral, olyan szintézisutakat kell kidolgozni, amelyek a cellulózt képesek hasznosítani.

A szénhidrátok kémiai úton történő átalakítása is többféleképpen lehetséges. A hidrogenolízis során a szénhidrátokból hidrogéngáz jelenlétében kis szénatomszámú alkoholok, diolok, alkánok keletkeznek.¹³ Vízgőzzel reagáltatva szén-dioxiddá és hidrogénné bomlanak, de a reakció körülmények megfelelő kiválasztásával lehetőség van arra is, hogy különböző karbonsavakat (hangyasav, ecetsav, tejsav, glikolsav), aldehideket

(5-hidroximetil-2-furfural, 2-furfural, glikolaldehid) tartalmazó keveréket kapjunk.¹⁴ Erősen lúgos közegben a monoszacharidokból a szénlanc hasadásával laktát, formiát, acetát és 2-hidroxi-acetát anionok keletkeznek,¹⁵ míg savas közegben vízkilépés játszódik le. A biomassa nem szénhidrátból álló része is jól hasznosítható. A legjelentősebb a növényi olajok feldolgozása, átészterésítésükkel biodízelt állítanak elő. A folyamat társterméke, a glicerín is sokféleképpen alakítható át (2.6. ábra).⁵



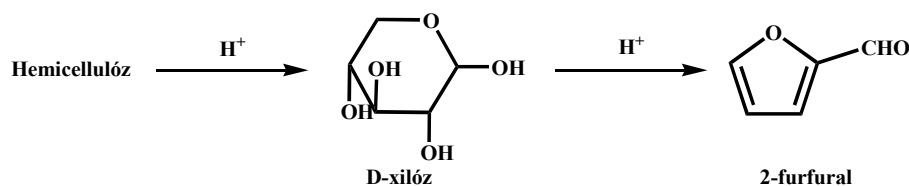
2.6. ábra. Glicerínre alapozható szintézisek.

A növények által termelt, izoprén egységekből felépülő terpének felhasználása is számos lehetőséget rejt magában, főleg nagyobb értékű finomvegyszerek előállításában. A növények fás részét adó lignocellulóz a cellulóz és hemicellulóz mellett lignint tartalmaz, amely fenol származékokból álló polimer. A lignocellulóz rövid ideig tartó, magas hőmérsékleten végrehajtott pirolízisekor keletkező pirolízisolvaj jól transzportálható, magas energiataartalmú folyadék. Levegővel vagy oxigénnel reagáltatva - a körülményektől függően - szén-monoxid és hidrogén állítható elő, illetve elégetve energiaforrásként is alkalmazható. A lignocellulóz közvetlenül is gázosítható, ekkor a szén-monoxid és a hidrogén mellett szén-dioxid és víz keletkezik.

2.1. Szénhidrátok dehidratálása

A szénhidrátok sav jelenlétében lezajló dehidratálása az egyik legrégebben, és leginkább kutatott átalakítása.¹⁶ Savas vizes közegben a szacharidok vizet veszítenek, aminek révén a szénhidrátokból értékes anyagok nyerhetők ki.

A pentózokban gazdag, magas hemicellulóz tartalmú mezőgazdasági hulladékokból hidrolízissel monoszacharidot, főként xilózt nyernek ki, amit 200-250°C-on kénsavval főzve 2-furfurallá alakítanak (2.1.-1. ábra).

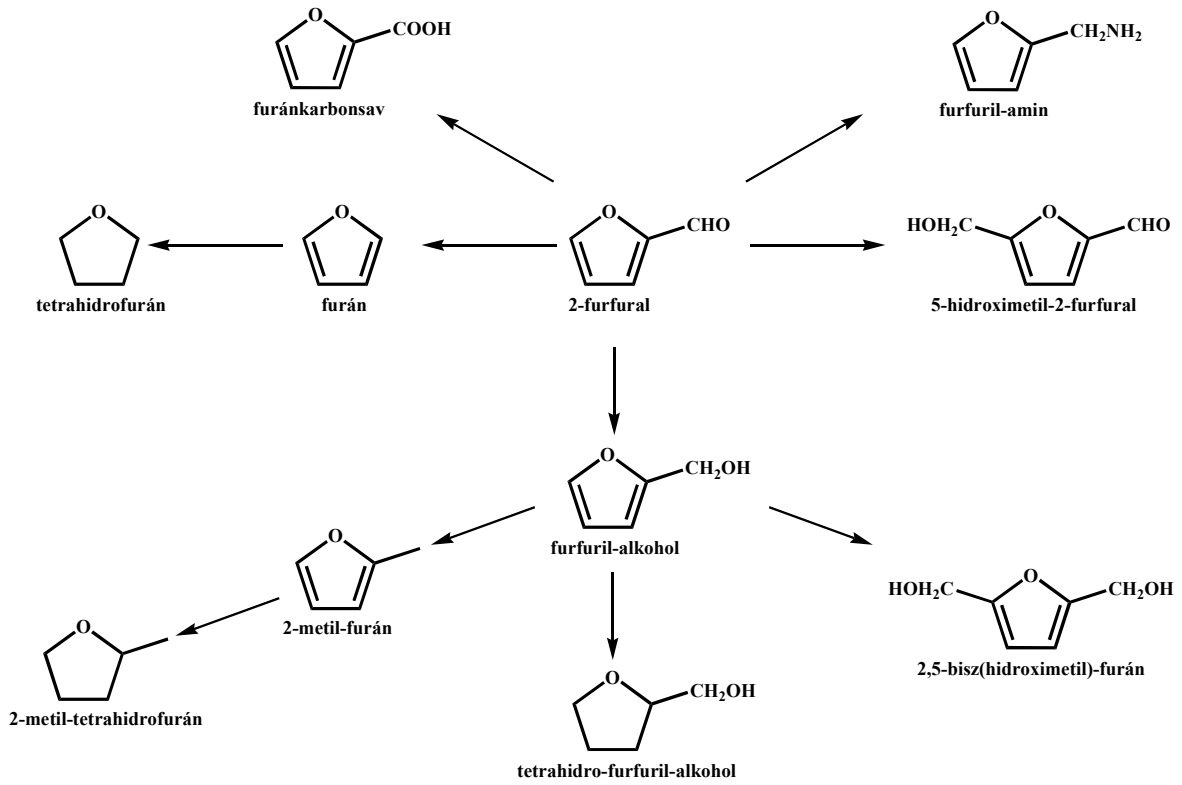


2.1.-1. ábra. A 2-furfural előállítása.

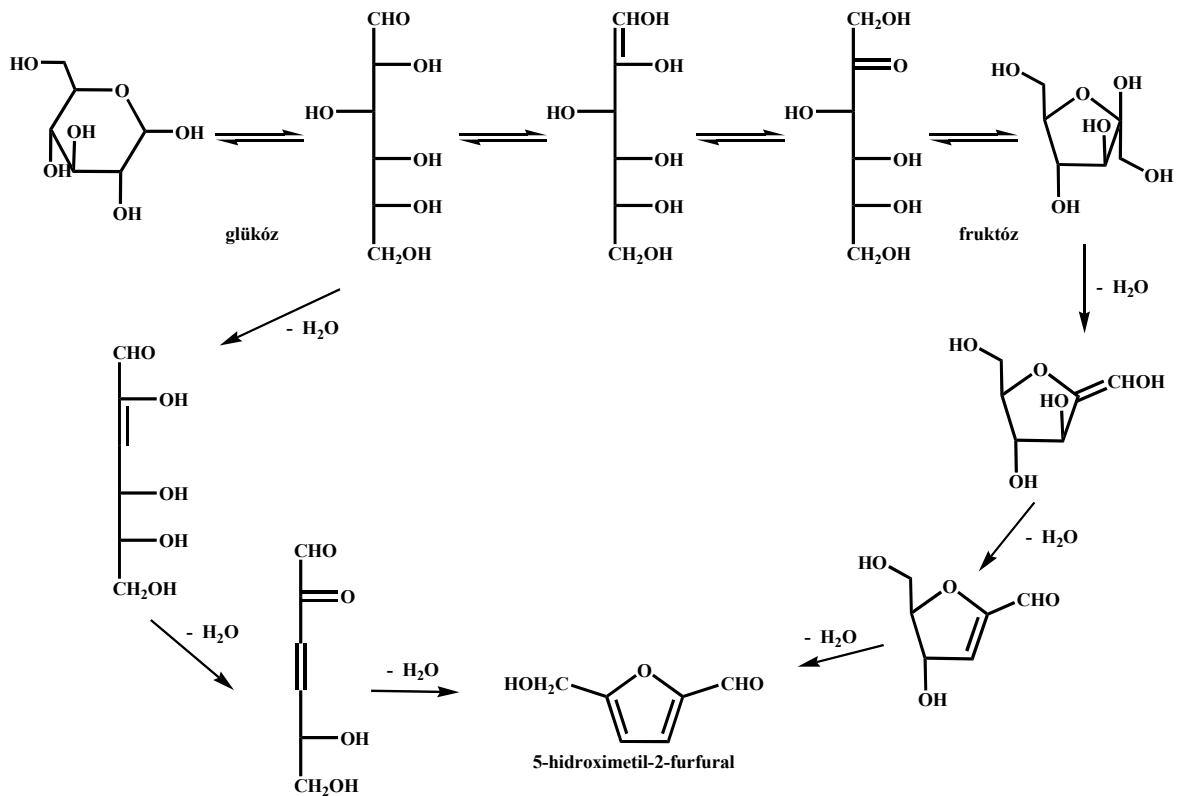
A bioetanol után a furfural a második legnagyobb mennyiségben előállított (300000 tonna/év), szénhidrátokból származó szerves vegyület. Az eljárás az egyetlen gazdaságos módja a furfural előállításának, annak ellenére, hogy a hozam igen alacsony (~45-50%) a nagy mennyiségű melléktermék képződése miatt.¹⁷ További problémát jelent, hogy az alkalmazott rendszer a katalizátorként használt kénsav miatt korrozív. Kutatások azt mutatták, hogy a furfural reakció közben történő folyamatos extrakciójával a szelektivitás növelhető, illetve zeolitok is alkalmasak lehetnek a dehidratálás katalizálására.¹⁸ A furfural egy sor értékes vegyület kiindulási anyaga (2.1.-2. ábra).^{5, 7} Oxidációjával furánkarbonsavat, redukzív aminálásával furfuril-amint állítanak elő, amelyekből gyógyszereket, illatszereket, növényvédőszeret készít a vegyipar. A furfural és a formaldehid savkatalizált kondenzációja adja az 5-hidroximetil-2-furfuralt. A hidrogénezés körülményeitől függően a furfuralból furfuril-alkohol, abból tetrahydro-furfuril-alkohol, vagy 2-metilfurán, 2-metil-tetrahydrofurán is keletkezhet. A furfuril-alkoholt formaldehiddel reagáltatva 2,5-bisz(hidroximetil)-furán jön létre.

A hexózok a pentózokhoz hasonló változásokon mennek át savas hidrolízis hatására, és a 2-furfural 5-ös helyzetben, hidroximetil csoporttal szubsztituált származéka az 5-hidroximetil-2-furfural keletkezik (2.1.-3. ábra).^{19, 20, 21, 22} Azonban a reakció gyenge, közel 30%-os hozammal adja a kívánt terméket,¹⁹ ugyanis ásványi savak, kénsav vagy sósav, vizes oldatának alkalmazásakor a reakció főként a levulinsav irányába halad tovább

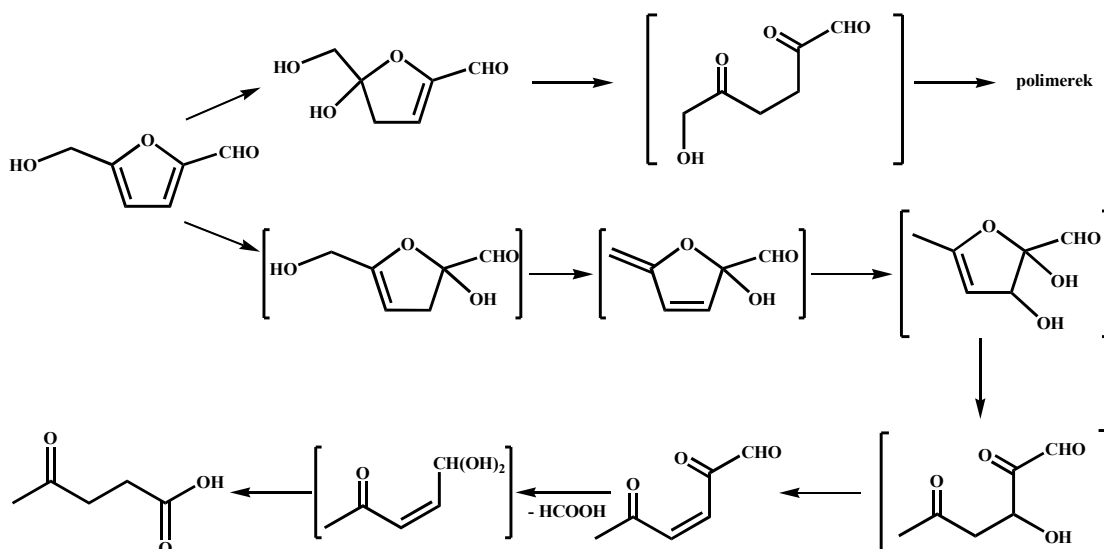
(2.1.-4. ábra).²³



2.1.-2. ábra. Néhány 2-furfuralból előállított vegyület.

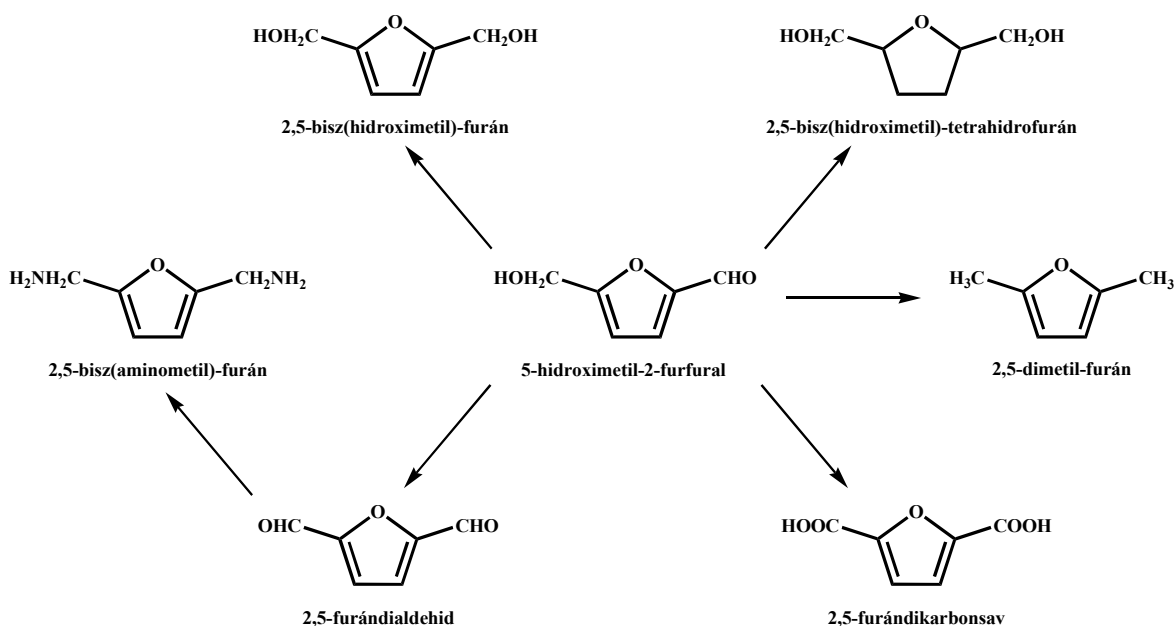


2.1.-3. ábra. Az 5-hidroximetil-2-furfural képződése hexózekből.



2.1.-4. ábra. A levulinsav és a hangysav képződése 5-hidroxitetil-2-furfuralból.

Az 5-hidroxitetil-2-furfuralból számos, műanyagipari szempontból is értékes vegyület állítható elő (2.1.-5. ábra).²⁴ Redukciójával a két alkohol funkciós csoportot tartalmazó 2,5-bisz(hidroxitetil)-furan, illetve annak további hidrogénezésével a 2,5-bisz(hidroxitetil)-tetrahydrofuran keletkezik. Mindkettő alkalmas lehet a szénhidrogénekből származó diolok helyettesítésére poliészterek, poliuretánok gyártásában. Az 5-hidroxitetil-2-furfural oxidációja során, a körülményektől függően, 2,5-furándialdehid, vagy 2,5-furándikarbonsav képződik. Utóbbi a tere- illetve az izoftálsav analógja lehet polimerek szintézisében.

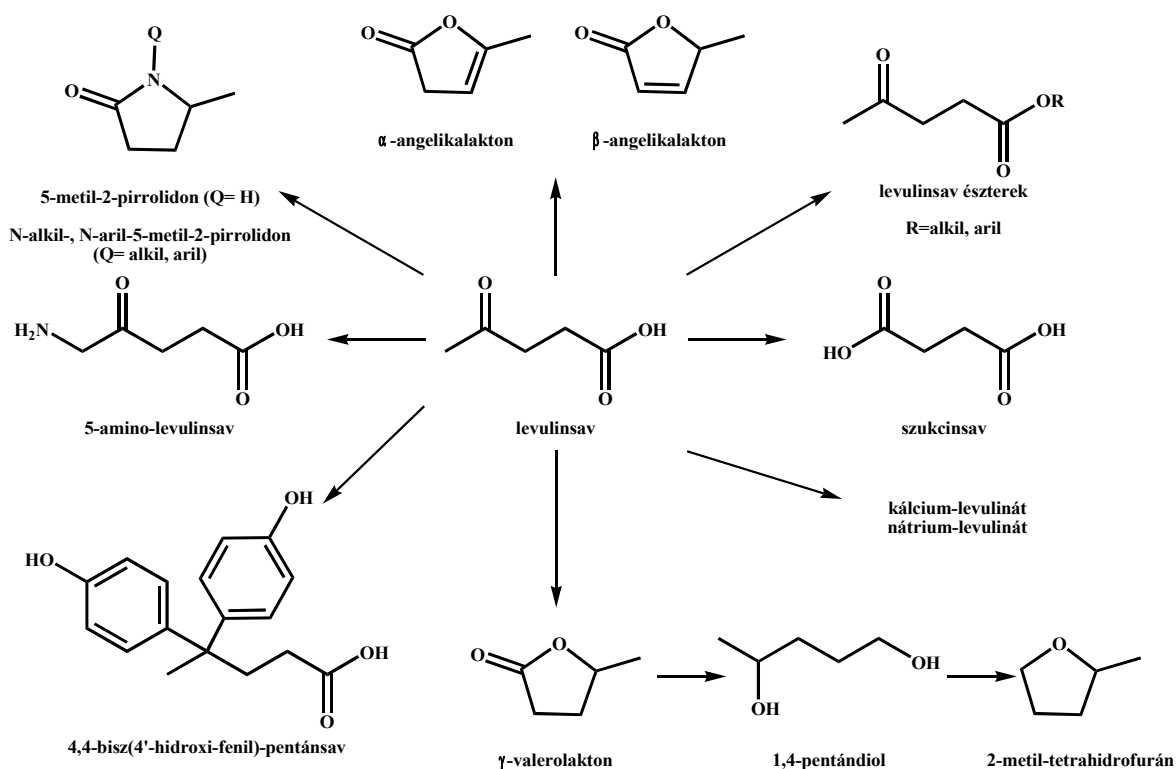


2.1.-5. ábra. Az 5-hidroxitetil-furfural néhány lehetséges alkalmazása.

Mivel az 5-hidroximetil-2-furfural pentózokból 2-furfuralon keresztül történő ipari szintézise is kis hatékonyságú, jelentős erőfeszítések folytak és folynak a hexózokból kiinduló eljárások fejlesztésére. A dehidratálás közbeni folyamatos extrakcióval javítható a szelektivitás,^{20, 25, 26} de ez jelentősen növeli az eljárás költségeit. A vizes közegben lejátszódó dehidratálás szelektivitása részben azért alacsony, mert az 5-hidroximetil-2-furfural savas közegben vízzel könnyen reagál (2.1.-4. ábra). A nem vizes közegben végrehajtott dehidratálásnak ezért jobb a szelektivitása, de a szacharidok oldhatósága szerves oldószerekben alacsony, ennek viszont a konverzió látja kárát. Kivételt képez a dimetil-szulfoxid, amelyben Nakamura és társai 80%-os 5-hidroximetil-2-furfural hozamot értek el.²⁷ A dimetil-szulfoxid használata ipari szempontból azonban nem előnyös, mert nehéz eltávolítani, illetve a belőle képződő kéntartalmú bomlástermékek erős katalizátormérgek lehetnek. Savas ioncserélő gyanták az ásványi savakhoz hasonló eredményt adtak, míg bizonyos zeolitokkal sikerült közel 70%-os hozamot is elérni.²⁸ Carlini és kutatócsoportja szintén heterogén katalitikus rendszereket vizsgált, néhány esetben nióbbium-pentoxiddal,²⁹ valamint nióbbium-,³⁰ zirkónium-, titán-,³¹ és vanadil-foszfátokkal³² kaptak 70% körüli termelést. Lantanida(III)-kloridok dimetil-szulfoxidban ennél is jobb, 90% fölötti hozammal adták az 5-hidroximetil-2-furfuralt.³³ A lantanida-sók aktivitása azonban jelentősen lecsökkent vizes oldatokban.³⁴ Ionos folyadékokban is végeztek sikeres kísérleteket 5-hidroximetil-2-furfural előállítására. Az erősen savas tulajdonságú piridínium-klorid volt az első, amely alkalmasnak bizonyult,³⁵ később Moreau és társai 1-butil-3-metil-imidazólium-tetrafluoro-borátban, ioncserélő gyanták segítségével végezték el a dehidratálást.³⁶ Fontos megjegyezni az 5-hidroximetil-2-furfural hexózokból történő előállításával kapcsolatban, hogy elfogadhatónak, vagy jónak mondható hozamok (50-70%) csak akkor érhetők el, ha fruktóz a kiindulási anyag. A glükóz esetén mindig gyengébb eredményt értek el. Ezért is érdekes Zhang és társainak munkája, aminek során azt tapasztalták, hogy 1-etil-3-metil-imidazólium-kloridban, katalitikus mennyiségű króm(II)-klorid nem csak a fruktózt (83%), de a glükózt (70%) is jó termeléssel alakította át 5-hidroximetil-2-furfurallá.³⁷

Az 5-hidroximetil-2-furfural sav jelenlétében vízzel reagál, az addíció kétféleképpen mehet végbe (2.1.-4. ábra). A párhuzamosan futó reakciók során a levulinsav és a hangyasav mellett polimerek keletkeznek, ez az oka annak, hogy a levulinsav hozama nem haladja meg a 60%-ot. A reakció 1840 óta ismert,¹⁶ és bár számos kísérlet történt az eljárás

fejlesztésére,³⁸ az iparban ma is kénsavat vagy sósavat használnak a levulinsav előállítására. A módszer lényegében az 1940-es évek óta változatlan.³⁹ A főként cellulózt tartalmazó nyersanyagot savas hidrolízissel, 100°C-on hexózok elegyév alakítják, amit szintén savas közegben bontanak tovább levulinsavvá 190-200°C-os hőmérsékleten. Jelentősnek mondható eredmények születtek viszont a cellulóztartalmú kiindulási anyag feldolgozását illetően, aminek köszönhetően csökkenthető a folyamat költségigénye. A fahulladékból kiinduló eljárás során a pentóztartalmú részből 2-furfuralt állítanak elő, amit desztillációval nyernek ki. A visszamaradt, főként hexózt tartalmazó elegyet egy másik reaktorba vezetik, amiből levulinsavat állítanak elő.⁴⁰ Papírhulladék felhasználására is kidolgoztak eljárást, amivel a kísérleti üzemben, cellulóztartalomra vonatkoztatva 60% fölötti hozamot tudtak elérni.⁴¹ Heterogén katalizátorok, mint például ioncserélő gyanták,⁴² zeolitok⁴³ is alkalmasnak bizonyultak a szénhidrátból történő levulinsav előállításra, azonban ezek csak néhány esetben közelítették meg a kénsavas vagy sósavas eljárásokban elért termelést. Hasonlóan a 2-furfuralhoz és az 5-hidroximetil-2-furfuralhoz a levulinsav is széles felhasználási területtel kecsegtet (2.1.-6. ábra).



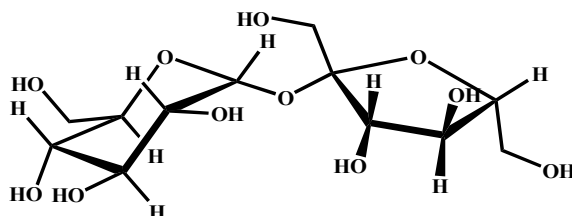
2.1.-6. ábra. A levulinsav néhány lehetséges alkalmazása.

A kalcium-levulinátot kalcium injekciókban alkalmazzák,⁴⁴ míg a nátrium-levulinát környezetbarát fagyásgátlóként helyettesítheti az etilén-glikolt.⁴⁵ A levulinsav magas hőmérsékleten, sav jelenlétében telítetlen gyűrűs észterekké, α - és β -angelika-laktonná alakul, a folyamat reverzibilis, ezért a kilépő víz megkötése kulcsfontosságú.⁴⁶ Alkoholokkal, szintén sav katalízis hatására, alkil-levulinát észterek állíthatók elő, amelyek felhasználhatók lehetnek oldószerként, lágyítóként, de akár üzemanyag-adalékként is. Az etil-levulinátot ételízesítőként is alkalmazzák.⁴⁴ A levulinsav oxidációjával lehetőség van szukcinsav szintézisére.⁴⁷ Az 5-amino-levulinsav a természetben előforduló anyag, amelyet az élőszervezetek a klorofill, illetve a B₁₂ vitamin előállításában hasznosítanak. Mindamellett növényvédőszerként is funkcionálhat, aminek azért van jelentősége, mert biológiai úton lebontható. A kémiai szintézisére kidolgozott eljárások viszonylag költségesek,⁴⁸ ezért mikroorganizmusok segítségével is megkísérelték az 5-amino-levulinsav előállítását.⁴⁹ A fenolok levulinsavval elektrofil szubsztitúciós reakcióba lépnek, aminek során a biszfenol A-hoz hasonló szerkezetű vegyületek, a 4,4-bisz(4'-hidroxifenil)-pentánsav származékai keletkeznek.⁵⁰ A szerkezeti hasonlóságnak köszönhetően ezek a vegyületek fontos szerepet kaphatnak polikarbonátok szintézisében. További előnyük, hogy a karboxil csoport révén lehetőség van a kapott polimer szerves vagy szervetlen hordozókon való megkötésére is. A levulinsav könnyen hidrogénezhető γ -valerolaktonná, az irodalomban számos heterogén^{51, 52} és homogén⁵³ katalitikus példa ismert. A γ -valerolakton további redukciójával 1,4-pentándiol és 2-metil-tetrahidrofurán állítható elő.^{52, 54, 55} A levulinsavat hidrogénnel és ammóniával illetve aminokkal, nikkelt tartalmazó katalizátorok jelenlétében reagáltatva 5-metil-2-pirrolidon, illetve annak N-alkil, N-aril származékai keletkeznek.⁵⁶ Manzer és munkatársai a palládium-, platina- és ródiium-alapú katalizátorokat is alkalmasnak találták a levulinsav redukzív aminálására.⁵⁷

A szénhidrátok kémiája egyidős a modernkori kémiával, ipari felhasználásuk mindig is jelentős volt, de a szerves vegyületek döntő többségét ma is földgázból és kőolajból nyeri az emberiség. A szénhidrogénforrások végeessége azonban egyre inkább előtérbe helyezi a szénhidrátokat, ezért a belőlük kiinduló új eljárások kifejlesztése, és a már meglévők hatékonyabbá tétele kulcsfontosságú a fenntarthatóság szempontjából.

2.2. Célkitűzések

Munkánk során arra kerestünk választ, hogy vajon lehetséges-e szénhidrátokból olyan egyszerű vegyületet, vegyületeket előállítani, amelyek nyersanyagai, kiindulási anyagai lehetnek a szerves vegyiparnak. Vagyis azt szerettük volna demonstrálni, hogy megújuló nyersanyagból elő lehet állítani olyan molekulákat, amelyek - ha csak néhány esetben – de képesek helyettesíteni a szénhidrogéneket. Modellvegyületnek a szacharózt választottuk, amelyben két, hat szénatomos monoszacharid egység, egy glükóz és egy fruktóz molekula glikozidos kötésen keresztül kapcsolódik egymáshoz (2.2.-1. ábra). A természetben túlnyomó többségben hat szénatomot tartalmazó szénhidrogének találhatók. A diszacharid-jelleggel és a glikozidos kötéssel némileg modellezhetők a poliszacharidok.



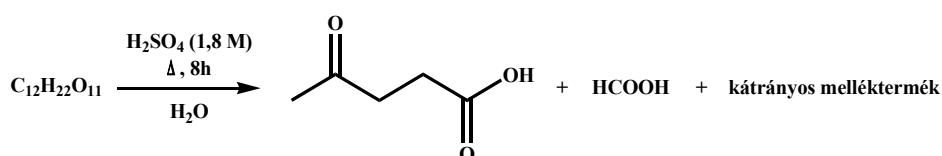
2.2.-1. ábra. Szacharóz.

Fontos megjegyezni, hogy az élelmiszeripari szempontból igen fontos szacharóz nem lehet kiindulási anyaga nagy volumenű ipari eljárásoknak. Helyette sokkal nagyobb szerepet kell kapjon a cellulóz, amelynek azonban fizikai-kémiai tulajdonságai nehezé teszik átalakítását. A szacharóz egyszerű szerkezete, jó oldhatósága lehetőséget adhat arra, hogy reakciói homogén körülmények között vizsgálhatók legyenek. Az így szerzett tapasztalatok pedig felhasználhatók lehetnek majd az ipari szempontból értékesebb cellulóz átalakításakor.

2.3. A szacharóz redukzív dehidratálása

A szénhidrátok poli-hidroxi-alkánoknak tekinthetők. Ahhoz, hogy belőlük a szerves vegyipar számára gazdaságosan hasznosítható anyagokat állítsunk elő, el kell távolítani ezen hidroxil csoportok egy részét. A savas dehidratálás egy olcsó, egyszerű megoldásnak tűnt. Az ásványi savakkal, kénsavval, sósavval elvégzett kísérleteink az irodalomban talált adatokkal megegyező eredményeket adtak.^{16, 38} 100°C-on, nyolc óra alatt, 50 ml, 1,8 M-os

kénsav-oldatban, 11,3 g szacharózból kiindulva a levulinsav (38-43%) mellett hangyasav (7-10%), és 1,9 – 2,1 g barna, kátrányos anyag keletkezett (2.3.-1. ábra). A kátrány képződése nem kerülhető el, de valamelyest visszaszorítható a szacharóz vagy a sav koncentrációjának csökkentésével, ekkor azonban a levulinsav hozama is lecsökkent. A dehidratálást magasabb hőmérsékleten, 140°C-on is vizsgáltuk, amihez a reakciót nagynyomású Parr reaktorban kellett elvégezni. Nyolc óra elteltével a kismértékű levulinsav (53-56%) hozamnövekedés mellett a hangyasav (4-5%) mennyiségének csökkenését is tapasztaltuk, ami az utóbbi magas hőmérsékleten történő bomlásával magyarázható. 1,8 M-os sósav-oldatban végezve a dehidratálást hasonló eredményeket kaptunk.



2.3.-1. ábra. A szacharóz dehidratálása.

A kátrányos anyag a dehidratáció során keletkező, kettős kötést tartalmazó vegyületek savkatalizált oligomerizációjának, polimerizációjának eredménye (2.1.-4. ábra).²³ Mennyisége, 11,3 g szacharózból kiindulva, levegőn történő szárítást követően 2,3 és 2,5 g között mozgott. A szacharóz dehidratálását 140°C-on szilárd savakkal, Al-MCM-41 zeolittal, nióbbium-pentoxiddal, Nafion-NR50-nel és H₃PW₁₂O₄₀-val is elvégeztük, azonban a levulinsav hozama elmaradt a kénsavas vagy a sósavas kísérletekétől (2.3.-1. táblázat). Az Al-MCM-41 zeolit és a nióbbium-pentoxid esetén 40 óra után is csak alacsony szacharóz konverziót tapasztaltunk, emiatt a termékek izolálását el sem végeztük. A Nafion-NR50 használatakor levulinsav (25%), hangyasav (6%), 5-hidroximetil-2-furfural (3%) és kátrány (11,3 g szacharózból 2,54 g kátrány)[†] keletkezett. Hasonló eredményeket adott a H₃PW₁₂O₄₀, a levulinsav hozama 25%-os, a hangyasavé 5%-os, a 5-hidroximetil-2-furfural 2%-os volt. Emellett 11,3 g szacharózból 2,63 g légszáraz, kátrányos anyag is képződött.

[†] A kátrány tömege csak közvetve volt megállapítható. A reakció végén leszűrt szilárd anyag szárítás után kapott tömegéből levontuk a Nafion-NR50 bemérési tömegét.

		Levulinsav	Hangyasav	Kátrány ^a	HMF
H ₂ SO ₄	140°C, 8h	56,8 % (42,6 %) ^b	3,9 % (10,0 %) ^b	2,324 g (2,012 g) ^b	--
HCl	140°C, 8h	53,1 %	5,3 %	2,145 g	--
Al-MCM-41	140°C, 40h		alacsony szacharóz konverzió		
Nb ₂ O ₅	140°C, 40h		alacsony szacharóz konverzió		
Nafion-NR50	140°C, 40h	24,8 %	6,3 %	2,540 g	3,0 %
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	140°C, 40h	24,7 %	5,0 %	2,630 g	1,8 %

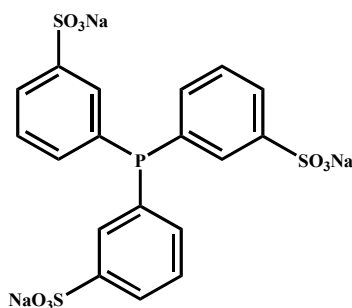
HMF: 5-hidroximetil-2-furfural

^a A légszáraz kátrányos anyag tömege 11,3 g szacharózból kiindulva

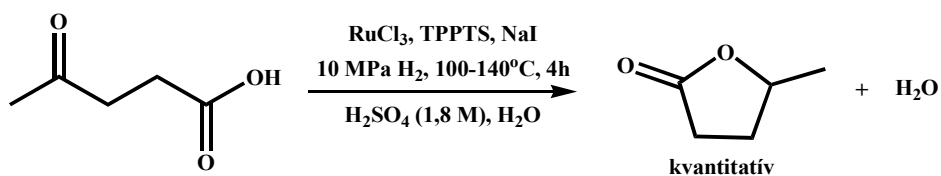
^b A zárójelben lévő adatok 100°C-os reakció-hőmérsékletre vonatkoznak

2.3.-1. táblázat. A szacharóz dehidratálása különböző savakkal.

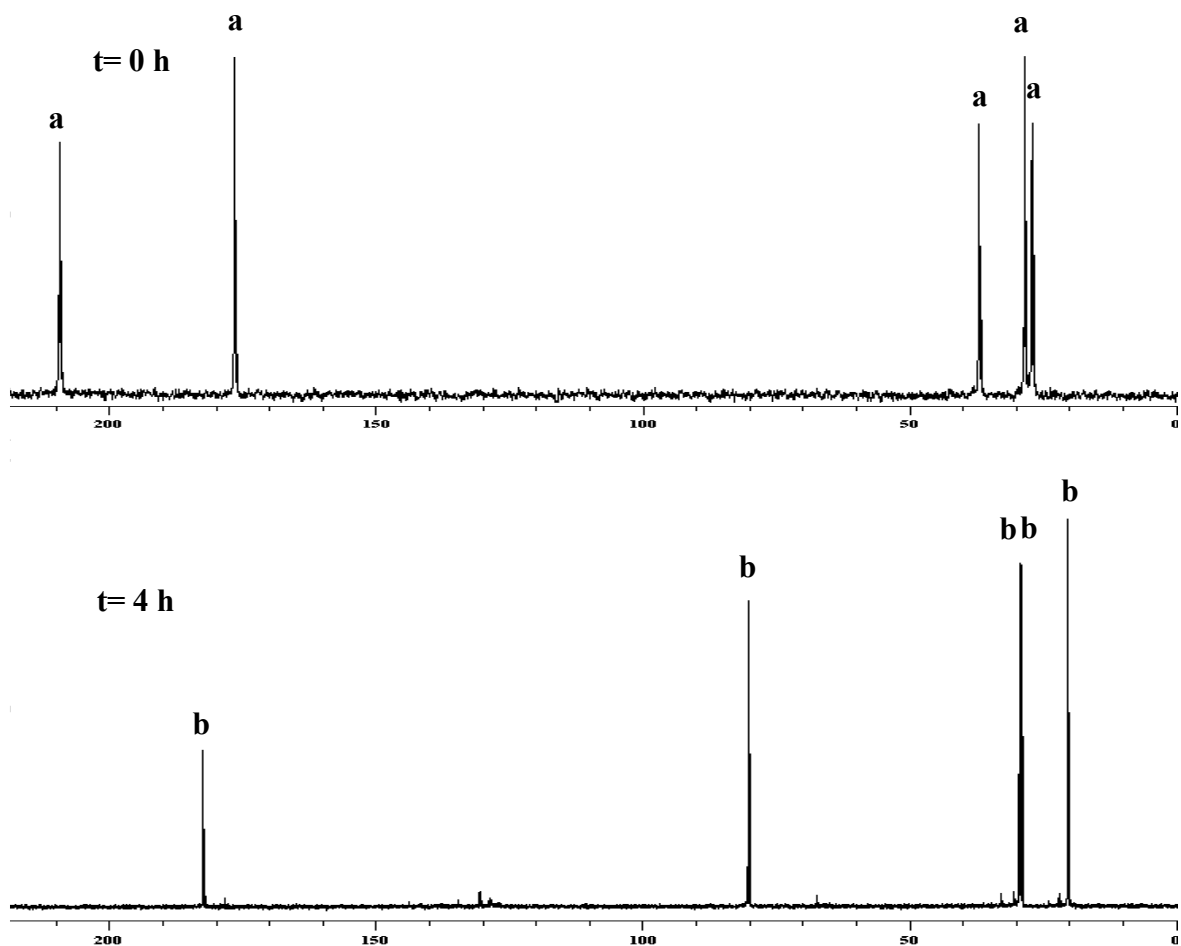
Mivel az irodalmi előzményekből ismert volt, hogy a levulinsav könnyen hidrogénezhető γ -valerolaktonná,^{51, 52, 53} felvetődött a kérdés, hogy szacharózból kiindulva a savas dehidratálás és a redukció végrehajtható-e egy kísérletben. Ehhez először megvizsgáltuk a levulinsav hidrogénezésének lehetőségét erősen savas, vizes közegben. Levulinsavat (27,7 mmol), ruténium(III)-kloridot (0,29 mmol), nátrium-jodidot (1,23 mmol) és trinátrium-trifenil-foszfin-3,3',3''-trisulfonátot (TPPTS, 2.3.-2. ábra) (1,10 mmol) feloldottunk 50 ml, 1,8 M-os kénsav-oldatban, majd a reakcióelegyet egy nagynyomású Parr reaktorban, 5 MPa hidrogén nyomás alatt, négy órán át 100°C-on kevertettük. A γ -valerolakton hozama közel kvantitatív volt, és hasonló eredményt kaptunk 140°C-on, illetve akkor is amikor ruténium(III)-acetil-acetonát volt a katalizátor prekursor, vagy kénsav helyett sósavat használtunk (2.3.-3. ábra). A levulinsav hidrogénezése hasonló körülményeket alkalmazva, nagynyomású NMR csőben is könnyedén lejátszódott (2.3.-4. ábra).



2.3.-2. ábra. Trinátrium-trifenil-foszfin-3,3',3''-trisulfonát (TPPTS)



2.3.-3. ábra. A levulinsav hidrogénezése γ -valerolaktonná savas, vizes közegben.

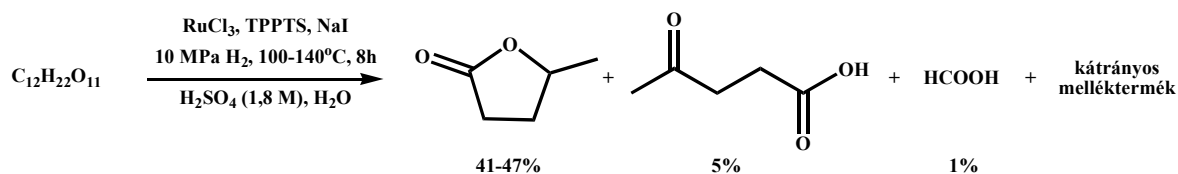


a: levulinsav; b: γ -valerolakton

2.3.-4. ábra. *In situ* ^{13}C -NMR spektrum. A levulinsav hidrogénezése γ -valerolaktonná.

Szacharózzal, 140°C -on, 10 MPa hidrogén nyomáson megismételve a kísérletet főtermékként γ -valerolaktont (41-47%) kaptunk, mellette levulinsav (5%) és hangyasav (1%) volt még jelen a termékelegyen (2.3.-5. ábra). Kátrány (11,3 g szacharózból körülbelül 2,5 g légszáraz, barna por) képződése ekkor is tapasztalható volt. Annak érdekében, hogy a dehidratálás során keletkező kettős kötéseken a hidrogénaddíció nagyobb sebességgel játszódjon le, mint a savkatalizált kondenzáció, csökkentettük a sav

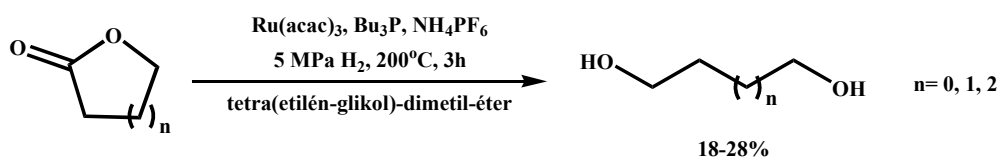
koncentrációját. 0.5 M-os kénsav-oldatban azonban a dehidratáció annyira lelassult a hidrogénezéshez képest, hogy a szacharóznak csak a glikozidos kötése hasadt el. Az így képződött glükóz és fruktóz szorbitollá és mannitollá redukálódott.



2.3.-5. ábra. A szacharóz redukzív dehidratálása.

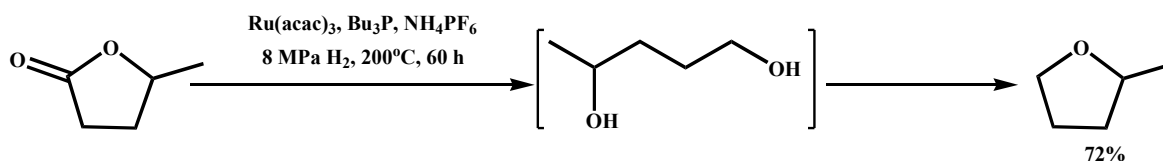
Braca és munkatársai korábban már végeztek hasonló kísérletet, ahol glükózból nióbbium-pentoxiddal, illetve hidrogén-jodiddal ruténium-alapú katalizátor jelenlétében állítottak elő hasonló hozammal γ -valerolaktont.⁵⁸ A reakció lejátszódásához azonban szükség volt 3 MPa hidrogéngáz mellett 6 MPa szén-monoxidra is, hogy a $\text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2$ -ből keletkező katalizátor működőképes legyen. Megjegyzendő, hogy a nióbbium-pentoxid minőségére vonatkozóan nem közöltek semmilyen adatot, az általunk használt pedig gyenge termeléssel adta a levulinsavat.

A következőkben az volt a célunk, hogy a γ -valerolaktont szintén redukzív körülmények között alakítsuk tovább. Az irodalomban ugyan ismert, hogy a γ -valerolaktont heterogén katalizátorok jelenlétében 1,4-pentándiollá illetve 2-metil-tetrahidrofuránná alakítható, de csak igen erélyes körülmények között. Réz-króm-oxid katalizátorral 20 MPa hidrogén nyomás alatt 250-260°C-on 80% körüli hozammal állítottak elő 1,4-pentándiolt.^{52, 54} 290°C-on alacsony 1,4-pentándiol termelés mellett 2-metil-tetrahidrofurán képződését is tapasztalták. Elliott és Frye fém nikkelt és réniumot tartalmazó katalizátor segítségével, levulinsavból kiindulva γ -valerolaktont állítottak elő, majd abból 1,4-pentándiolon keresztül 2-metil-tetrahidrofuránt.⁵⁵ Homogén katalitikus példa is ismert a γ -valerolaktont 1,4-pentándiollá való átalakítására, amit $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ és $\text{Mo}(\text{CO})_6$ katalizátor-keverékkel hajtottak végre,⁵⁹ nekünk ezt többszöri próbálkozás után sem sikerült megismételni. Egy japán kutatócsoport azonban leírta a γ -butirolaktont, a δ -valerolaktont és az ϵ -kaprolaktont diollá történő redukcióját (2.3.-6. ábra).⁶⁰



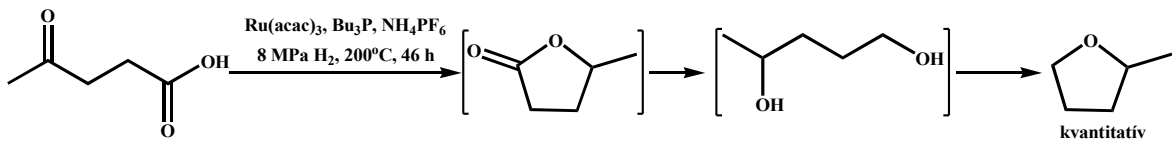
2.3.-6. ábra. Néhány lakton diollá történő átalakítása.

Meglepő módon a γ -valerolakton hidrogénezését nem említik meg. A katalizátor prekursoraként ruténium(III)-acetyl-acetonátot és valamilyen foszfint alkalmaztak. Munkájuk során azt tapasztalták, hogy a nyíltláncú, elágazást nem tartalmazó trialkil-foszfinek bizonyultak a legmegfelelőbb ligandumnak a ruténium számára. A katalizátor működéséhez tehát minél nagyobb bázicitással, és minél kisebb Tollman-kúpszöggel rendelkező foszfínokra volt szükség. A redukcióhoz segédanyagként ammónium-hexafluoro-foszfátot használtak, aminek - véleményük szerint - az volt a szerepe, hogy a hidrogén jelenlétében képződő kationos szerkezetű ruténium-katalizátort a hexafluoro-foszfát-ion stabilizálja, mivel a gyengén koordináló anion a fém koordinatív telítetlen helyéhez nem kapcsolódik. A közleményben leírtakhoz hasonló körülmények között, de oldószer nélkül, megkíséreltük a γ -valerolakton hidrogénezését. Ruténium(III)-acetyl-acetonátot, ammónium-hexafluoro-foszfátot és γ -valerolaktont összemértünk, a kapott vörös szuszpenziót nagynyomású NMR csőbe helyeztük, oxigénmentes közegben tributil-foszfint fecskendeztünk a szuszpenzióhoz, majd az NMR csövet 8 MPa hidrogén nyomás alá helyeztük. $^1\text{H-NMR}$ mérés alapján, 200°C -on, 3 órán keresztül melegítve a reakcióelegyet, körülbelül 4% 1,4-pentándiol keletkezett. Az alacsony konverzió miatt a reakcióelegyet tovább melegítettük. 57 óra elteltével termékként 2-metil-tetrahidrofuránt kaptunk, közel 72%-os hozammal (2.3.-7. ábra). Nagyon kis mennyiségben (1%) 1,4-pentándiol is keletkezett, a γ -valerolakton többi része változatlanul megmaradt.

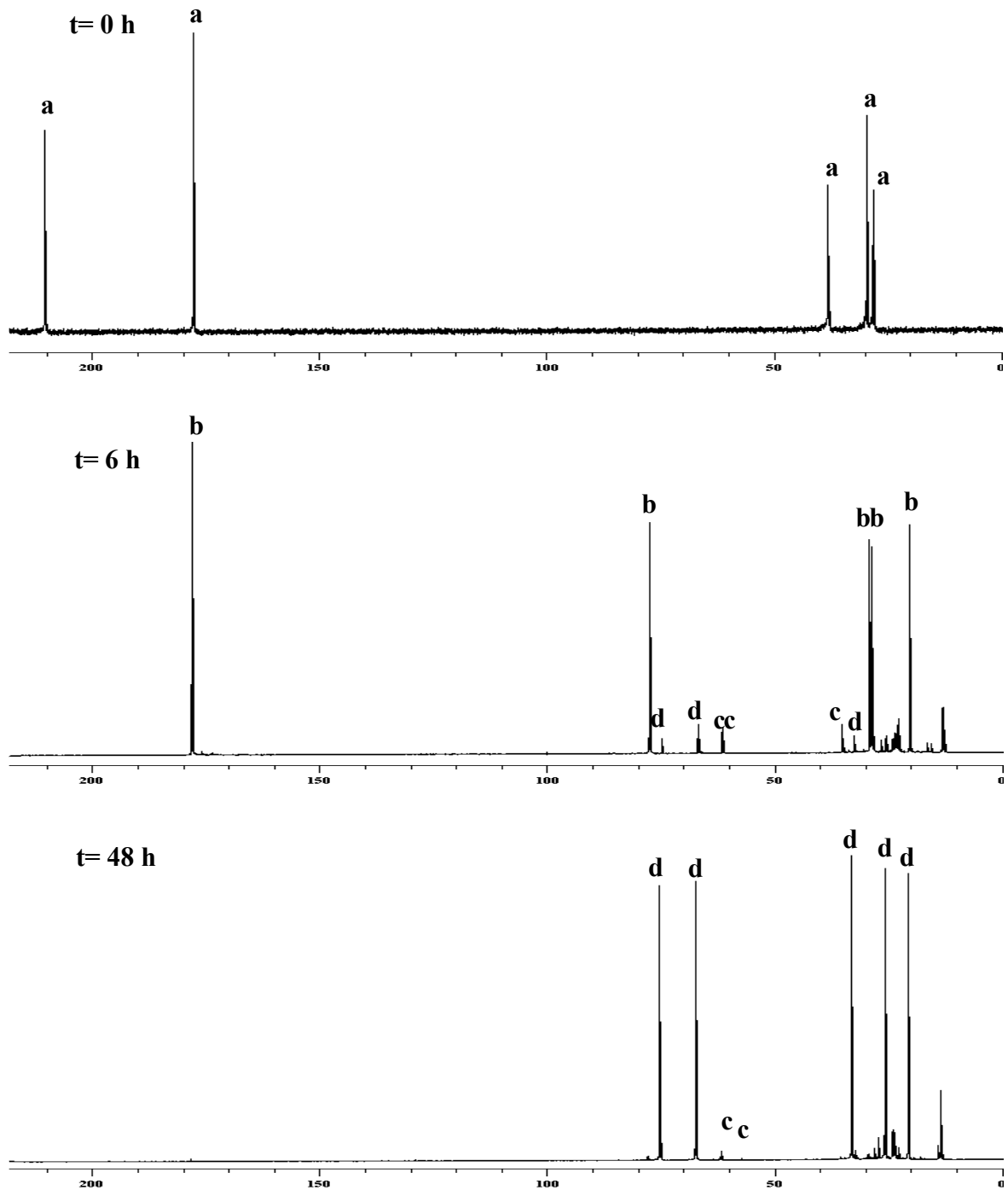


2.3.-7. ábra. 2-metil-tetrahidrofurán képződése γ -valerolaktonból.

A 2-metil-tetrahidrofurán nagy mennyiségben való képződése azzal magyarázható, hogy a reakcióelegyben lévő ammónium-hexafluoro-foszfát savként is viselkedhetett, így a γ -valerolaktonból elsődlegesen keletkező 1,4-pentándiol, a reakció körülményei között, vízkilépéssel ciklikus éterre alakult. Levulinsavval is elvégezve a reakciót, meglepő módon, 46 óra alatt közel 99%-os 2-metil-tetrahidrofurán hozamot értünk el (2.3.-8. és 2.3.-9. ábra). A reakcióelegyben NMR spektroszkópiával sem levulinsav, sem γ -valerolakton nem volt kimutatható, az 1,4-pentándiol pedig 1% körüli mennyiségben jelent meg.



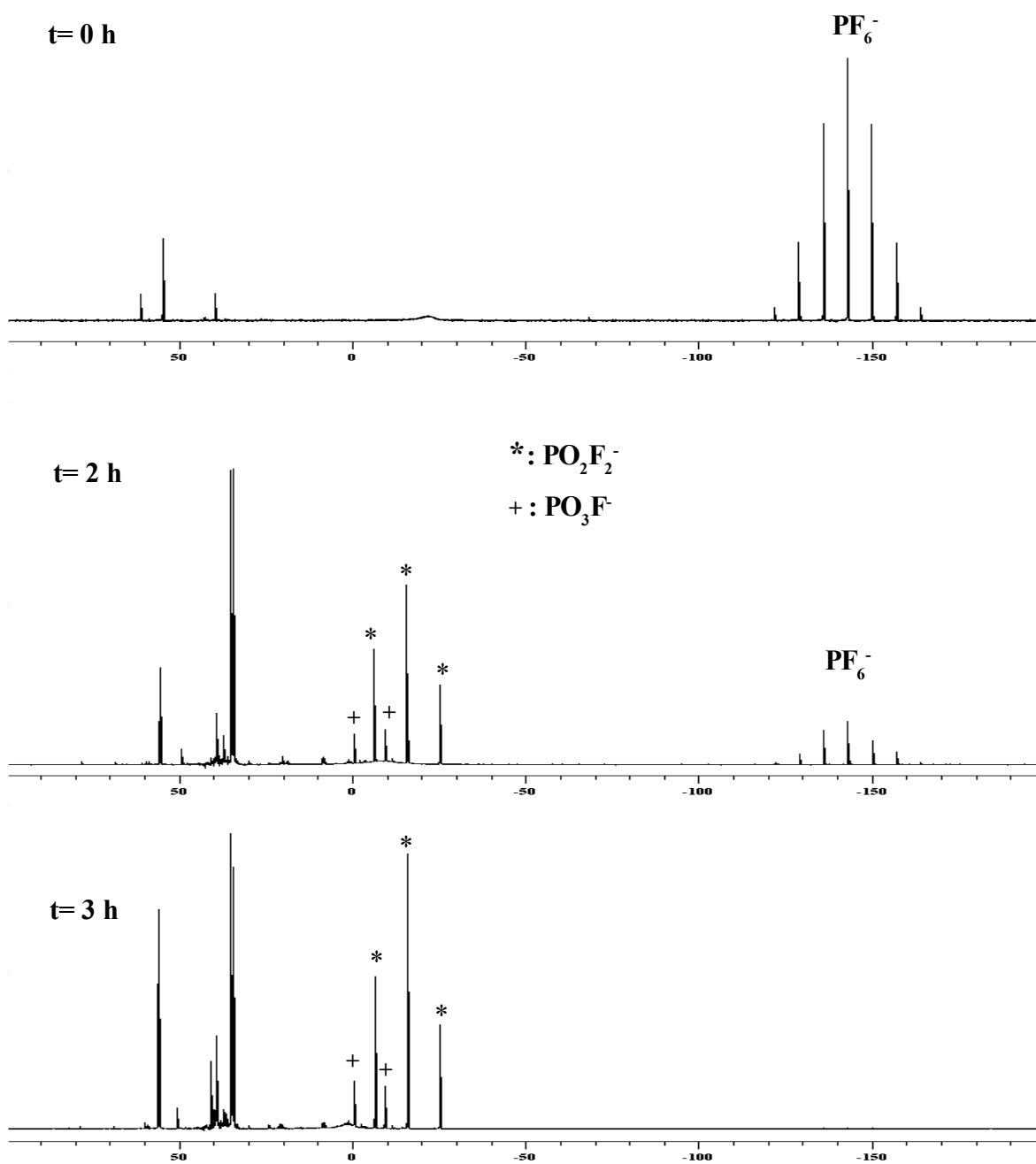
2.3.-8. ábra. A levulinsav hidrogénezése 2-metil-tetrahidrofuráná.



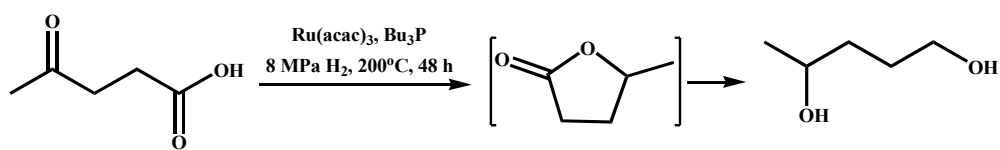
a: levulinsav, b: γ -valerolakton, c: 1,4-pentándiol, d: 2-metil-tetrahidrofurán

2.3.-9. ábra. A levulinsav 2-metil-tetrahidrofuráná történő hidrogénezésének nagynyomású *in situ* ^{13}C -NMR spektruma.

Mind a levulinsav, mind a γ -valerolakton hidrogénezésének ^{31}P -NMR mérésekkel történő követésekor a PF_6^- -anion bomlását tapasztaltuk. A reakcióelegy melegítése előtt -143 ppm-nél jól látható volt a PF_6^- -anionra jellemző szeptett ($J= 711$ Hz), ami a 6 fluor-atom foszfor-atommal való csatolásának eredménye (2.3.-10. ábra).⁶¹ 200°C-on, 2 órán át melegítve az NMR csövet, majd szobahőmérsékletre lehűtve a PF_6^- -anion jelentős része elbomlott, 3 óra elteltével pedig teljesen elfogyott (2.3.-10. ábra). Mivel a levulinsav, illetve a γ -valerolakton nagy része a PF_6^- -anion elbomlása után redukálódott le, biztosra vehető, hogy nem volt közvetlen szerepe a katalizátor stabilizálásában. Ezért megvizsgáltuk, hogy NH_4PF_6 hozzáadása nélkül hogyan megy végbe a reakció. 48 óra alatt a levulinsav teljesen átalakult γ -valerolakton (33,5%), 1,4-pentándiol (60,2%) és 2-metil-tetrahidrofurán (6,2%) elegyévé (2.3.-11. ábra). Ami azt jelenti, hogy az NH_4PF_6 távollétében a reakció viszonylag szelektíven megállítható 1,4-pentándiol keletkezésénél, míg a só hozzáadásakor a reakció a 2-metil-tetrahidrofurán irányába tolható el. Az NH_4PF_6 helyett más adalékanyagokat is kipróbáltunk. A fent említett közlemény szerzői a foszforsavat is alkalmasnak találták,⁶⁰ azonban a mi esetünkben a reakció a γ -valerolaktonnál megállt. A kénsav hasonló eredményt adott, és emellett fém ruténium kiválását is tapasztaltunk, ami azzal magyarázható, hogy a kénsav protonálta a tributil-foszfin egy részét, így csökkentette a ruténium oldatban tartásához szükséges ligandum koncentrációját. A hidrogénezés ammónium-foszfáttal is jóval lassabban játszódott le, 36 óra után a γ -valerolakton 18 %-a alakult át 1,4-pentándiollá, és csak 1%-a 2-metil-tetrahidrofuránná. Lítium-bisz(trifluor-metánszulfonil)-imid esetén a levulinsav teljes mennyisége γ -valerolaktonná redukálódott, utóbbinak azonban csak közel 10%-a alakult át 1,4-pentándiollá. A kísérletekből kiderült, hogy a 2-metil-tetrahidrofurán képződéséhez szükség van savra. Ezt bizonyítandó 1,4-pentándiolt feloldottunk 1,8 M-os kénsav-oldatban és 125°C-on melegítettük 4 órán át, aminek eredményeképpen kvantitatív hozammal keletkezett a 2-metil-tetrahidrofurán.



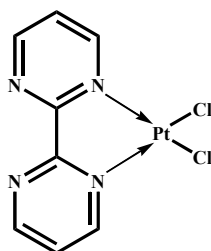
2.3.-10. ábra. ^{31}P -NMR *in situ* spektrum a PF_6^- -anion bomlásáról a γ -valerolakton 2-metil-tetrahydrofuránná történő hidrogénezésekor.



2.3.-11. ábra. A levulinsav 1,4-pentándiollá történő hidrogénezése.

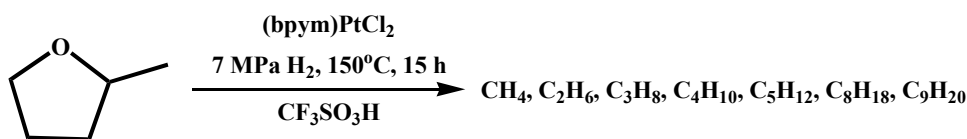
Következtetésként azt is levonhattuk, hogy önmagában sem a nem-koordináló anion, sem a sav jelenléte nem elegendő az 1,4-pentándiol vagy a 2-metil-tetrahidrofurán előállításához, így feltehető, hogy az NH_4PF_6 hozzáadásakor tapasztalt kiugró katalizátor aktivitás a PF_6^- -anion bomlásakor képződő bomlástermékeknek vagy azok valamelyikének köszönhető. Ismert, hogy a hexafluoro-foszfát anion vízzel reagálva hidrogén-fluorid és más fosfor-tartalmú vegyületek (POF_3 , PO_2F , H_3PO_4) képződése közben bomlik.⁶¹

A 2-metil-tetrahidrofurán redukciójának lehetőségét is megvizsgáltuk. Erre azonban az általunk eddig használt RuCl_3 / TPPTS illetve $\text{Ru}(\text{acac})_3$ / $^t\text{Bu}_3\text{P}$ / NH_4PF_6 összetételű rendszerek egyike se volt alkalmas. Feltételezhető volt, hogy az éter kötés erős Brønsted-sav jelenlétében fellazítható annyira, hogy egy a savas közegben is stabilis katalizátor jelenlétében végrehajtható legyen a hidrogénezés. Periana és munkatársai korábban metán aktiválásra használták az $(\eta^2\text{-}\{2,2'\text{-bipirimidinil}\})\text{-platina(II)-diklorid}$ ($\text{Pt}(\text{bpym})\text{Cl}_2$) komplexet (2.3.-12. ábra), amely az óleumos közegnek is ellenállt.⁶² A katalizátort az irodalomban leírtakhoz hasonlóan állítottuk elő,⁶³ a platina-diklorid dimetil-szulfoxidos komplexéből és 2,2'-bipirimidinből.



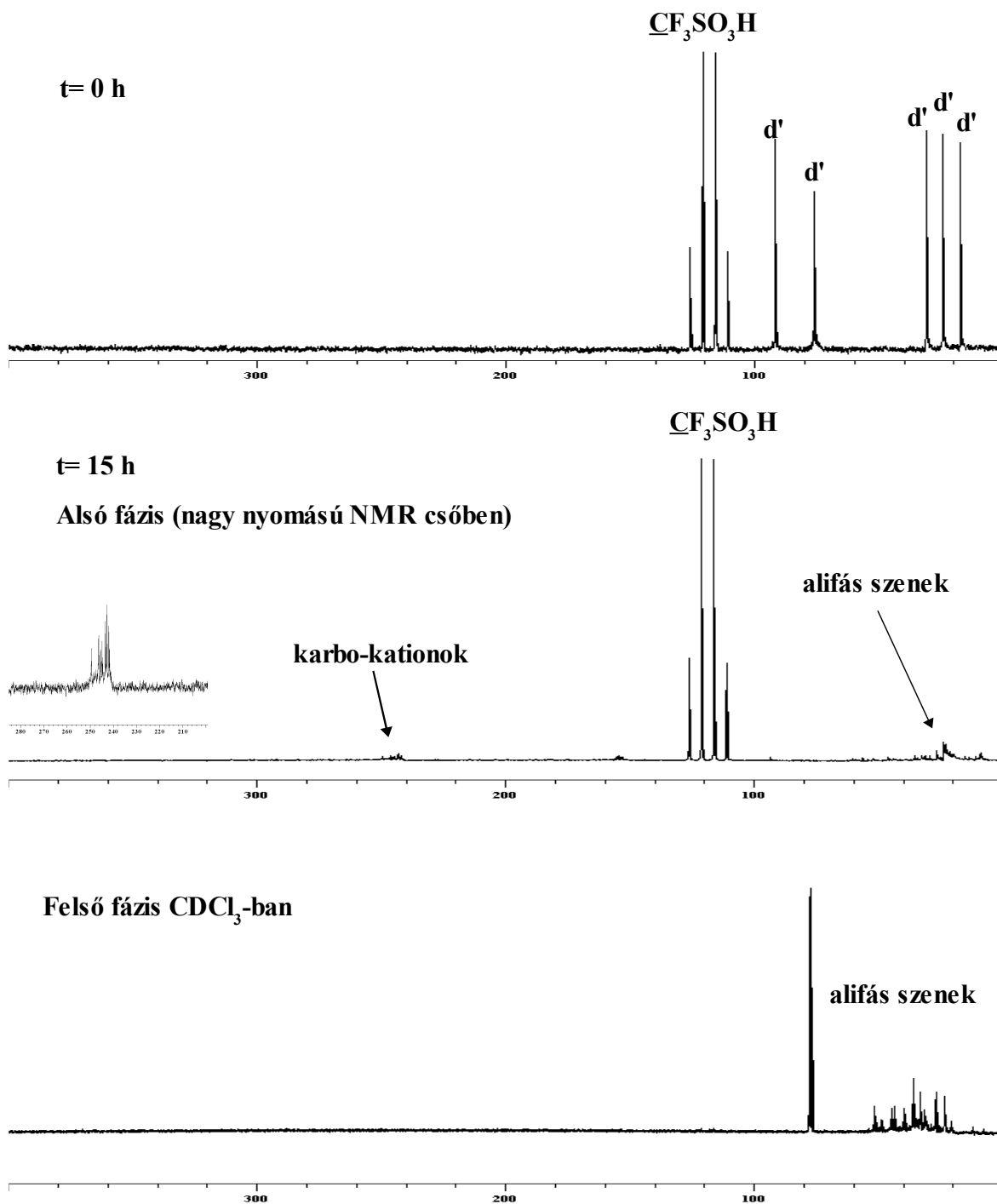
2.3.-12. ábra. A $(\eta^2\text{-}\{2,2'\text{-bipirimidinil}\})\text{-platina(II)-diklorid}$ komplex ($\text{Pt}(\text{bpym})\text{Cl}_2$).

A $\text{Pt}(\text{bpym})\text{Cl}_2$ komplexet feloldottuk trifluor-metánszulfonsavban, és a kapott narancssárga oldathoz hűtés közben adagoltuk a 2-metil-tetrahidrofuránt. A 2-metil-tetrahidrofurán trifluor-metánszulfonsavban való oldása exoterm folyamat, aminek során a 2-metil-tetrahidrofurán az erősen savas közegben protonálódik. Az elegyet egy nagynyomású NMR csőben, 7 MPa-os hidrogén nyomás alá helyeztük, majd a reakcióelegyet 150°C -on, 15 órán keresztül melegítettük. A kísérlet végeztével alkánok képződését tapasztaltuk (2.3.-13. ábra).



2.3.-13. ábra. Alkánok képződése 2- metil-tetrahidrofuránból.

Az NMR csőben lévő, narancssárga oldatból a reakció lezajlása után szobahőmérsékleten egy színtelen, kis sűrűségű folyadék különült el. A két fázist külön-külön NMR spektroszkópiásan is megvizsgáltuk. Az alsó, narancssárga fázisban a trifluor-metánszulfonsav mellett csak az alifás karbokationokra jellemző jeleket láttunk, míg a felső fázis NMR spektruma kizárólag alkánok jelenlétét mutatta (2.3.-14. ábra).



d': protonált 2-metil-tetrahydrofuran

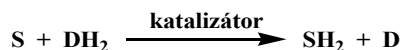
2.3.-14. ábra. A 2-metil-tetrahydrofuran hidrogénezésének *in situ* ^{13}C -NMR spektruma.

A szabad és a protonált 2-metil-tetrahydrofuran egyik fázisban sem volt észlelhető, a kiindulási anyag teljes mennyisége átalakult. GC-MS vizsgálatokkal főtermékként C₄- (53,4%), C₅- (18,9%), C₈- (7,2%) és C₉-alkánok (6,6%) képződését állapítottuk meg. Kis mennyiségben metán, etán, propán, 6-, 7-szénatomos, illetve 9-nél több szénatomot tartalmazó alkánok is keletkeztek. Hasonló eredményre jutottunk Pt(acac)₂ használatakor. Más savak, mint például kénsav vagy trifluor-ecetsav, alkalmatlannak bizonyultak.

2.4. Kitekintés

2.4.1. A levulinsav transzfer hidrogénezése

A levulinsav γ -valerolaktonná történő hidrogénezéséhez, ahogy azt az előző fejezetben is láttuk, viszonylag nagy hidrogén nyomás (5 MPa) szükséges. A hidrogént ma főként földgázból állítják elő, vízgőzzel vagy levegővel reagáltatva, parciális oxidációval. A szénhidrogén készletek apadása, kimerülése a hidrogéntermelés területén is kihívások elé állítja majd az emberiséget, ugyanis ma még nem ismert más olcsó és hatékony eljárás a hidrogén szintézisére. A hidrogéngázzal való hidrogénezés azonban kiváltható a transzfer hidrogénezéssel. Ez utóbbi során a redukálendő szubsztrátot, katalizátor jelenlétében, hidrogéndonorral reagáltatjuk (2.4.1.-1. ábra).

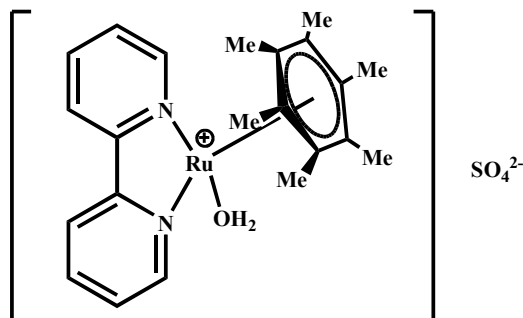


2.4.1.-1. ábra. A transzfer hidrogénezés.

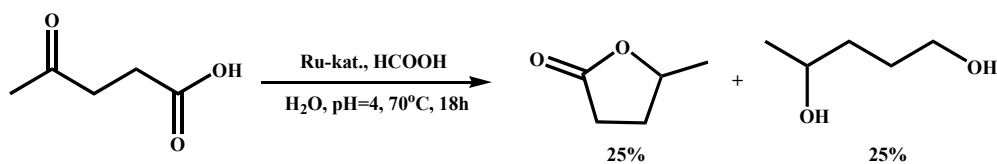
A transzfer hidrogénezéshez használható hidrogéndonorok tárháza igen széles, alkoholok, néhány esetben akár szénhidrogének is alkalmasak lehetnek "hidrogén molekula" addíciójára. Vizes közegben végrehajtott transzfer hidrogénezések igen népszerű hidrogéndonorja a hangyasav illetve annak nátrium- vagy ammónium-sója.⁶⁴ A hangyasav számunkra azért tűnt érdekesnek, mert a szacharóz dehidratálásakor a levulinsavval együtt keletkezik. Így ha a levulinsavat sikerülne hangyasavval redukálni, akkor megvalósítható lenne a γ -valerolakton kizárólag megújuló anyagokból történő szintézise. Ez a fenntarthatóság szempontjából nagyon fontos. Megjegyzendő, hogy a transzfer hidrogénezés technikai szempontból önmagában is előnyösebb a nagynyomású eljárásokhoz képest, hiszen nincs szükség költséges berendezések használatára, elegendő a

reakciót atmoszférikus körülmények között elvégezni.

Először a Watanabe és munkatársai által közölt, vízoldható ruténium-katalizátor prekuzort, a $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}\{\eta^2\text{-(2,2'-bipiridinil)}\}(\text{H}_2\text{O})][\text{SO}_4]\text{-t}^{65}$ használtuk (2.4.1.-2. ábra). 70°C-on, 18 óra alatt, enyhén savas közegben (pH= 4) 25-25%-os hozammal képződött a γ -valerolakton és az 1,4-pentándiol, de észlelhető volt a 2-metil-tetrahidrofuran keletkezése is (~1%) (2.4.1.-3. ábra). A reakció körülmények változtatása, magasabb hőmérséklet, nagyobb hangyasav mennyiség, nem növelte a levulinsav konverzióját.

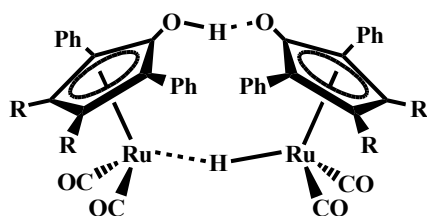


2.4.1.-2. ábra. A $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}\{\eta^2\text{-(2,2'-bipiridinil)}\}(\text{H}_2\text{O})][\text{SO}_4]$ katalizátor prekuzor.

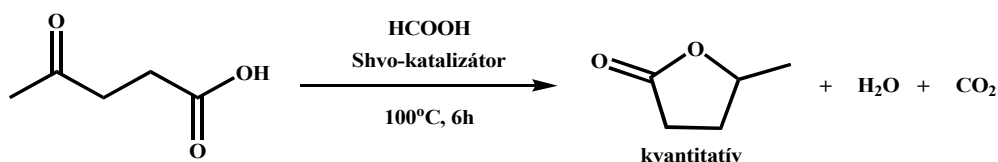


2.4.1.-3. ábra. A levulinsav transzfer hidrogénezése hangyasavval az $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}\{\eta^2\text{-(2,2'-bipiridinil)}\}(\text{H}_2\text{O})][\text{SO}_4]$ jelenlétében.

Shvo és Casey transzfer hidrogénezéssel kapcsolatos munkásságát tanulmányozva, egy másik ruténium-alapú katalizátort is kipróbáltunk.⁶⁶ A $\{[2,5\text{-Ph}_2\text{-3,4-(p-MeO-Ph)}_2(\eta^5\text{-C}_4\text{CO})]_2\text{H}\}\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\gamma\text{-H})$ prekuzorból (2.4.1.-4. ábra) a hidrogénezés körülményei közt keletkező $[2,5\text{-Ph}_2\text{-3,4-(p-MeO-Ph)}_2(\eta^5\text{-C}_4\text{COH})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{H}]$ katalizátor a levulinsavat szelektíven, kvantitatív hozammal redukálta γ -valerolaktonná (2.4.1.-5. ábra).



2.4.1.-4. ábra. A Shvo-katalizátor. (R=aril)



2.4.1-5. ábra. A levulinsav transzfer hidrogénezése hangyasavval Shvo-katalizátor jelenlétében.

2.4.2. A γ -valerolakton mint fenntartható folyadék

Annak érdekében, hogy az emberiség képes legyen magát hosszútávon, legalább a mai szinthez hasonló körülmények közt fenntartani, szükség van olyan ipari eljárásokra, amelyek úgy biztosítják az emberiség igényeit, hogy közben nem károsítják a Földet, nem merítik ki annak tartalékait. A fenntarthatóság szempontjából ezért igen fontos, hogy megújuló nyersanyagforrásokat használjunk fel, úgy hogy közben megóvjuk azok újratermelésének feltételeit. A megújuló nyersanyagokból előállított alapanyagok fizikai, kémiai és élettani tulajdonságai meg kell feleljenek számos szempontnak. Az adott alapanyag olcsó, biztonságos, nagy méretben történő szállítása csak akkor oldható meg globális szinten, ha az egy olyan folyadék, amely szélsőséges körülmények között is megőrzi folyadék halmazállapotát, és lobbanáspontja megfelelően alacsony. Kémiai stabilitása szintén lehetővé kell tegye biztonságos szállítását, azonban rendelkeznie kell elegendő reaktivitással, hogy vegyipari felhasználása gazdaságos legyen. Az adott alapanyag nem lehet a környezetre, az élővilágra nézve veszélyes, toxikus anyag. **Fenntartható folyadéknak** nevezzük azt a megújuló nyersanyagból, nagy mennyiségben és gazdaságosan előállítható folyadék halmazállapotú alapanyagot, amelyet nagy mennyiségben, olcsón és biztonságosan szállíthatunk a Föld bármely pontjára, hogy azt energiahordozóként és / vagy szerves vegyipari alapanyagként felhasználjuk.

Munkánk kezdetekor azt tűztük ki célul, hogy a megújuló szénhidrátoktól eljussunk olyan vegyületekig, amelyek hasonlítanak a szerves vegyipar által kiindulási anyagként használt szénhidrogénekig. Ezzel lehetőséget adva a vegyipar számára, hogy az egyre nehezebben elérhető földgáz és kőolaj helyett, vagy azzal párhuzamosan, szénhidrátokból állítson elő szerves anyagokat. A kísérleteink során előállított oxigéntartalmú vegyületek vizsgálatakor arra jutottunk, hogy a γ -valerolakton sok szempontból kiemelkedő tulajdonságokkal bír.⁶⁷ Olvadáspontja -31°C , forráspontja $207\text{-}208^{\circ}\text{C}$, ami azt jelenti, hogy igen széles hőmérséklet tartományban folyadék halmazállapotú. Emellett gőznyomása

jóval alacsonyabb más, ipari szempontból fontos oxigéntartalmú folyadékhoz, mint például a metil-terc-butil-éterhez vagy az etanolhoz képest (2.4.2.-1. táblázat). Ami még előnyössé teszi a γ -valerolaktont az az, hogy lobbanáspontja is magasabb. Fontos továbbá, hogy a γ -valerolakton kémiaiilag is stabilis anyag, levegővel történő tartós érintkezése során nem képződtek belőle peroxidok.⁶⁸ ¹⁸O-izotópot tartalmazó vízben végzett kísérletek azt mutatták, hogy sav vagy bázis hatására a gyűrű felnyílik, de a nyíltláncú forma csak lúgos közegben stabilis, semleges közegben az ¹⁸O-atom beépülése a lakton-gyűrűbe csak nagyon lassan megy végbe. Ezek alapján elmondható, hogy a γ -valerolakton vizes oldata nem korrozív. Összehasonlítva a metanol, az etanol és a metil-terc-butil-éter toxicitás értékeivel, elmondható az is, hogy a γ -valerolakton kevésbé mérgező anyag.⁶⁷

	Metanol	Etanol	MTBE	GVL	MTHF
M (g/mol)	32,04	46,07	88,15	100,12	86,13
Szén (w%)	37,5	52,2	66,1	60	69,7
Hidrogén (w%)	12,6	13,1	13,7	8	11,6
Oxigén (w%)	49,9	34,7	18,2	32	18,7
Forráspont (°C)	65	78	55	207-208	78
Olvadáspont (°C)	-98	-114	-109	-31	-136
Sűrűség (°C)	0,7910	0,8	0,74	1,05	0,86
Lobbanáspont (°C)	16,1	14	-33	96	-11
LD ₅₀ (mg/kg) ^a	5628	7060	4800	8800	Nincs adat

MTBE: metil-terc-butil-éter

GVL: γ -valerolakton

MTHF: 2-metil-tetrahidrofurán

^a Az LD₅₀ értékek patkányok szájon át történő mérgezésére vonatkoznak

2.4.2.-1. táblázat. A γ -valerolakton és néhány ipari szempontból fontos, oxigéntartalmú szerves folyadék tulajdonságai.

A γ -valerolaktont ezen tulajdonságai alkalmassá teszik arra, hogy nagy tömegben, biztonságosan szállítható folyadék legyen, amit a Föld bármely pontjára el lehet juttatni. A γ -valerolakton vízben jól oldódó, növényekben előforduló vegyület, így a természet számára nem "idegen", ennek a biológia lebontás szempontjából van jelentősége. Ellenpéldaként említhető a kőolaj, amely természetbe kerülésekor hosszú időn át szennyezi

azt. Megjegyzendő, hogy a γ -valerolaktonnak jellegzetes, és kellemesnek mondható illata van, amely esetleges szivárgásakor megkönnyíti észlelését.

A γ -valerolakton felhasználási területe még nem felderített. Eddigi munkánk során csak a hidrogénezéssel történő átalakítását vizsgáltuk, kutatócsoportunk jelenleg más típusú reakciókban történő felhasználását is keresi (2.4.2.-1. ábra). Magas forrás- és lobbanáspontja, alacsony gőznyomása, poláris jellege jó oldószerré teheti. Laboratóriumi motorokban végzett kísérletek azt mutatták, hogy a 95-ös oktánszámú motorbenzin és etanol, illetve a 95-ös oktánszámú motorbenzin és γ -valerolakton 9/1 arányú elegyei hasonló adottságokkal rendelkeznek. Ezek alapján elmondható, hogy a γ -valerolakton alkalmas lehet üzemanyag-adalékként való felhasználásra (2.7.2.-2. táblázat).^{67, 68}

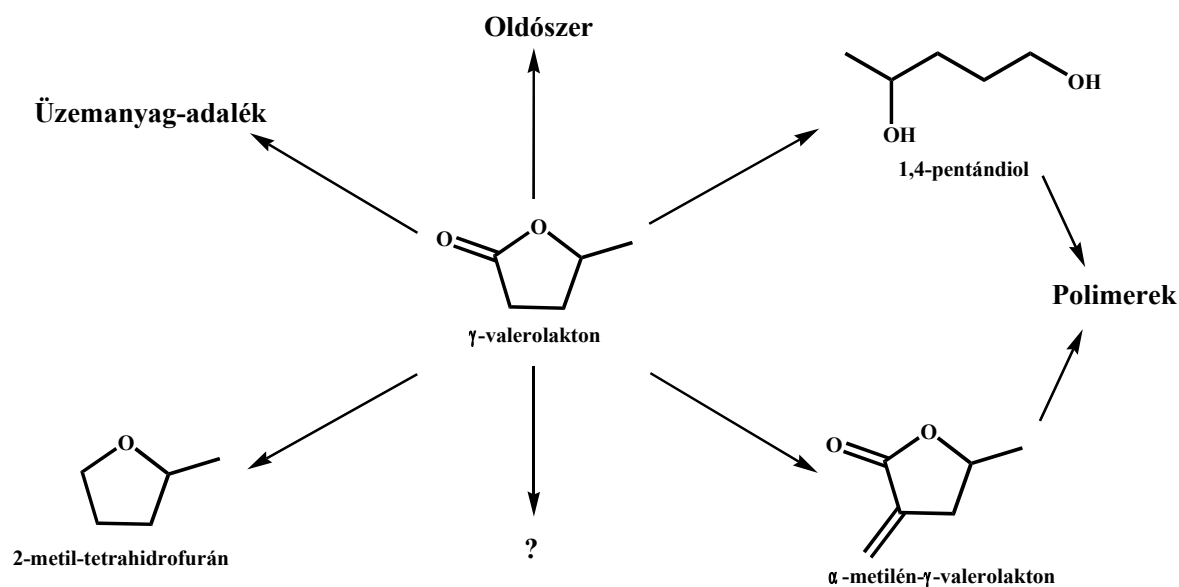
	MSZ EN 228 termékszabvány	AN-95 benzin	90 v/v% AN-95 + 10 v/v% EtOH	90 v/v% AN-95 + 10 v/v% GVL
Sűrűség (15°C, kg/m ³)	720–775	733,5	737,8	765,8
Oxidációs stabilitás (perc)	min. 360	>1350	>1350	>1350
Peroxid-szám (mg/kg)	1,75	1,40	1,72	--
Gőznyomás (DVPE) ^a (kPa)	45–60 (nyár) 60–90 (tél)	54,6	65,1	56,6
Gőznyomás (ASVP) ^b (kPa)		63,0	71,0	62,2
Elpárologtatott mennyiség 70°C-ig (v/v%)	20–48 (nyár) 22–50 (tél)	27,2	47,9	24,1
Elpárologtatott mennyiség 100°C-ig (v/v%)	46–71	52,3	57,3	46,2
Elpárologtatott mennyiség 150°C-ig (v/v%)	min. 75	90,0	90,7	80,0
Végforráspont (°C max.)	210	181,9	181,6	202,2
Desztillációs maradék (v/v%)	max. 2	1,0	1,0	0,9
Fuvatás utáni gyantatartalom (mg/100ml)	1,9	1,6	1,9	--
Tényleges gyantatartalom heptános mosás után (mg/100 ml)	max. 5	0,5	0,8	0,8
Korrózió rézlemezen	1. osztály	1A ^c	1A ^c	1A ^c
Motor oktánszám	min. 85	88,8	89,3	89,2
Kísérleti oktánszám	min. 95	97,2	97,4	97,3

^a DVPE: száraz gőznek megfelelő nyomás (Dry Vapor Pressure Equivalent)

^b ASVP: levegővel telített gőz nyomása (Air Saturated Vapor Pressure)

^c 1A: enyhén homályos

2.4.2.-2. táblázat. Az etanol és a γ -valerolakton üzemanyag-adalékként való összehasonlítása.

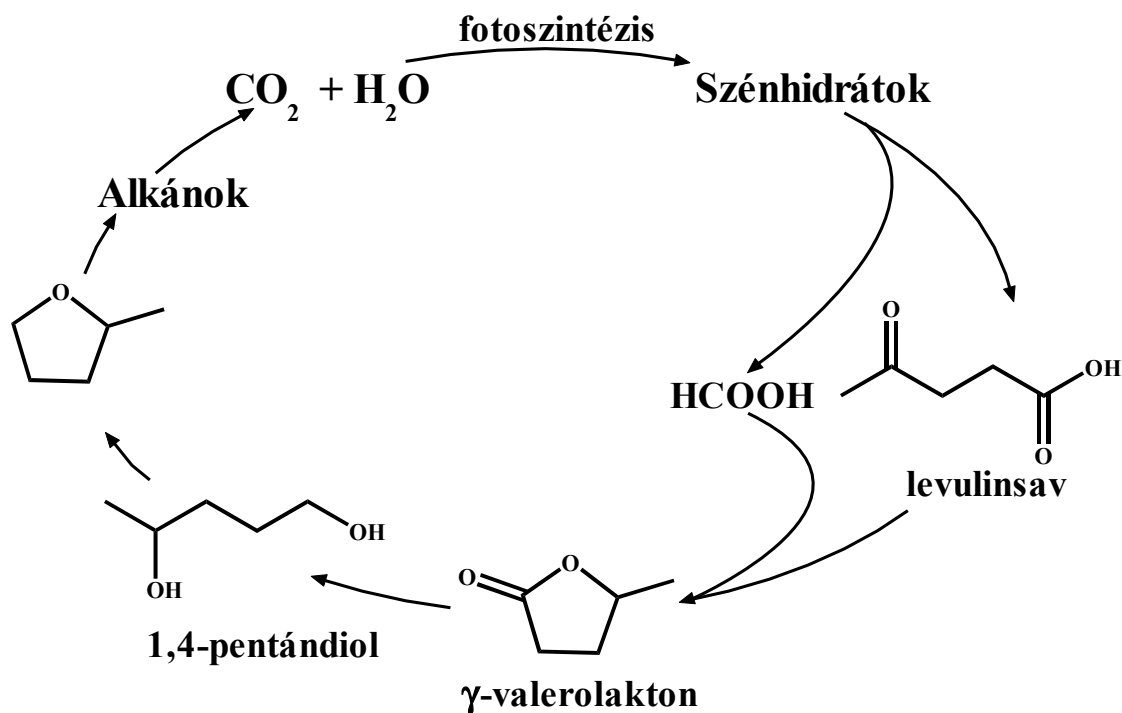


2.4.2.-1. ábra. A γ -valerolaktón néhány lehetséges felhasználása.

2.5. Összefoglalás

A szacharóz dehidratálásával levulinsavat, redukív dehidratálásával γ -valerolaktont, abból további hidrogénezéssel, a reakció körülményektől függően, 1,4-pentándiolt, illetve 2-metil-tetrahidrofuránt sikerült előállítani, amiből pedig alkánok elegyét (2.5.-1. ábra). Ezzel a kísérletsorozattal megmutattuk, hogy van lehetőség a megújuló, a természetben újratermelődő szénhidrátokból kiindulva egyszerű, a vegyipar számára hasznos vegyületek előállítására. A levulinsav széleskörű alkalmazhatósága ismert (lásd 2.1. Fejezetet). Az 1,4-pentándiol megújuló kiindulási anyaga lehet értékes polimereknek, poliétereknek, poliésztereknek, poliuretánoknak. A 2-metil-tetrahidrofurán, a tetrahidrofuránhoz hasonlóan, oldószerként is alkalmazható. Megvizsgálva a szacharózból előállított, oxigéntartalmú, szerves vegyületeket, a levulinsavat, a γ -valerolaktont, az 1,4-pentándiolt és a 2-metil-tetrahidrofuránt, majd összevetve azokat a metanollal, az etanollal, illetve a metil-terc-butil-éterrel arra a megállapításra jutottunk, hogy a γ -valerolaktón kiemelkedően jó tulajdonságokkal rendelkezik. Alacsony olvadás-, magas forrás- és lobbanáspontja lehetővé teszi, hogy nagy mennyiségben is biztonságosan szállítható legyen a Föld bármely részére. Levegőn lassan képez peroxidokat, nem korrozív, toxicitása is viszonylag alacsony. Üzemanyag-adalékként felveszi a versenyt az etanollal, sőt annál némileg biztonságosabb (2.4.-1. és 2.4.-2. táblázat). A γ -valerolaktón nemcsak potenciális

energiahordozó, hanem egy lehetséges öt-szénatomos építőköve szerves vegyületeknek. A γ -valerolakton azonban csak akkor lehet fenntartható folyadék, ha levulinsavból történő előállításához szükséges hidrogént is megújuló forrásokból teremtjük elő. Erre jelent megoldást a levulinsav hangyasavval történő transzfer hidrogénezése. A szacharóz dehidratálásakor ugyanis a levulinsavval együtt hangyasav is keletkezik, ami így megújuló hidrogénforrás.



2.5.-1. ábra. Szerves vegyipari alapanyagok előállítása szénhidrátokból.

Fontos megjegyezni, hogy a bioetanolhoz, vagy a biodízelhez hasonlóan a γ -valerolakton előállításához is termőföldekre van szükség, ami nem történhet az élelmiszertermelés kárára. Ezért ezeket a vegyületeket a mezőgazdaság vagy az élelmiszeripar számára már nem hasznosítható alapanyagokból, mint például cellulózból kell előállítani. Mindamelllett az is kérdéses, hogy az emberiség energiahordozó szükségletének kielégítésére a Föld termőterületei rendelkeznek-e megfelelő kapacitással, a túlzott igénybevétel mennyire meríti ki a termőtalajt, az élővilágot. Feltételezhető, hogy a szénhidrátokból származó energiahordozók nem képesek kiváltani a kőolajat és a földgázt. Az energiatermelés és felhasználás hatékonyságának növelésével, illetve a nukleáris, a geotermikus, a nap-, a szél- és a vízenergia megfelelő módon történő kiaknázása

biztosíthatja az emberiség számára az elegendő mennyiségű energiát. Más a helyzet a szerves vegyületek esetében. A fosszilis eredetű készletek kimerülésével szerves vegyületeket nagy mennyiségben már csak szén-dioxidból vagy szénhidrátokból lehet előállítani. Mai ismereteink nem teszik lehetővé a szén-dioxid szerves anyagokká történő, hatékony átalakítását, erre jelenleg csak a természet képes. Ezért nagyon fontos, hogy új, hatékony eljárásokat dolgozzunk ki a szénhidrátok ipari méretű felhasználására.

2.6. Kísérleti rész

A dehidratációs kísérletekben háztartási szacharózt használtunk. A vegyszereket, a PtCl_2 (Jonhson Matthey adománya), és a $\text{Ru}(\text{acac})_3$ (DSM adománya) kivételével a Sigma-Aldrich Kft-től, az oldószereket a Reanal Finomvegyszergyár Zrt-től vásároltuk. A nitrogén, argon és hidrogén gázpalackokat a Linde Gáz Magyarország Zrt-től rendeltük. A 2,2'-bipirimidint Vlád Gábor állította elő.⁶⁹ A dehidratálást és a redukciót nagynyomású Parr reaktorban vagy nagynyomású NMR csőben hajtottuk végre. A nyomás alá helyezett készülékeket mindig álló fülkében, plexi pajzs mögött helyeztük el. Az ^1H -, ^{13}C - és ^{31}P -NMR méréseket Bruker Avance 250 MHz készüléken végeztük. Az oxigénre vagy vízre érzékeny anyagokkal inert atmoszféra alatt, Schlenk technika segítségével dolgoztunk.

A szacharóz dehidratálása ásványi savakkal:

11,30 g szacharózt (33,0 mmol) feloldottunk 50 mL, 1,8 M-os kénsav- vagy sósav-oldatban. Az oldatot egy nagynyomású Parr reaktorba helyeztük, a reaktor légterét nitrogénnel kiöblítettük, majd az elegyet nyolc órán keresztül 100, illetve 140°C-on kevertettük. A kátrányos, barna színű szuszpenziót leszűrtük, a feketés-barna szilárd anyagot 10 ml desztillált vízzel és háromszor 10 ml etil-acetáttal mosva dörzsmozsárban elporítottuk, szűrtük, és levegőn egy napig száradni hagytuk. A szűrések után visszamaradt vizes és etil-acetátos oldatokat összeöntöttük, ötször 75 ml etil-acetáttal extraháltuk, a szerves fázist magnézium-szulfáton szárítottuk. Az oldószer lepárlásával kapott barna, sűrű folyadékot NMR spektroszkópiás méréssel levulinsav és hangyasav elegyeként azonosítottuk. Hozamok 100°C-on, kénsavas dehidratáció esetén: levulinsav: 3,266 g (42,6 %), hangyasav: 0,304 g (10,0 %). A légszáraz, barna por tömege: 2,012 g. Hozamok 140°C-on, kénsavas dehidratáció esetén: levulinsav: 4,364 g (56,8 %), hangyasav: 0,118 g

(3,9 %). A légszáraz, barna por tömege: 2,324 g. Hozamok 140°C-on, sósavas dehidratáció esetén: levulinsav: 4,078 g (53,1 %), hangyasav: 0,162 g (5,3 %). A légszáraz, barna por tömege: 2,145 g.

A szacharóz dehidratálása Nafion NR-50-nel:

11,30 g szacharózt (33,00 mmol) feloldottunk 50 mL desztillált vízben, és 5,00 g Nafion-NR50-t adtunk hozzá. Az oldatot egy nagynyomású Parr reaktorba helyeztük, a reaktor légterét nitrogénnel kiöblítettük, majd az elegyet 40 órán keresztül 140°C-on kevertettük. A kátrányos, barna színű szuszpenziót leszűrtük, a feketés-barna szilárd anyagot, a Nafion-NR50-nel együtt, 10 ml desztillált vízzel és háromszor 10 ml etil-acetáttal mostuk. A szűrés után visszamaradt frakciókat összegyűjtöttük, ötször 75 ml etil-acetáttal extraháltuk, és a szerves fázist magnézium-szulfáton szárítottuk. Az oldószer lepárlásával kapott barna, sűrű folyadékot NMR spektroszkópiás méréssel levulinsav, 5-hidroximetil-2-furfural és hangyasav elegyeként azonosítottuk. Levulinsav: 1,902 g (24,8 %), 5-hidroximetil-2-furfural: 0,246 g (3,0 %) hangyasav: 0,191 g (6,3 %). A kátrány tömege szárítás után, a Nafion NR50 tömegének levonásával 2,54 g-nak adódott.

A szacharóz dehidratálása H₃PW₁₂O₄₀-nel:

11,34 g szacharózt (33,10 mmol) feloldottunk 50 mL desztillált vízben, és 1,00 g H₃PW₁₂O₄₀-t adtunk hozzá. Az oldatot egy nagynyomású Parr reaktorba helyeztük, a reaktor légterét nitrogénnel kiöblítettük, majd az elegyet 40 órán keresztül 140°C-on kevertettük. A kátrányos, barna színű szuszpenziót leszűrtük, a feketés-barna szilárd anyagot 10 ml desztillált vízzel és háromszor 10 ml etil-acetáttal mostuk. A szűrés után visszamaradt frakciókat összegyűjtöttük, ötször 75 ml etil-acetáttal extraháltuk, és a szerves fázist magnézium-szulfáton szárítottuk. Az oldószer lepárlásával kapott barna, sűrű folyadékot NMR spektroszkópiás méréssel levulinsav, 5-hidroximetil-2-furfural és hangyasav elegyeként azonosítottuk. Levulinsav: 1,899 g (24,7 %), 5-hidroximetil-2-furfural: 0,153 g (1,8 %) hangyasav: 0,152 g (5,0 %), a légszáraz, barna por tömege: 2,63 g.

A levulinsav hidrogénezése γ -valerolaktonná:

a) Nagynyomású reaktorban: 3,8430 g levulinsavat (33,10 mmol), 22 mg Ru(acac)₃ (0,055 mmol) és 0,313 g TTPTS-t (0,55 mmol) feloldottuk 50 ml, 1,8 M-os sósav-oldatban, és az

oldatot egy nagynyomású Parr reaktorba helyeztük. A reaktor légterét nitrogénnel kiöblítettük, majd szobahőmérsékleten, 5 MPa-os nyomással hidrogén gázzal megtöltöttük. A reakcióelegyet 100°C-on négy órán keresztül kevertettük, a reakció végeztével ötször 100 ml etil-acetáttal extraháltuk. A szerves fázist magnézium-szulfáton szárítottuk, az oldószer lepárlásával 3,063 g (92%) γ -valerolaktont kaptunk.

b) Nagynyomású NMR csőben: 574 mg levulinsavat (4,94 mmol), 23 mg RuCl_3 -ot (0,11 mmol) és 121 mg TPPTS-t (213 mmol) feloldottunk 3 ml, 720 μl tömény sósav-oldatot tartalmazó vizes oldatban. A kapott bordó oldatból 1,5 mL-t nagynyomású NMR csőbe fecskendeztünk, az NMR cső légterét hidrogéngázzal háromszor kiöblítettük, majd a reakcióelegyet szobahőmérsékleten 5 MPa hidrogén nyomás alá helyeztük. Az NMR csövet négy órára 100°C-os olajfürdőbe helyeztük. Az oldat színe a négy óra elteltével pirosról világos sárgává változott. ^1H - és ^{13}C -NMR mérések a levulinsav teljes mennyiségének átalakulását mutatták (lásd: 2.6.-5. ábra).

A szacharóz redukív dehidratálása:

11,32 g szacharózt (33,07 mmol) feloldottunk 50 mL, 1,8 M-os kénsav- vagy sósav-oldatban. Az oldatot egy nagynyomású Parr reaktorba helyeztük, a reaktor légterét hidrogénnel kiöblítettük, a reaktort 10 MPa hidrogén nyomás alá helyeztük, és az elegyet nyolc órán keresztül 140°C-on kevertettük. A kátrányos, barna színű oldatot leszűrtük, a feketés-barna szilárd anyagot 10 ml desztillált vízzel és háromszor 10 ml etil-acetáttal mostuk, majd dörzsmozsárban elporítottuk, levegőn egy napig száradni hagytuk. A szűrés után visszamaradt oldatot ötször 75 ml etil-acetáttal extraháltuk, a szerves fázist magnézium-szulfáton szárítottuk. Az oldószer lepárlásával kapott barna, sűrű folyadékot NMR spektroszkópiás méréssel γ -valerolakton, levulinsav és hangyasav elegyeként azonosítottuk. Hozamok kénsavas dehidratáció esetén: γ -valerolakton: 2,714 g (41,0 %), levulinsav: 0,397 g (5,2 %), hangyasav: 0,025 g (0,82 %). A légszáraz, barna por tömege: 2,576 g. Hozamok sósavas dehidratáció esetén: γ -valerolakton: 3,108 g (46,9 %), levulinsav: 0,382 g (5,0 %), hangyasav: 0,027 g (0,88 %). A légszáraz, barna por tömege: 2,458 g.

A γ -valerolakton hidrogénezése 2-metil-tetrahidrofuránná:

1,260 g γ -valerolaktont (12,60 mmol), 12,0 mg $\text{Ru}(\text{acac})_3$ -t (0,030 mmol) és 85,9 mg

ammónium-hexafluoro-foszfátot (0,527 mmol) összekevertünk egy mintatartóban. A kapott piros szuszpenziót egy nagynyomású NMR csőbe pipettáztuk, az NMR cső légterét alaposan kiöblítettük nitrogénnel, majd 202 mg tributil-foszfint (1,00 mmol) fecskendeztünk a reakcióelegyhez. A tributil-foszfín jellegzetes szagú, mérgező folyadék, amely levegőn gyorsan oxidálódik. A nagynyomású NMR csövet, légterének hidrogéngázzal való kiöblítése után, szobahőmérsékleten, 8 MPa nyomáson hidrogénnel megtöltöttük. Az NMR csövet húsz órára 200°C-os olajfürdőbe helyeztük, ezalatt a piros szuszpenzióból halványsárga oldat keletkezett. A húsz óra leteltével az NMR csövet szobahőmérsékleten lehűtöttük, és a reakcióelegyről NMR felvételeket készítettünk. Az NMR csövet újból megtöltöttük hidrogénnel (8 MPa) és további 20 órán keresztül, 200°C-on melegítettük. Az NMR mérést követően a műveletet még egyszer megismételtük. ¹H-NMR alapján a 2-metil-tetrahydrofuran hozama 72%-os volt.

A levulinsav hidrogénezése 2-metil-tetrahydrofuraná:

1,120 g levulinsavat (9,65 mmol), 9,6 mg Ru(acac)₃-t (0,024 mmol) és 68,1 mg ammónium-hexafluoro-foszfátot (0,418 mmol) összekevertünk egy mintatartóban. A piros szuszpenziót egy nagynyomású NMR csőbe pipettáztuk, az NMR cső légterét alaposan kiöblítettük nitrogénnel, majd 174 mg tributil-foszfint (0,86 mmol) fecskendeztünk a reakcióelegyhez. A tributil-foszfín jellegzetes szagú, mérgező folyadék, amely levegőn gyorsan oxidálódik. A nagynyomású NMR csövet, légterének hidrogénnel való kiöblítése után, szobahőmérsékleten, 8 MPa nyomáson hidrogénnel megtöltöttük. Az NMR csövet négy órára 200°C-os olajfürdőbe helyeztük, ezalatt a piros szuszpenzióból halványsárga oldat keletkezett. A négy óra leteltével az NMR csövet szobahőmérsékleten lehűtöttük, és a reakcióelegyről NMR felvételeket készítettünk. Az NMR csövet újból megtöltöttük hidrogénnel (8 MPa) és további hat órán keresztül, 200°C-on melegítettük. Az NMR mérést követően a műveletet még hatszor megismételtük. ¹H-NMR alapján a 2-metil-tetrahydrofuran hozama kvantitatív volt.

A levulinsav hidrogénezése γ-valerolaktonná és 1,4-pentándiolá:

9,6 mg Ru(acac)₃-t (0,024 mmol) feloldottuk 1,160 g levulinsavban (10,00 mmol), a piros oldatot egy nagynyomású NMR csőbe pipettáztuk, az NMR cső légterét alaposan kiöblítettük nitrogénnel, majd 170 mg tributil-foszfint (0,84 mmol) fecskendeztünk a

reakcióelegyhez. A tributil-foszfín jellegzetes szagú, mérgező folyadék, amely levegőn gyorsan oxidálódik. A nagynyomású NMR csövet, légtérének hidrogén gázzal való kiöblítése után, szobahőmérsékleten, 8 MPa nyomáson hidrogénnel megtöltöttük. Az NMR csövet hat órára 200°C-os olajfürdőbe helyeztük, ezalatt az oldat halványsárga lett. A hat óra leteltével az NMR csövet szobahőmérsékleten lehűtöttük, és a reakcióelegyről NMR felvételeket készítettünk. Az NMR csövet újból megtöltöttük hidrogénnel (8 MPa) és további hat órán keresztül, 200°C-on melegítettük. Az NMR mérést követően a műveletet még hétszer megismételtük. NMR mérések alapján a levulinsav teljesen elfogyott, és 37%-ban γ -valerolakton, 63%-ban pedig 1,4-pentándiol keletkezett.

A (η^2 -{2,2'-bipirimidinil})-platina(II)-diklorid komplex szintézise:⁶³

10 ml dimetil-szulfoxidhoz 0,138 g platina(II)-dikloridot (0,52 mmol) adagoltunk. A kapott sárga oldatot egy éjszakán át kevertettük, majd nagy vákuumban szárazra pároltuk. A sárga szilárd port 20 ml diklór-metánban feloldottuk és 0,091 g (0,57 mmol) 2,2'-bipirimidin diklór-metános oldatát csepegtettük, aminek hatására pillanatszerűen kivált egy bordó színű csapadék. A szilárd anyagot leszűrtük, diklór-metánnal mostuk, és vákuumban szárítottuk, tömege: 0,200 g (90%). Elemanalízis (C₈H₆Cl₂N₄Pt): Számított: C 22,65; H 1,43; Cl 16,72; N 13,21. Mért: C 22,49; H 1,71; Cl 16,47; N 13,07.

A 2-metil-tetrahidrofurán hidrogénezése alkánokká:

Egy Schlenk edényben, nitrogén atmoszféra alatt 9,8 mg Pt(bpym)Cl₂-t (0,023 mmol) (vagy 9,0 mg Pt(acac)₂-t) feloldottunk 1,400 g trifluor-metánszulfonsavban (9,30 mmol). A halványsárga oldathoz, nitrogén alatt, jeges vizes hűtés közben, 200 mg 2-metil-tetrahidrofuránt (2,32 mmol) adagoltunk. Az oldatot nitrogén alatt egy nagynyomású NMR csőbe fecskendeztük, és az NMR cső légtérét alaposan kiöblítettük hidrogén gázzal, majd szobahőmérsékleten, 8 MPa nyomáson hidrogénnel megtöltöttük. A reakcióelegyet 15 órán keresztül 150°C-os olajfürdőben melegítettük. Az NMR cső lehűlése közben a halványsárga oldatból egy színtelen folyadék fázis különült el. NMR mérések alapján a kiindulási 2-metil-tetrahidrofurán teljesen átalakult, a GC-MS vizsgálatok pedig alkánok képződését mutatták. C4-alkánok: 53,4%, C5-alkánok: 18,9%, C8-alkánok: 7,2%, C9-alkánok: 6,6%.

3. Szerves anyagok oxidációja cérium(IV)-sókkal ionos folyadékokban

3.1. Ionos folyadékok

A kémiai reakciók jelentős részét oldószerben végezzük, hogy a reagáló részecskék megfelelő gyakorisággal találkozassanak. Az oldószereknek fontos szerepe van a hőtranszportban is, exoterm reakciók esetén segítenek a felszabaduló hőt elvezetni, endoterm esetben pedig a reagáló részecskék szabályozott hőfelvételét biztosítják. Emellett az oldószer polaritása vagy valamilyen funkciós csoportjának jelenléte elősegítheti az átmeneti állapot elérését, így a reakció lejátszódását. Az oldószereknek a termékek kinyerésében, illetve azok tisztításában is nagy szerepük lehet. Egymással nem elegyedő folyadékok alkalmazásával kétfázisú rendszerek hozhatók létre, amelyekkel a feldolgozás jelentős mértékben egyszerűsíthető, a kiindulási anyagok vagy adott esetben a katalizátor könnyebben visszanyerhetők, így a termék gazdaságosabban előállítható. Mindezek mellett az oldószerek használatának számos hátránya is van, amelyek nagyban befolyásolják az eljárás alkalmazhatóságát, hatékonyságát. Kémiai, fizikai szempontok mellett környezetvédelmi, balesetvédelmi és gazdasági paramétereket is figyelembe kell venni. Az oldószer önmagában is pénzbe kerül, de annak használata jelentős járulékos költségnövekedést jelent. A párolgásból adódó veszteségen túl számolni kell a rendszerből kikerülő anyagok környezetre gyakorolt hatásával is. A gőznyomás, a lobbanáspont és a toxicitás mind olyan jellemzők, amelyeknek döntő szerepe kell, hogy legyen egy eljárás megtervezésénél, legyen az laboratóriumi vagy ipari.

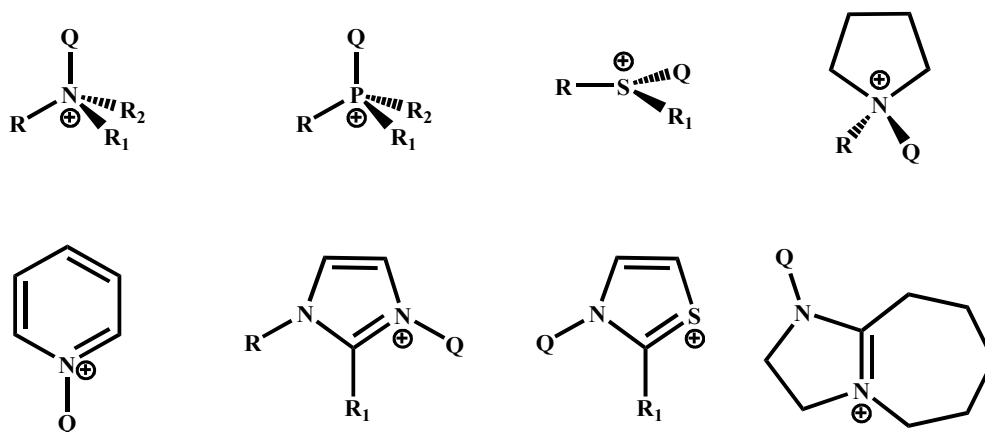
A zöld kémia egyik pontja kimondja, hogy minimalizálni kell a segédanyagok, így például az oldószerek használatát, illetve törekedni kell arra, hogy ezek a segédanyagok "zöldek" legyenek.^{2, 3} Közel 20 éve került a vegyészek figyelmének középpontjába egy olyan vegyületcsalád, amely számos érdekes kémiai és fizikai-kémiai tulajdonsága miatt ígéretes oldószertípusnak tűnt és tűnik. Bár bennük kationokon és anionokon kívül más nincs, többségük szobahőmérsékleten folyadék. Azokat a vegyületeket, amelyek csak kationból és anionból állnak, továbbá olvadáspontjuk 100°C alatt van, **ionos folyadékoknak (Ionic Liquids)** nevezzük.^{70, 71} Fontos hangsúlyozni az ionos folyadékok és a szervesetlen sóoldadékok közti különbséget. Míg az előbbieket 100°C alatti olvadásponttal rendelkeznek, kationjaik, és néhány esetben anionjaik is szerves eredetűek, addig a

sóolvadékok szerves kationjainak és anionjainak halmaza csak magas hőmérsékleten éri el a folyadék állapotot. (3.1. táblázat).

NaCl	801°C	[Me ₄ N]Br	> 300°C (bom.)
NaBr	755°C	[C ₂ mim]Br ⁷²	76,5°C
KCl	776°C	[C ₂ mim][TfO] ⁷²	-9°C

3.1.-1. táblázat. Néhány szervesen só és ionos folyadék olvadáspontja.

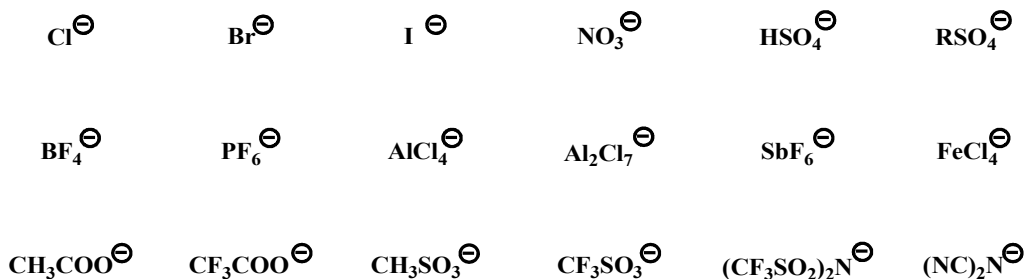
Az a tény, hogy az ionos folyadékok kationjai szerves eredetűek, nagy mértékben megnöveli a lehetséges ionos folyadékok számát. Ehhez természetesen hozzájárul az anionok sokfélesége is. A népszerűbb ammónium-, piridinium-, imidazólium-alapú kationok mellett ismertek a foszfor-, kéntartalmú ónium típusú, illetve bonyolultabb heterociklusokat tartalmazó kationok is (3.1.-1. ábra).



3.1.-1. ábra. Ionos folyadékok néhány gyakrabban előforduló kationjai.

R, R₁, R₂= alkil; Q= H, alkil

Az anionok tárháza is igen széles, kezdve a halogenidektől, a pseudo-halogenideken át egészen az összetettebb fém-halogenátokig, szerves anionokig terjed (3.1.-2. ábra).



3.1.-2. ábra Ionos folyadékok néhány gyakrabban előforduló anionjai.

Az első ionos folyadékként definiálható só, az etil-ammónium-nitrátot Paul Walden állította elő 1914-ben, amely 13-14°C-on olvad meg.⁷³ A huszadik század első feléig csak néhány alkalommal jelentek meg olyan közlemények, amelyekben a mai értelemben vett ionos folyadékokról esik szó.^{74, 75, 76} Az igazi lökést Osteryoung kutatócsoportjának munkássága adta, akik elektrokémiai alkalmazások céljából kerestek olyan elektrolitokat, amelyek szobahőmérséklet közelében folyadék halmazállapotúak. Azonban az általuk alkalmazott 1-alkil-piridínium-kloridból és alumínium-kloridból álló rendszer nem rendelkezett megfelelő elektrokémiai stabilitással.^{77, 78} A problémára az 1,3-dialkil-imidazólium-klorid és alumínium-klorid elegye jelentette a megoldást. Utóbbiak nem csak stabilabbak, hanem szélesebb hőmérséklet tartományban őrzik meg folyadék halmazállapotukat, és emellett viszkozitásuk is alacsonyabb.⁷⁹ Az 1-alkil-piridínium-klorid vagy 1,3-dialkil-imidazólium-klorid és alumínium-klorid reakciójával előállított ionos folyadékok fokozottan érzékenyek a víz jelenlétére, már a levegő nedvességének hatására is könnyen elreagálnak, ami nagymértékben megnehezíti az alkalmazhatóságukat. A vízérzékenység csökkentése érdekében végzett kísérletek vezettek el olyan ionos folyadékok előállításához, amelyek az 1,3-dialkil-imidazólium-kation mellett nitrát-, acetát-, tetrafluor-borát-,⁸⁰ trifluor-metánszulfonát- vagy metánszulfonát-anionokat tartalmaztak.⁸¹ Utóbbi két közlemény jelentősen felgyorsította az új típusú anionokat (bisz(trifluor-metánszulfonil)-imid, trisz(trifluor-metánszulfonil)-metid, bisz(cíán)-amid, alkil-szulfonát,...) tartalmazó ionos folyadékok megjelenését.⁷² Újabb kation családok (foszfónium, szulfónium, pirrolidínium) bevonásának köszönhetően drasztikusan megnőtt az ismert ionos folyadékok száma. Könnyen belátható, hogy a nagyszámú kationok és anionok variációjával akár egy milliónál is több ionos folyadék állítható elő.⁸² Ez azt jelenti, hogy a kation és az anion gondos kiválasztásával megtervezhető az adott reakcióhoz legmegfelelőbb oldószer. Ennek a felismerésnek köszönhetően az angol nyelvű irodalom gyakran illeti az ionos folyadékokat a „*designer solvents*” kifejezéssel.⁸³ A kation és az anion szerkezetének változtatásával hangolható az ionos folyadékok kémiai és fizikai-kémiai tulajdonsága. Ehhez azonban meg kell érteni a szerkezet és tulajdonságok közti összefüggéseket.

Az ionos folyadékok alacsony olvadáspontjukat annak köszönhetik, hogy a kation, de gyakran az anion is nagy méretű, így az egymást vonzó, ellentétes előjelű töltést hordozó funkciók csoportok a térben egymástól távol helyezkednek el, ezzel csökkentve a köztük

lévő elektrosztatikus kölcsönhatás mértékét. A kation vagy az anion szerkezetétől függően töltés delokalizáció is előfordulhat, amely tovább csökkenti a részecskék közti kölcsönhatás nagyságát, és így az ionos folyadék olvadáspontját (3.1.-1. táblázat). A kation vagy az anion szimmetriájának csökkentése, illetve az alkil láncok hosszának növelése tovább nehezíti a kristályrács kialakulását. Gyakran előfordul, hogy az ionos folyadék olvadáspontja alatti hőmérsékleten sem szilárdul meg. Ezen üvegesedési jelenségek megnehezítik az olvadáspont meghatározását. Az ionok méretének további növelésével a Van der Waals kölcsönhatás mértéke is jelentőssé válik, ami az olvadáspont növekedését eredményezi (3.1.-2. táblázat). A kation és az anion között hidrogénkötés kialakulására is van lehetőség. Ez különösen az 1,3-dialkil-imidazólium-kationokat tartalmazó ionos folyadékok esetében figyelhető meg, ahol az imidazólium-gyűrű 4-es, 5-ös, de leginkább 2-es szénatomja hidrogéndonorként viselkedhet hidrogénakceptor anionokkal (Cl⁻, Br⁻, acetát) szemben.

[C ₁ mim]Br ⁸⁴	[C ₂ mim]Br ⁷²	[C ₄ mim]Br ⁸⁵	[C ₆ mim]Br ⁸⁵	[C ₈ mim]Br ⁸⁵	[C ₁₀ mim]Br ⁸⁵
104-106°C	76,5°C	79°C	-55°C	-62°C	10,5°C

3.1.-2. táblázat. A láncosság és a szimmetria hatása az olvadáspontra.

Általánosságban elmondható, hogy azok az ionos folyadékok, amelyeknek anionjai gyenge bázisok nem vagy csak kismértékben oldódnak vízben. A bázisos anionokat tartalmazó ionos folyadékok hidrofilek, de az alkil lánc növelésével vízzoldhatóságuk csökkenthető. Fontos megjegyezni, hogy még a hidrofób ionos folyadékok is, lévén sószerű vegyületek, higroszkóposak. Levegőn való alkalmazásukkor ezt mindig figyelembe kell venni. Az ionos folyadékok jól elegyednek nagy dielektromos állandójú szerves oldószerekkel. Kis szénatomszámú alkoholok, aceton, acetonitril, diklór-metán, dimetil-szulfoxid általában jó oldószerei ezen vegyületeknek. Azonban alifás és aromás szénhidrogénnel nem elegyednek. Éter és észter típusú oldószerek képezik a határesetet. Az ionos folyadékok nagy sűrűségüknek köszönhetően könnyen elválhatnak nem elegyedő folyadékoktól. Az extrakciót azonban gyakran megnehezíti az ionos folyadékok relatíve nagy viszkozitása. A kation és az anion méretén túl a részecskék közti Van der Waals kölcsönhatásnak és a hidrogénkötésnek is döntő szerepe van az adott ionos folyadék viszkozitására. Az ionos folyadékok kutatásának eleinte az elektrokémia volt a hajtóereje. A U.S. Air Force Academy kutatói olyan galváncellák előállítására törekedtek, amelyek már

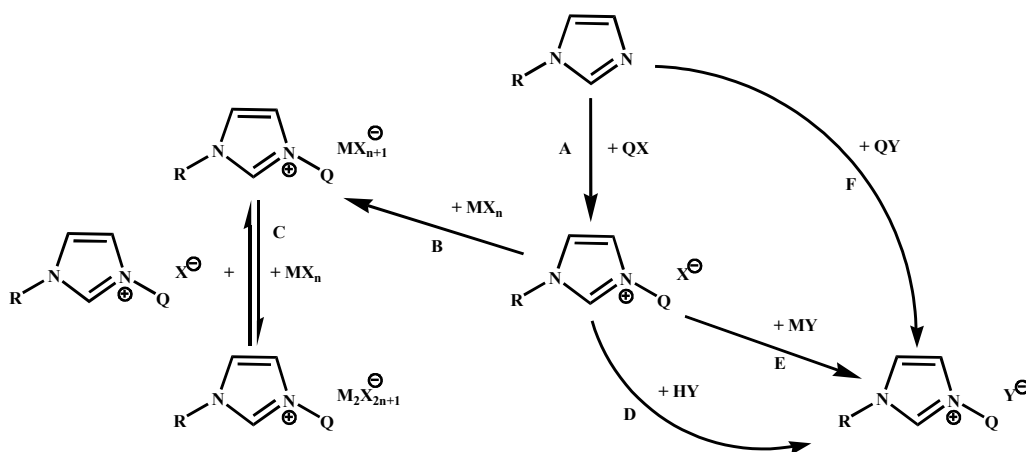
szobahőmérséklet közelében is képesek voltak működésbe lépni.⁸⁶ Elektrokémiai stabilitásuk annak köszönhető, hogy a kation nehezen redukálódik a katódon, az anion pedig nehezen oxidálódik az anódon. Kivételt képeznek a fém-halogenátok (pl. Al_2Cl_7^-), amelyek redukcióra hajlamosak, lehetőséget adva fémek, például a heptakloro-dialuminát esetén alumínium leválasztásra.⁷⁹ Vezetőképességük, bár csak ionokból állnak, nem haladja meg az erős elektrolitok tömény vizes oldatának vezetőképességét. Ennek oka az ionos folyadékok viszkozitására vezethető vissza. Elektrokémiai stabilitásuk azonban nagyobb a vizes rendszerekénél. Lítium-elemekben használatos szerves oldószer – szervesetlen lítium só elegyknél ellenben jobb elektromos vezetők. Az ionos folyadékok egyik legfontosabb tulajdonsága, hogy gőznyomásuk igen alacsony. Ennek köszönhetően nem kell számolni a párolgásból adódó veszteséggel, tűzveszéllyel, és a légkörre is kevésbé ártalmasak. Az alacsony olvadáspont mellé nagy termikus stabilitás párosul, ami lehetővé teszi, hogy az ionos folyadékok igen széles hőmérséklet tartományban megőrizzék folyadék halmazállapotukat, magas hőmérsékleten forrás nélkül elbomlanak (3.1.-3. táblázat).

$[\text{C}_2\text{mim}][\text{TfO}]$	$[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$	$[\text{C}_2\text{mim}][\text{CF}_3\text{COO}]$
400°C	400°C	150°C

3.1.-3. táblázat. Néhány ionos folyadék bomlási hőmérséklete.

Ionos folyadékok, ahogy az 1,3-dialkil-imidazólium-típusúak is, legegyszerűbben valamilyen szerves bázis és sav reakciójában állíthatók elő (3.1.-3. ábra, A). Ezek az ionos folyadékok azonban nem rendelkeznek a legjobb kémiai és fizikai-kémiai tulajdonságokkal. Labilis hidrogént tartalmaznak, ezért kémiaailag reaktívabbak, termikus és elektrokémiai stabilitásuk is elmarad a legtöbb ionos folyadékétól. Szerves bázisok alkil-halogenidekkel lejátszódó nukleofil szubsztitúciós reakciójában képződő szerves sók tekinthetők az ionos folyadékok alaptípusának (3.1.-3. ábra, A). Az alkil-halogenid leggyakrabban valamilyen alifás klorid- vagy bromid-származék. Jodo-alkánok bomlékonyságuknak és magasabb árúknak köszönhetően ritkábban alkalmazott alkilezőszerek, míg az alkil-fluoridok nem alkalmasak a szubsztitúciós reakció kiváltására. A szerves halogenid-sók többféleképpen továbbalakíthatók. Lewis-sav karakterű fém-halogeniddel (pl: AlCl_3 , FeCl_3 , CuCl_2) reagáltatva olyan ionos folyadék jön létre, amely a halogenid és a Lewis-sav anyagmennyiségeinek arányától függően különböző fém-

halogenátok egyensúlyi elegyét tartalmazza (3.1.-3. ábra, B és C). A halogenid lecserélhető egy olyan anionra, amelynek konjugált savpárja erősebb sav a kiindulási anion konjugált savpárjánál (3.1.-3. ábra, D). 1-butil-3-metil-imidazólium-klorid ($[C_1C_4Im]Cl$) diklór-metános oldatához trifluor-metánszulfonsavat (TfOH) csepegtetve hidrogén-klorid gáz fejlődése mellett 1-butil-3-metil-imidazólium-trifluor-metánszulfonát ($[C_1C_4Im]TfO$) keletkezik. Anioncsere alkálifém-sókkal is végrehajtható, de csak abban az esetben, ha a képződő alkálifém-só nem elegyedik a termék ionos folyadék fázisában (3.1.-3. ábra, E). Ha $[C_1C_4Im]Cl$ vizes oldatához lítium-bisz(trifluor-metánszulfonil)-imidet ($LiNTf_2$) adunk, akkor a termék, a $[C_1C_4Im]NTf_2$, viszkózus folyadékként elkülönül. Az egyensúlyi anioncsere reakciót a fázisszétválás hajtja a termékképződés irányába. Klorid-, bromid- és jodid-anionok könnyen szubsztituálhatók jól disszociáló ezüst-sók anionjaival. A módszer bár hatékony, az ezüst-sók magas ára miatt, széleskörű alkalmazást nem nyert. Halogenid cserés reakciók egyik nagy hátránya, hogy a termék ionos folyadék gyakran tartalmaz halogenid-nyomokat. Ezek mennyisége ioncserélők vagy egyszerűen reagensfelesleg alkalmazásával csökkenthető. A legjobb, ha erős savak alkil-észtereit reagáltatjuk a szerves bázissal (3.1.-3. ábra, F). Például a fent említett $[C_1C_4Im]TfO$ előállítható N-butil-imidazol és metil-trifluor-metánszulfonát (TfOMe) reakciójával is. Ennek nem csak az az előnye, hogy nem kell számolni a klorid-szennyezéssel, de a TfOMe erélyesebb alkilezőszer, mint a butil-klorid, így a reakció gyorsabban és alacsonyabb hőmérsékleten megy végbe, ráadásul egy lépésben.



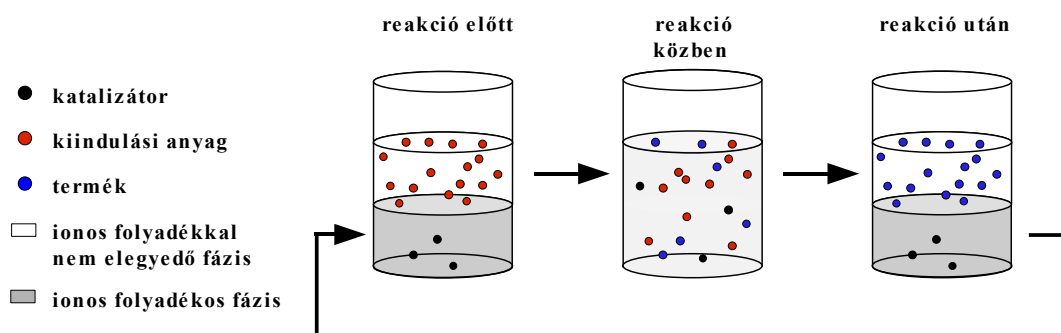
A: protonálás / alkilezés, QX: hidrogén- / alkil-halogenid. B: reakció Lewis-savval; MX_n Lewis-sav. C: reakció Lewis-sav felesleggel. D: halogéncsere, HY HX-nél erősebb Brönsted-sav. E: halogéncsere, MY olyan só, amelyből képződő MX só a terméktől eltérő fázisba kerül. F: alkilezés, QY: erős sav alkil-észtere.

3.1.-3. ábra Különböző 1,3-dialkil-imidazólium ionos folyadékok előállítása.

Az ionos folyadékok viszonylag egyszerű reakciókkal állíthatók elő, azonban szintézisük során néhány probléma merülhet fel. Az egyik legnagyobb gond az alkilezési lépés során jelentkezhet. Kevésbé reaktív alkilezőszerek esetén erélyesebb körülményekre van szükség, amelyek mellékreakciók lejárásának is teret adnak, ezért a nyers termék gyakran sárga, de akár sötétbarna is lehet. Bár a szint adó melléktermékek a legtöbb esetben nem detektálhatók, mégis zavaróak lehetnek, például UV/VIS spektroszkópiai mérések során. Színtelen vagy közel színtelen ionos folyadékok előállítására számos módszer ismeretes. A csontszenezés, az átkristályosítás vagy az alumínán való szűrés nem mindig ad kielégítő eredményt. Azonban általánosságban elmondható, hogy ha a kiindulási anyagokat alaposan tisztítjuk, szárítjuk, és a reakciót enyhe körülmények között végezzük, nagyobb valószínűséggel kaphatunk jó minőségű ionos folyadékot. Az 1,3-dialkilimidazólium ionos folyadékok előállíthatók glioxál, primer amin és formaldehid kondenzációjával is. A módszer, amelyet királis karbén ligandumok előállítására fejlesztettek ki, különösen alkalmas királis alkil csoportokat tartalmazó imidazólium ionos folyadékok előállítására is.⁸⁷

Az ionos folyadékokban rejlő lehetőségeket jól mutatja az a sok kémiai reakció, amit az elmúlt húsz évben bennük vagy segítségükkel elvégeztek. Számos, ionos folyadékban lejátszódó katalitikus és nem katalitikus reakciót közöltek már az irodalomban, amelyek során gyakran tapasztalták, hogy a reakciók gyorsabban vagy enyhébb körülmények között játszódtak le, mint a hagyományos szerves oldószerekben. Ezt az oldószer ionos karakterével magyarázzák, mondván megkönnyítik a töltésszétválással járó lépést, illetve a töltéssel rendelkező átmeneti állapot elérését. Az ionos folyadékok katalitikus reakciókban való alkalmazása lehetőséget ad folyadék-folyadék kétfázisú rendszerek megalkotására. A folyadék-folyadék kétfázisú rendszerek előnye abban rejlik, hogy ötvözik a homogén és heterogén katalitikus eljárások előnyeit. Bár a szubsztrát aktiválása és átalakítása homogén körülmények között játszódik le, ezzel lehetőséget adva a nagyobb szelektivitás elérésére, a katalizátor a reakció végeztével, a heterogén rendszerekre jellemző hatékonysággal, a terméktől elkülöníthető és újra felhasználható. A megfelelő kation és anion kiválasztásával az ionos folyadékos fázis tulajdonsága úgy hangolható, hogy a termék fázistól, legyen az vizes vagy szerves, jól elváljon. Ideális esetben a katalizátor a reakció folyamán az ionos folyadékos fázisban maradva reagál a szubsztráttal, az abból képződő termék pedig alacsony oldhatóságánál fogva távozik az ionos folyadékból (3.1.-4. ábra). Ezáltal a

katalizátor egy olyan folyadék fázisban tartható, amelynek alacsony a gőznyomása, ennek köszönhetően nem kell számolni a párolgásból adódó veszteséggel és balesetveszéllyel.

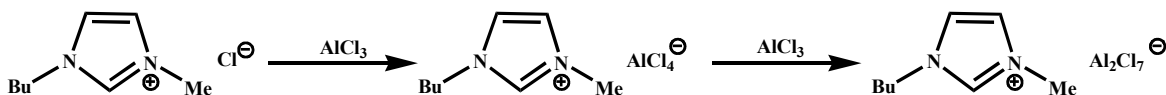


3.1.-4. ábra Folyadék-folyadék kétfázisú katalitikus folyamat sematikus ábrája.

További előny, hogy az ionos folyadékok általában jól oldják az átmenetifém-komplexeket, ezek közül is főleg a töltéssel rendelkezőket. A katalizátor oldhatósága növelhető ha a ligandumokat, vagy azok egyikét ionos szerkezetű funkciós csoporttal bővítjük. Fontos megjegyezni, hogy poláris jellegűknél fogva, a nem koordináló ionokat tartalmazó ionos folyadékok is jól oldanak katalizátorokat. Ennek az a jelentősége, hogy a szubsztrátnak nem kell versengenie az oldószerrel a katalizátor koordinatív telítetlen helyéért, így ugyanaz a katalizátor nagyobb aktivitást mutat ionos folyadékban, mint egy poláros oldószerben, ahol a polaritást adó funkciós csoport koordinál a fémhez, így csökkentve annak aktivitását. A SHOP (Shell Higher Olefin Process) eljárásban alkalmazott nikkel-komplex képes az etilén oligomerizációját katalizálni, ám a propilén vagy a butén dimerizációjához aktívabb nikkel-tartalmú vegyületre van szükség, amely azonban a SHOP eljárásban oldószerként alkalmazott 1,4-butándiolban, az oldószer koordinációja miatt, dezaktiválódik. Az Institut Français du Pétrole (IFP) által kidolgozott *Dimersol* eljárás során propilén vagy butén dimerizációjával értékes oktánszám növelő adalékanyagokat állítanak elő. A reakció végeztével a nikkel- és alumínium-tartalmú katalizátort lúgos hidrolízissel elbontják. A katalizátor újrahasznosításának érdekében az IFP később, *Difasol* néven, kifejlesztett egy olyan eljárást, amelyben a nikkel vegyületet ionos folyadékban oldva reagáltatta az olefínnel.^{88, 89} Szerves poláros oldószerekben a katalizátor elvesztette volna reakciókészségét, azonban az alumínium(III)-kloridot és dietil-alumínium-kloridot tartalmazó 1-butil-3-metil-imidazólium-kloridban a katalizátor aktívnak bizonyult, és lehetőség nyílt a többszöri újrahasznosítására is.^{88, 90} Mindemellett a *Difasol* eljárás nagyobb szelektivitást mutatott, mint a *Dimersol*, ugyanis a képződő dimer oldhatósága

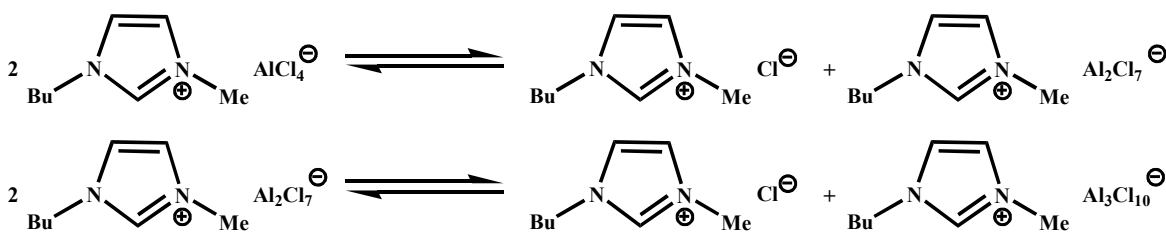
jóval kisebb, mint a monomer olefiné az ionos fázisban, így a dimer további reakciójának is kisebb az esélye. Az ionos folyadékok ipari alkalmazásának problematikájára a *Difasol* eljárás szintén jó példa. Az 1-butil-3-metil-imidazólium-klorid használatával egy jobban, szelektívebben működő rendszert alkottak meg a kutatók, amelynek során ráadásul a katalizátor újrahasznosítása is megoldott, tehát egy környezetkímélőbb, gazdaságosabb, zöldebb utat sikerült kidolgozni, a módszer mégsem nyert ipari alkalmazást. Ennek oka az, hogy az ipar nehezen áll át egy már bevált technikáról, hiszen egy teljesen új üzem felépítése, egy teljesen új technológia bevezetése óriási költségekkel jár, nem beszélve arról, hogy a már meglévő rendszer hasznosítását is meg kellene oldania a gyártónak. Egy olyan nagy volumenű rendszernél, mint a *Dimersol*, ahol évi közel 4 millió tonna dimert állítanak elő,⁹¹ csak az új oldószer, az 1-butil-3-metil-imidazólium-klorid bevezetése is nagy költséget jelent, még akkor is, ha ez az oldószer többször hasznosítható.

Alumínium(III)-kloridot tartalmazó 1,3-dialkil-imidazólium-klorid ionos folyadékok igen népszerű oldószerai Friedel-Crafts alkilezési és acilezési reakcióknak is.^{92, 93} Hasonló típusú ionos folyadékokat valamilyen Lewis-sav karakterű fém-halogenid és Lewis-bázisos szerves halogenid só elegyítésével lehet előállítani. Az exoterm folyamat során a fém-halogenidből először halogeno-metallát anion keletkezik, amely Lewis-sav felesleg esetén további fém-halogeniddal reagálva halogén-hidas kétmagvú komplex aniont hoz létre (3.1.-5. ábra).



3.1.-5. ábra. Alumínium-klorid reakciója 1-butil-3-metil-imidazólium-kloriddal.

Az hogy milyen arányban adjuk a fém-halogenidet a szerves halogenid-sóhoz, döntően befolyásolja a keletkező rendszer kémiai tulajdonságait (3.1.-6. ábra.). Fém-halogenid felesleg esetén a kapott folyadék Lewis-savként viselkedik, és képes katalizálni aromás szénhidrogének alkilezését, acilezését.



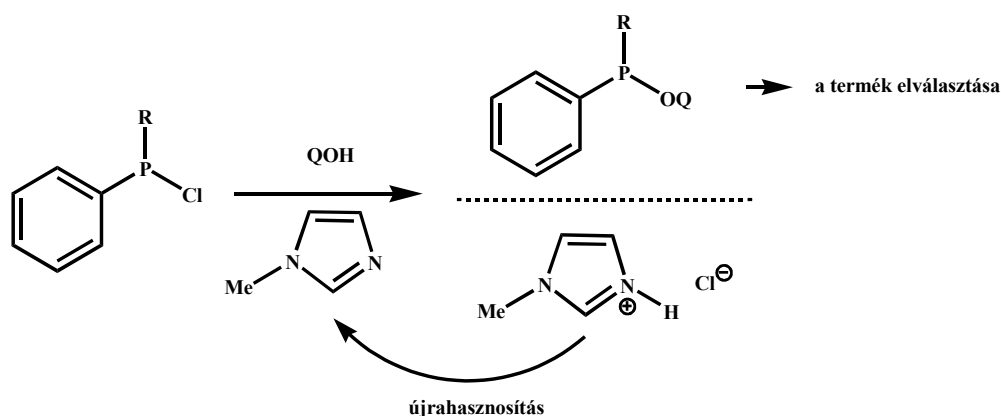
3.1.-6. ábra. Egyensúlyi reakciók az alumínium-kloridot tartalmazó 1-butil-3-metil-imidazólium-kloridban.

A kisebb fém-halogenid tartalmú ionos folyadékok kisebb aktivitással rendelkeznek, amikor a fém-halogenid anyagmennyisége megegyezik a szerves halogenid-sóéval, vagy annál kisebb, nem mutatható ki termék képződése. Mind az alkilezés, mind az acilezés sikeresnek bizonyult ionos folyadékokban, azonban egyik esetben sem értek el jelentős eredményeket a hagyományos oldószerekben végzett reakciókhoz képest. Bár a Friedel-Crafts alkilezésnél a katalizátort újra lehetett hasznosítani, a túlalkileződés probléma maradt. A Friedel-Crafts acilezésnél a terméknek a katalizátorhoz való koordinációja továbbra is megnehezíti a reakció feldolgozását, és szükségessé teszi nagy mennyiségű fém-halogenid alkalmazását. Itt érdemes megjegyezni, hogy *in situ* infravörös és NMR spektroszkópiás mérésekkel sikerült kimutatni, hogy az ionos folyadék használata nem változtatja meg az acilezés mechanizmusát, a reakció ugyanúgy játszódik le ionos folyadékban, mint szerves oldószerben.⁹⁴ Gyengébb Lewis-savakkal, nem-koordináló ionos folyadékokban ugyan sikerült csökkenteni a Friedel-Crafts acilezéshez szükséges katalizátor mennyiségét, azonban ezek a rendszerek csak aktivált aromás vegyületek esetén működtek.⁹⁵ Alumínium(III)-, vagy réz(II)-halogenideket tartalmazó, erősen Lewis-savas ionos folyadékok alkalmasnak bizonyultak arra, hogy alkánok izomerizációját, krakkolását viszonylag jó hozammal katalizálják. Ráadásul ezeket az eredményeket a ma használatos eljárásokkal szemben, 300-1000°C helyett már 90°C-on is elérték.⁹⁶

Szerves vegyületek hidrogénezésének ipari szempontból szintén nagy jelentősége van. Ionos folyadékok hidrogénezési reakcióban történő alkalmazására számos példa található az irodalomban. Többek között ciklohexadiént sikerült 1-butil-3-metil-imidazólium-hexafluoro-antimonátban, ciklohexénné alakítani, 94%-os hozammal.⁹⁷ A nagy szelektivitás azzal magyarázható, hogy a dién redukciójával keletkező olefin oldhatósága az ionos folyadékban annyira alacsony, hogy az hamarabb távozik a katalizátor fázisból, mint hogy alkánná alakulna. Enantioszelektív hidrogénezések is jó eredménnyel hajthatók végre ionos folyadékokban. Ennek azért van különösen nagy jelentősége, mert az ilyen típusú reakciókhoz szükséges optikailag tiszta katalizátorok ára magas, azok újrahasznosításával pedig nagy mértékben lehet csökkenteni az adott eljárás költségét.⁹⁸

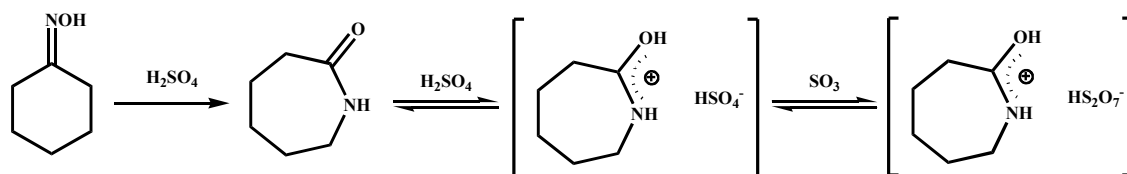
Az ionos folyadékok szén-szén keresztkapcsolási reakciókban is jó oldószernek bizonyultak. Heck-reakciók esetén azt tapasztalták, hogy a prekursor palládium-só bázis jelenlétében reagált az ionos folyadékkal, amelynek során képződő palládium-karbén-komplex nagyobb aktivitást mutatott amellet, hogy nem észlelték fém palládium

(Badische Anilin- und Soda Fabrik) vezette be ionos folyadék használatát. A *Basil* (Biphasic Acid Scavenging utilising Ionic Liquids) nevű eljárással alkil-fenil-foszforkloridból és alkoholból alkil-alkiloxi-fenil-foszfánt állítanak elő (3.1.-7. ábra). Korábban trietil-aminnal kötötték meg a kilépő hidrogén-kloridot, azonban a keletkező trietil-ammónium-klorid elválasztása nehézkes volt, és ez jelentősen csökkentette a hozamot. A *Basil* folyamatban bázisként N-metil-imidazolt használnak, ekkor N-metil-imidazólium-klorid keletkezik, amely a reakció hőmérsékletén folyadékként elkülönül a terméktől, megkönnyítve annak kinyerését, az N-metil-imidazol pedig visszanyerhető az ionos folyadék elbontásával.



3.1.-7. ábra. A Basil-eljárás.

Megjegyzendő, hogy a DSM az ϵ -kaprolaktám előállítását szintén ionos folyadékokban végzi. A ciklohexanon-oxim Beckmann-átrendeződését óleummal katalizálják, a folyamat során keletkező ϵ -kaprolaktám az erősen savas közegben protonálódik, és egy viszkózus folyadék, az ϵ -kaprolaktámium-hidrogén-szulfát keletkezik, ami a kén-trioxidot kémiaiag is megköti. Az átrendeződési reakció tulajdonképpen a két ionos folyadék elegyében játszódik le (3.1.-8. ábra).¹¹¹



3.1.-8. ábra. Az ϵ -kaprolaktámium-hidrogén-szulfát képződése és szerepe.

Az ionos folyadékok alkalmazhatósága túlmutat a szerves kémia területén. Meg kell említeni a szervesetlen kémiai, és főként az elektrokémiai kutatásokat is. Elektrokémiai

stabilitásuk sok fém, fémötvözet leválasztását teszi lehetővé, amelynek a korrózióvédelemben, a katalízisben, a nanotechnológiában és a félvezetők gyártásában van nagy jelentősége. Az ionos folyadékban leválasztott fém vagy ötvözet felülete gyakran jobb minőségű a vizes vagy szerves oldatokból előállítottaknak. A palládium-sók vizes oldatban történő redukciója során mellékreakcióban hidrogén fejlődik, amely jól oldódik a kivált fémbe, jelentősen megváltoztatva a leválasztott réteg tulajdonságait. A szerves oldatokban az elektrolízist csak magas hőmérsékleten, az adott só, sóelegy olvadáspontja felett lehet végrehajtani, ezzel szemben ionos folyadékokban akár szobahőmérsékleten is lejátszódhat az elektrokémiai folyamat. Jó példa erre, hogy míg az iparban 1000°C környékén történik meg az alumínium leválasztása olvadt sókeverékből, addig alumínium-kloridot tartalmazó ionos folyadékban már 125°C-on is végbemegy a redukció.⁷⁶

Nagyon sokáig élt az a feltételezés, hogy az ionos folyadékok alacsony gőznyomásuknak köszönhetően kevésbé károsak környezetre, mint a hagyományos oldószerek, és ezért zöld, környezetbarát megoldást jelent alkalmazásuk. A párolgás azonban csak egy módja az oldószerek környezetbe jutásának. Számolni kell azzal is, hogy egy ionos folyadékot alkalmazó eljárás során szivárgások lépnek fel, balesetek történnek. Ezért szükség van az ionos folyadékok toxicitásának, biológiai úton történő lebonthatóságának ismeretére. Ilyen irányú kutatások csak az elmúlt néhány évben kezdődtek meg.¹¹² Bár a rendelkezésre álló adatok kis száma és az ionos folyadékok sokfélesége miatt nehéz általános megállapításokat tenni, annyi elmondható, hogy az ionos folyadékok legalább annyira toxikusak, mint a szerves oldószerek.¹¹³ Az is jól látszik, hogy minél nagyobb egy adott kation vagy anion lipofilitása, annál nagyobb az ionos folyadék élőszervezeteket károsító hatása.¹¹⁴ A kationok közül az ammónium-típusúak kevésbé toxikusak, mint az imidazólium-kationt tartalmazóak.¹¹⁵ Az anionok közül pedig az SbF_6^- , a BF_4^- és a PF_6^- -anionok a legmérgezőbbek, mert belőlük víz jelenlétében fluorid-anion szabadul fel.¹¹⁶ Ezek az eredmények is jól mutatják, hogy nem minden ionos folyadék zöld, ezért nagyon fontos, hogy további kísérletekkel ki lehessen szűrni, melyek azok a kationok illetve anionok, amelyek valóban alkalmas alkotóelemei lehetnek egy széles körben használt ionos folyadéknak.

Összefoglalva elmondhatjuk, hogy az ionos folyadékok néhány kedvező tulajdonsága és sokfélesége érdekes alkalmazási lehetőségeket rejt. Annak eldöntésére, hogy egy adott

folyamatot érdemes-e ionos folyadékokban vagy azok segítségével elvégezni, számos tényezőt kell figyelembe venni. A kémiai, mérnöki paraméterek mellett nem szabad megfeledkezni környezetvédelmi illetve gazdasági szempontokról sem. Általánosságban elmondható, hogy az ionos folyadékok mellett szól alacsony gőznyomásuk, stabilitásuk és az, hogy megoldható az újrahasznosításuk. Viszont ezzel egyidejűleg számolni kell a nagy befektetési költséggel, és az aránylag nagy viszkozitással.

3.2. Oxidáció cérium(IV)-sókkal

A cérium f-mezőbeli elem, és a lantanidák közé soroljuk. A természetben más lantanidákkal együtt, ásványokban fordul elő, +3-as és +4-es oxidációs állapotban. A cérium(IV)-sók erős, egy elektronos oxidálószer^{*}, ennek köszönhetően szerves kémiai, analitikai alkalmazásaikon túl a szerves kémia területén is fontos szerepet kaptak.^{117, 118} Az oxidációs reakció során a cérium +4-es oxidációs állapotból egy elektron felvételével a stabilis +3-as oxidációs állapotba jut, további oxidációs szám csökkenés csak erősebb körülmények közt lehetséges. Ez azt jelenti, hogy a cérium(IV)-só mennyiségével jól szabályozható a szerves molekulából leszakítható elektronok száma, így nagy mértékben növelhető a reakció szelektivitása. A cérium(IV)-sók sokféle vegyület oxidációjára képesek, és maga az oxidáció is többféleképpen mehet végbe. Benzil-alkohol és ciklopropil-metanol származékokból hidrogén elvonással a megfelelő aldehid állítható elő jó hozammal.¹¹⁹ Szekunder alkoholok esetén is megtörténhet a hidrogénelvonás, ekkor keton képződik, de a körülményektől függően akár szén-szén kötés hasadására is sor kerülhet. A cérium(IV)-sók az aktívabb hidrogén-szén kötések is képesek homolitikusan hasítani. A C-C és H-C kötések homolitikus bontásával keletkező gyökök pedig reaktív intermedierek, így a megfelelő reakció körülmények kiválasztásával a cérium(IV)-vegyületek jól hasznosíthatók szén-szén kötések kialakítására.¹²⁰ 1,2- illetve 1,4-dihidroxibenzol származékok és olyan aromás vegyületek, amelyek ilyen pozícióban tartalmazzak két hidroxil csoportot, könnyen oxidálhatók cérium-sókkal kinon típusú molekulákká. Alkil-aril vegyületek oxigénatom beépülésével ketonná alakulnak át, míg gyűrűs ketonokból Baeyer-Villiger oxidációval laktonok keletkezhetnek. A cérium-só anionja is befolyásolhatja a reakció kimenetelét. Cérium-ammónium-nitrát (CAN) esetén számolni kell az aromás gyűrű nitrálásával, továbbá alkoholok esetén nitrát-észterek képződésével

* $E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,61 \text{ V}$, 1 M-os salétromsav-oldatban

is. A feszült gyűrűt tartalmazó alkánok szintén képesek reagálni cérium-ammónium-nitráttal, ekkor a gyűrű felhasadásával dinitrát-észterek képződnek. Tiolokból diszulfidhidak,¹²¹ diaril-, dialkil-szulfidokból pedig diaril-, dialkil-szulfidok hozhatók létre.¹²² A kénorganikus vegyületek cériummal történő reakciója közül leginkább az 1,3-ditiolánok és az 1,3-ditiánok oxidációjának van a legnagyobb jelentősége. A keto-csoport szelektíven védhető 1,3-ditiolán- illetve 1,3-ditián-csoportok képzésével, ugyanis a fenti kéntartalmú védőcsoportok cériumos oxidációval szelektíven eltávolíthatóak a dioxalán védőcsoportok megőrzése mellett.¹²³ A fenti néhány szemléltető példából jól látható, hogy a cérium(IV)-sók széles körben alkalmazhatók szerves vegyületek oxidációjára. Szemben a króm(VI)-, vagy kobalt(III)-sókkal toxicitásuk alacsonyabb, és bár a ritkaföldfémekhez sorolják, a Földkéregben a gyakorisága meghaladja a jód, az ólom vagy a kobalt gyakoriságát (3.2.-1. táblázat).

Jód	Ólom	Kobalt	Cérium
0,45	14,0	25,0	66,5

3.2.-1. táblázat. Néhány elem és a cérium gyakorisága a Földkéregben, ppm-ben megadva.

A cérium(IV)-sókkal történő szerves kémiai oxidáció elterjedésének két fő akadályja van. Az egyik a reakció lejátszódásához szükséges cérium-só mennyiségében, a másik a cérium-sók és a szerves vegyületek oldhatóságának különbözőségében keresendő. Egy Ce^{4+} -kation egy elektron felvételére elegendő, a legtöbb szerves molekula oxidációjakor legalább két elektrorra van szükség. Mivel a legtöbb cériumos oxidáció nem katalitikus, ezért egy mólnyi anyagot legalább két mólnyi cériummal lehet átalakítani. Fontos megjegyezni azt is, hogy a cérium-vegyületek moláris tömege viszonylag nagy ($M(Ce)=140,12$ g/ mol), ami azzal jár, hogy adott mennyiségű szerves anyag oxidációjához nagy tömegben kell hozzáadni a cérium-sót. Erre a problémára a katalitikus rendszerek kifejlesztése jelentheti a megoldást, azonban az irodalomban csak néhány példa ismeretes. A katalitikus mennyiségben alkalmazott cérium(IV)-só kémiai¹²⁴ vagy elektrokémiai¹²⁵ úton oxidálható vissza. A cérium kémiai viszont-oxidációja esetén általában alacsony a szelektivitás, az elektrokémiai oxidációnak pedig a hatékonysága kicsi. A legtöbb cérium(IV)-só oldódik vízben, de a hidrolízis megakadályozásához savas közegre van szükség, mindemellett a szerves vegyületek többsége nem oldódik jól vízben. Bár az oxidáció heterogén körülmények között,¹²⁶ vagy felületaktív anyagok segítségével, a két

folyadék fázis határfelületén,¹²⁷ de akár szilárd fázisban is lejátszódhat,¹²⁸ homogén közegben mégis gyorsabb a reakció. Ezért leggyakrabban oldószerkelegyeket alkalmaznak, ahol a vízhez metanolt, etanolt, acetonitrilt vagy tetrahidrofuránt adnak a szerves anyagok oldatban tartásához.

3.3. Célkitűzések

Ismerve azt, hogy az ionos folyadékok jól oldanak szerves és szervetlen anyagokat, felmerült annak az ötlete, hogy a cériumos oxidációt ionos folyadékokban vizsgáljuk. Így emellett, hogy homogén körülmények között megy végbe a reakció, lehetőség nyílik a termék és a cériumtartalmú ionos folyadékos fázis elválasztására, majd a cérium(III)-só kémiai vagy elektrokémiai visszaoxidálására. Az irodalomban csak egy olyan közlemény volt található, amely említi az ionos folyadékok használatát cériummal történő oxidáció során.¹²⁹ Azonban Bar és munkatársai az ionos folyadékot nem tisztán, hanem diklórmetánhoz keverve alkalmazták.

3.4. Oldhatósági kísérletek

Bár az irodalom úgy említi az ionos folyadékokat, hogy jól oldanak mind szerves, mind szervetlen vegyületeket, az első oldási próbák sikertelenek voltak. A kereskedelemben kapható cérium(IV)-sók ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$, $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, $\text{Ce}(\text{OH})_4$) és az általunk előállított $\text{Ce}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (cérium(IV)-trifluor-metánszulfonát, cérium(IV)-triflát, $\text{Ce}(\text{TfO})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) közül egy sem oldódott fel 1-hexil-3-metil-imidazólium-bisz(trifluor-metánszulfonil)-imidben ($[\text{C}_6\text{mim}][\text{N}\{\text{S}(\text{O})_2\text{CF}_3\}_2]$), $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$), vagy 1-etil-3-metil-imidazólium-tetrafluor-borátban ($[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$). Az oldódást sem melegítés (100°C), sem ultrahangos kezelés nem segítette elő. Ezt követően olyan ionos folyadékokat vizsgáltunk, amelyek a fenti cérium-sók anionjait tartalmazták. Míg az N-metil-imidazólium-hidrogén-szulfát ($[\text{Hmim}][\text{HSO}_4]$) nem bizonyult jó oldószernek egyik cérium-só esetében sem, addig az N-metil-imidazólium-nitrát ($[\text{Hmim}][\text{NO}_3]$) és az N-metil-imidazólium-trifluor-metánszulfonát ($[\text{Hmim}][\text{TfO}]$), bár szobahőmérsékleten szilárd sók, 50°C -on oldották a cérium(IV)-ammónium-nitrátot és a cérium(IV)-triflátot (1 mmol Ce^{4+} 10 mmol ionos folyadékban). Az olvadáspont

csökkentése érdekében előállítottuk a hosszabb alkil láncokat tartalmazó, szintén protikus nitrát és trifluor-metánszulfonát (triflát, TfO⁻) ionos folyadékokat, az N-butil-imidazólium-nitrátot ([Hbim][NO₃]) és az N-butil-imidazólium-triflátot ([Hbim][TfO]), de ezek is szilárd halmazállapotúak voltak szobahőmérsékleten. Megjegyzendő, hogy a [Hmim][NO₃] és a [Hbim][NO₃] melegítésekor barna, nitrózus gázok fejlődése volt tapasztalható. Az N-metil-imidazólium-kation magas hőmérsékleten bomlékony, ezért fontosnak tartottuk, hogy olyan ionos folyadékokat találjunk, amelyekben a kation a stabilisabb 1,3-dialkil-imidazólium-ion. A kísérletekből kiderült, hogy a cérium-só csak akkor oldódik fel ionos folyadékban, ha a rendszer nitrát- és/vagy triflát-anionokat tartalmaz. Mivel a triflát ionos folyadékokat könnyebb előállítani, mint a nitráttartalmúakat, ezért kipróbáltuk az 1-hexil-3-metil-imidazólium-triflátot ([C₆mim][TfO]). A szobahőmérsékleten folyékony halmazállapotú, termikusan stabil ionos folyadék jól oldotta a cérium(IV)-ammónium-nitrátot és a cérium(IV)-triflátot. Oldószernek végül az 1-etil-3-metil-imidazólium-triflátot ([C₂mim][TfO]) választottuk, mert annak a [C₆mim][TfO]-nál alacsonyabb a viszkozitása és a moláris tömege. Az oldhatósági kísérleteket az alábbi, 3.4.-1. táblázatban foglaltuk össze:

	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	Ce(TfO) ₄ ·xH ₂ O
[C ₆ mim][NTf ₂]	3	3
[C ₂ mim][BF ₄]	3	3
[Hmim][HSO ₄]	3	3
[Hmim][NO ₃]	2	2
[Hmim][TfO]	2	2
[Hbim][NO ₃]	2	2
[Hbim][TfO]	2	2
[C ₆ mim][TfO]	1	1
[C ₂ mim][TfO]	1	1
[C ₂ mim][EtSO ₄]	3	3
[C ₂ OC ₂ mim][NTf ₂]	3	3

1: 1 mmol cérium-só feloldódott 10 mmol ionos folyadékban, szobahőmérsékleten.

2: 1 mmol cérium-só feloldódott 10 mmol ionos folyadékban, 50°C-on.

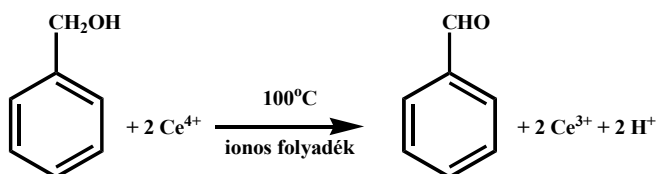
3: A cérium-só nem oldódott fel az ionos folyadékban, 100°C-on sem.

A Ce(SO₄)₂·2H₂O, (NH₄)₂Ce(SO₄)₃, (NH₄)₄Ce(SO₄)₄·2H₂O és a Ce(OH)₄ nem oldódott egyik ionos folyadékban sem.

3.4.-1. táblázat. Cérium(IV)-sók oldhatósága különböző ionos folyadékokban.

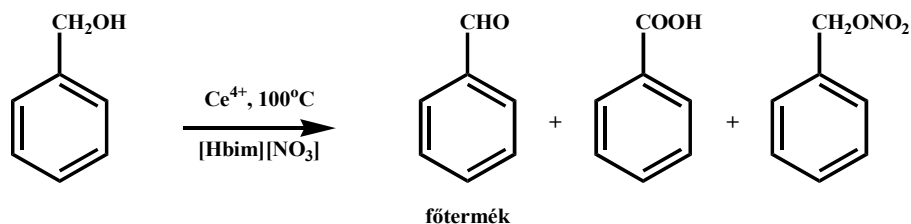
3.5. A benzil-alkohol oxidációja ionos folyadékokban

Annak megválaszolására, hogy vajon végbe megy-e cérium(IV)-sókkal az oxidáció ionos folyadékokban egy egyszerű, könnyen oxidálható vegyület, a benzil-alkohol reakcióját vizsgáltuk (3.5.-1. ábra). A cérium(IV)-sót (1 mmol) és az ionos folyadékot (10 mmol) egy Schlenk edénybe helyeztük, majd nitrogén atmoszféra alatt benzil-alkoholt (0.5 mmol) fecskendeztünk be. A reakcióelegyet négy órán keresztül 100°C-on kevertettük. A reakció végeztével mintákat vettünk és az elegyet vékonyréteg-kromatográfiával, gázkromatográfiával és NMR spektroszkópiával vizsgáltuk.



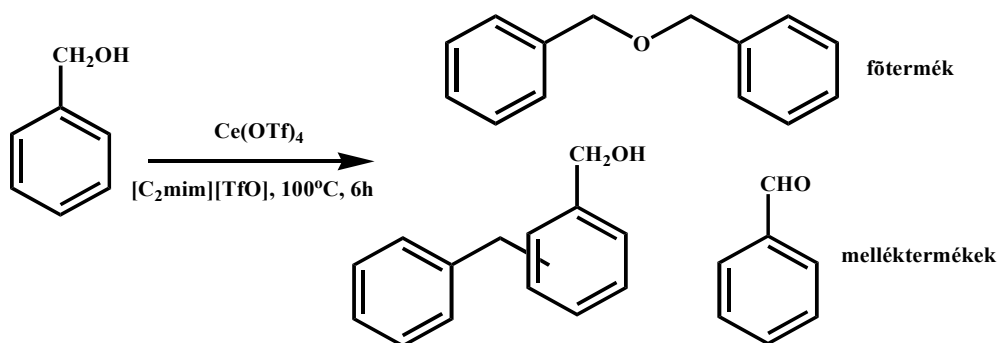
3.5.-1. ábra. A benzil-alkohol oxidációja cérium(IV)-sókkal ionos folyadékban.

Benzaldehyd a szulfáttartalmú rendszerekben is képződött, de feltehetően a cérium(IV)-só rossz oldhatósága miatt a reakció lassan játszódott le. Nitrát ionos folyadékokban a benzil-alkohol konverziója teljes volt, de a benzaldehyd mellett többek közt benzoésav is keletkezett. A benzoésav képződése a nitrózus gázok keletkezésével magyarázható. A [Hmim][NO₃]-ból és a [Hbim][NO₃]-ból melegítéskor még cérium-só távollétében is fejlődött barna, nitrózus gáz. Mivel a NO₂ viszonylag erős oxidálószer, érthető, hogy az oxidációra egyébként is hajlamos benzaldehyd egy része tovább alakult benzoésavvá. GC-MS mérésekkel emellett még egy C₇H₇NO₃ összegképletű vegyületet is sikerült kimutatni a reakcióelegyből. A tömegspektrum alapján kizárhatónak tűnt az aromás gyűrű nitrálódása, és valószínűsíthető volt az, hogy a benzil-alkohol nitrát-észtere képződött. Utóbbi előállításával, a tömegspektrumok és a retenciós idők összehasonlításával bebizonyosodott, hogy a benzil-alkohol nitrát ionos folyadékokban végzett oxidációja során számolni kellett a nitrát-észter megjelenésével is (3.5.-2. ábra).



3.5.-2. ábra. A benzil-alkohol reakciója cérium(IV)-sóval 1-butil-3-metil-imidazólium nitrátban.

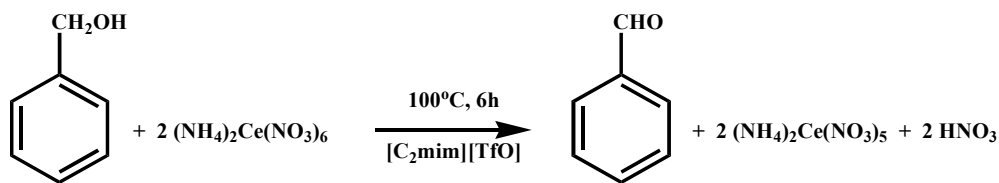
Triflát ionos folyadékokban, cérium(IV)-ammónium-nitrátot alkalmazva a benzil-alkohol szinte teljes mértékben átalakult benzaldehiddé. Benzoészav vagy benzil-nitrát csak gázkromatográfiásan, 1% mólszázalék alatt volt kimutatható. Annak érdekében, hogy megszüntessük a nitrát-ionok okozta mellékreakciók lehetőségét, a benzil-alkoholt az általunk előállított cérium(IV)-trifláttal reagáltattuk triflát ionos folyadékban. Ekkor azonban benzaldehid helyett főként dibenzil-éter keletkezett. Ez azt jelenti, hogy a cérium(IV)-triflát nem oxidálószerként, hanem Lewis-savként viselkedett. A kereskedelemben kapható cérium(IV)-trifláttal a reakciót megismételve viszont főtermékként ismét a benzaldehid adódott. Fontos megemlíteni, hogy a cérium(IV)-triflátot előállításakor vákuumban hevítettük, hogy megszabaduljunk annak kristályvíz tartalmától. Benzaldehid volt a főtermék akkor is, amikor az általunk előállított cérium(IV)-triflátot tartalmazó triflát ionos folyadékhoz vizet adtunk, és úgy végeztük el a reakciót. A csak triflát-anionokat tartalmazó rendszerben a cérium(IV)-só jelenlétében két párhuzamos folyamat játszódik le, a víz mennyiségének növelésével a dehidratálás háttérbe szorult az oxidációval szemben (3.5.-3. ábra).



3.5.-3. ábra. Cérium(IV)-triflát reakciója a benzil-alkohollal 1-etil-3-metil-imidazólium-triflátban.

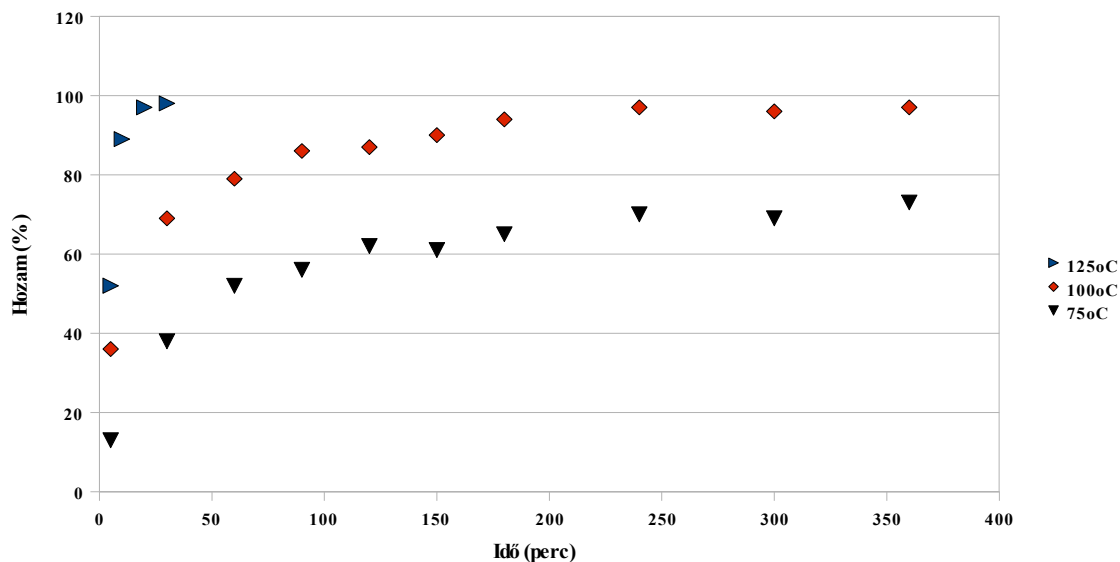
A benzil-alkohol oxidációjára a cérium(IV)-ammónium-nitrátot tartalmazó 1-etil-3-metil-imidazólium-triflátos rendszer bizonyult a legjobbnak. A reakció körülmények optimalizálásához gázkromatográfiás méréseket végeztünk. Belső standardként dodekánt használtunk, amelyet a minta extrakciója után adtunk a már elválasztott szerves fázishoz. Dietil-éterrel a termék csak közel 80%-os hozammal volt kinyerhető, bár 100°C -on, a hat órás reakció idő után sem kiindulási anyag, sem más melléktermék nem volt kimutatható (3.5.-4. ábra). Az extrakciót toluóllal végezve a termelés 92%-ra lehetett növelni. A két fázis összerázása meglehetősen nehézkes, és érdemes kerülni az ionos folyadékos fázis mozgását is az extrakció során, mert az ionos folyadék viszkozitása viszonylag nagy.

Jobb úgy végezni az extrakciót, hogy a felső, szerves folyadékréteget távolítjuk el a fázisok szétválása után.



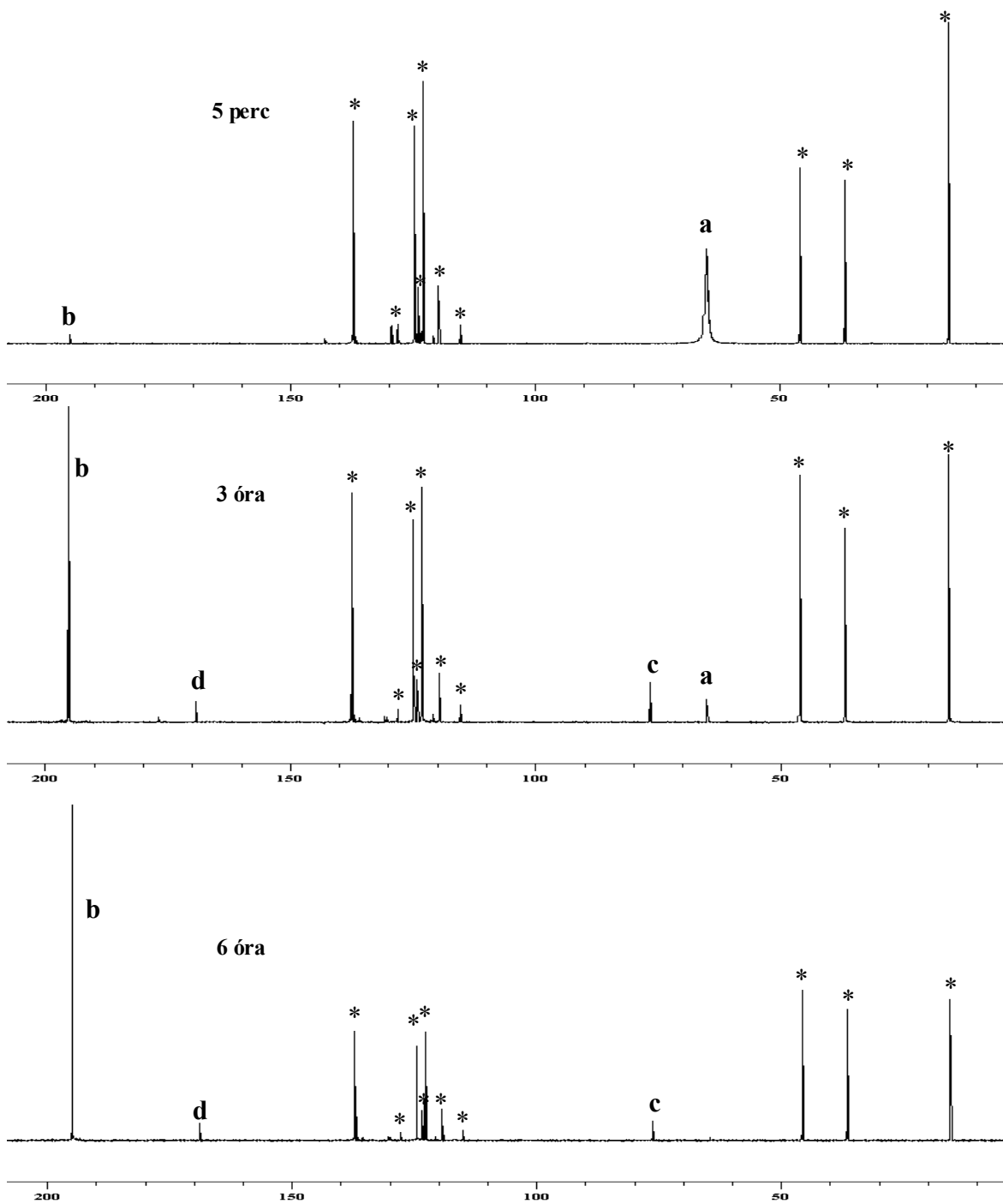
3.5.-4. ábra. A benzil-alkohol oxidációja cérium(IV)-ammónium-nitráttal 1-etil-3-metil-imidazólium-triflátban.

A reakció hőmérséklete jelentősen befolyásolta az oxidáció lejátszódásának mértékét. 125°C-on jóval gyorsabban, közel fél óra alatt végbement a reakció, míg 75°C-on nemcsak hogy lassabb volt a folyamat, de a hozam 70-75% fölé nem emelkedett (3.5.-5. ábra). Ennek az lehetett az oka, hogy alacsonyabb hőmérsékleten az oxidáció annyira lelassult, hogy mellette más reakciók, például az észterképződés, sebessége számottevővé vált. A benzil-alkohol oxidációja esetén a magasabb reakció-hőmérséklet kedvezett a nagyobb hozam elérésének. Az ionos folyadék, mint oldószernek, más oldószerekkel szemben ebben az esetben az lehet még az előnye, hogy forráspontja (bomlási hőmérséklete) igen magas, és így lehetőséget ad arra, hogy a reakciót magasabb hőmérsékleten végezzük.



3.5.-5. ábra. A benzaldehid hozama [C₂mim][TfO]-ban, 75°C-on, 100°C-on és 125°C-on.

A reakció jobb megértése, a melléktermékek, illetve az esetleges intermedierek detektálása érdekében a reakciót ^{13}C -izotóppal jelzett benzil-alkohollal ($\text{Ph}^{13}\text{CH}_2\text{OH}$) is elvégeztük. 10 mmol 1-etil-3-metil-imidazólium-trifláthoz nitrogén atmoszféra alatt, 1 mmol cérium(IV)-ammónium-nitrátot adtunk. A kezdetben narancssárga szuszpenzióból halvány narancssárgává alakult oldathoz 0,5 mmol $\text{Ph}^{13}\text{CH}_2\text{OH}$ -t fecskendeztünk, és a reakcióelegyet 100°C -os olajfürdőbe helyeztük. A benzil-alkohol hatására az oldat színe mélyvörösre, majd a reakció előre haladtával világos sárgára váltott. A reakcióelegyből 5 perc, 3 óra és 6 óra elteltével 0,5 ml-es mintákat vettünk, és NMR mérésekkel vizsgáltunk. Az 5 perces minta ^{13}C -NMR spektrumán jól látható, hogy a benzil-alkohol CH_2 -csoportjának szén jele (65 ppm, $^{13}\text{C}\text{H}_2\text{OH}$) igen széles, ennek oka feltehetően az, hogy a benzil-alkohol hidroxil csoportján keresztül a Ce^{4+} -kationhoz koordinálódott (3.5.-6. ábra). A benzil-alkohol hozzáadásakor megjelenő mélyvörös szín is ezt sejtette. Kis mennyiségű benzaldehid képződése már ekkor is észlelhető volt (195 ppm, $^{13}\text{C}\text{HO}$). 3 órával később a formil csoport jelének intenzitása már jóval nagyobb, emellett megjelent melléktermékként a benzil-nitrát ($^{13}\text{C}\text{H}_2\text{ONO}_2$, 76 ppm), és a benzoésav ($^{13}\text{C}\text{OOH}$, 169 ppm) is. Hat óra alatt pedig a benzil-alkohol szinte teljes mennyisége átalakult. A termék benzaldehid mellett a melléktermékek, a benzil-nitrát és a benzoésav, csak kis mennyiségben voltak jelen (3.5.-6. ábra). A ^{13}C -izotóppal jelzett benzil-alkohol oxidációjával nem sikerült képet kapni a reakció mechanizmusát illetően, de lehetőség nyílt a benzoésav és a benzil-nitrát NMR spektroszkópiás kimutatására. Ennek a benzil-nitrát azonosítása miatt volt nagyobb jelentősége, hiszen az NMR mérésekkel a tömegspektrometriás és kromatográfiás eredményeket tudtuk alátámasztani. A kromatogramok és az NMR spektrumok összehasonlítása érdekében a benzil-nitrátot benzil-bromid és ezüst-nitrát reakciójában külön is előállítottuk (lásd Kísérleti rész).



*: $[\text{C}_2\text{mim}][\text{TfO}]$

a: $\text{Ph}^{13}\text{CH}_2\text{OH}$

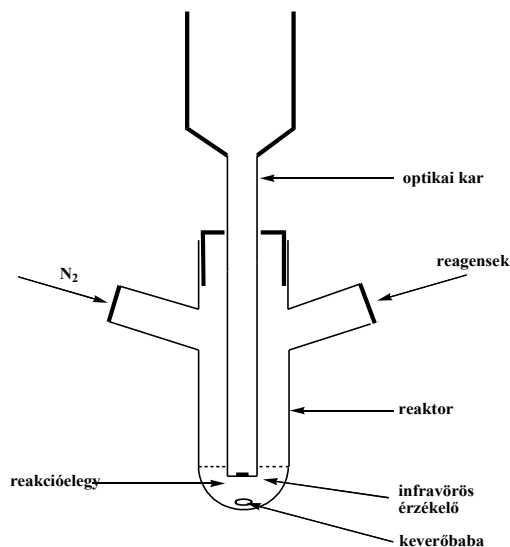
b: Ph^{13}CHO

c: $\text{Ph}^{13}\text{CH}_2\text{ONO}_2$

d: $\text{Ph}^{13}\text{COOH}$

3.5.-6. ábra. A $\text{Ph}^{13}\text{CH}_2\text{OH}$ oxidációjának ^{13}C -NMR spektruma. Az oxidációt CAN-tal, $[\text{C}_2\text{mim}][\text{TfO}]$ -ban végeztük, 100°C -on, hat órán keresztül.

A benzil-alkohol oxidációját *in situ* infravörös spektroszkópiával is vizsgáltuk. Ez a módszer a lehetőséget ad a reakció mechanizmusába való betekintésre, intermedierek kimutatására. A méréseket a ReactIR 1000 típusú infravörös spektrométer segítségével végeztük. A készülék érzékelője közvetlenül belemerül a reakcióelegybe, így az infravörös spektrum felvételéhez nincs szükség mintavételre, megkönnyítve és meggyorsítva a reakció időbeni követését (3.5.-7. ábra).

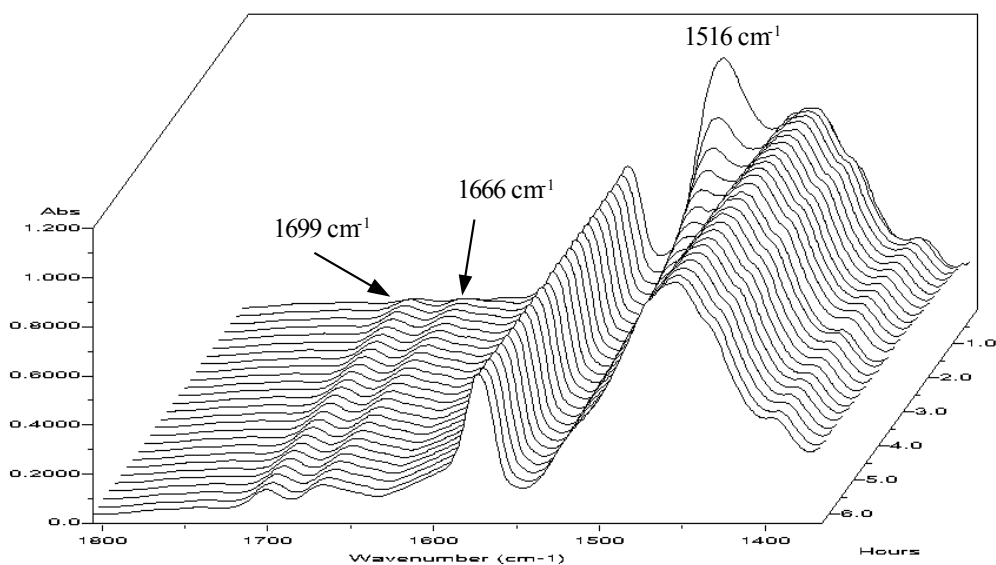


3.5.-7. ábra. Az *in situ* infravörös spektroszkópiás kísérletekhez használt reaktor vázlatos rajza.

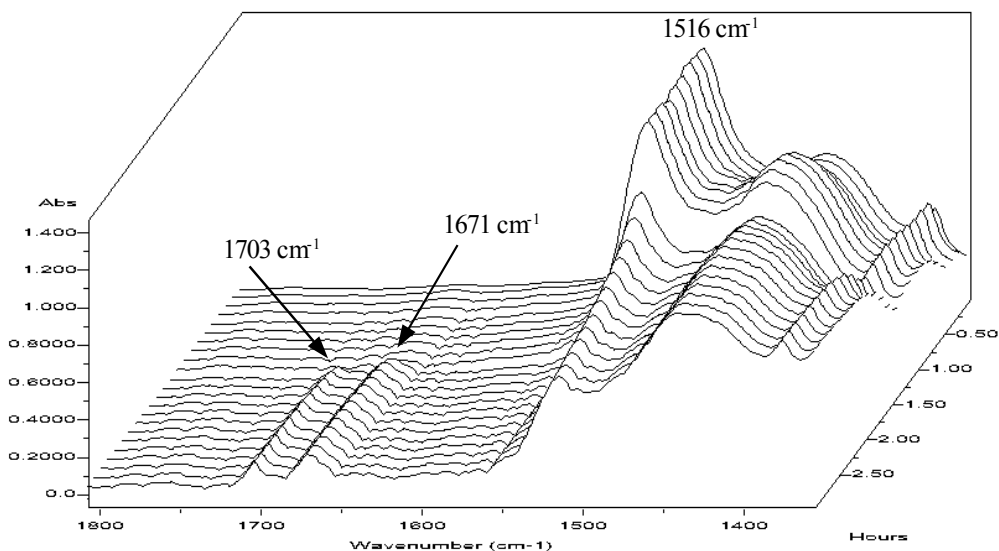
A kísérleteket nemcsak ionos folyadékban, hanem összehasonlításképpen acetonitrilben is elvégeztük. Az oldószer reaktorba való helyezését a cérium(IV)-ammónium-nitrát hozzáadása követte, majd a benzil-alkohol befecskendezése. A benzil-alkohol hozzáadásakor ionos folyadékban ([C₂mim][TfO]-ban) a cérium(IV)-ammónium-nitrát 1516 cm⁻¹-nél található csúcsa gyorsan csökkenni kezdett, miközben két új csúcs jelent meg 1699 cm⁻¹-nél és 1666 cm⁻¹-nél (3.5.-8. ábra). Acetonitrilben hasonló változások következtek be: az 1516 cm⁻¹-es csúcs intenzitásának csökkenésével egy időben új csúcsok jelentek meg 1703 cm⁻¹-nél és 1671 cm⁻¹-nél (3.5.-9. ábra). A tiszta benzaldehyd formil csoportja 1-etil-3-metil-imidazólium-triflátban 1699 cm⁻¹-nél, acetonitrilben 1703 cm⁻¹-nél adott jelet. Mivel az oxidáció során a cérium(III)-ammónium-nitrát és salétromsav is keletkezik (3.5.-4. ábra), megvizsgáltuk a két anyag infravörös spektrumát [C₂mim][TfO]-ban és acetonitrilben. A cérium(III)-ammónium-nitrát spektruma a két oldószerben nem különbözött sokban a cérium(IV)-ammónium-nitrátétól. A salétromsav[‡] [C₂mim][TfO]-ban 1666 cm⁻¹-nél, acetonitrilben 1671 cm⁻¹-nél adott jelet. A benzil-alkohol CH₂OH funkciós

‡ A salétromsavat kálium-nitrát és tömény kénsav elegyéből, desztillációval állítottuk elő.

csoportja nagyon kis intenzitású, ezért sem azt, sem a belőle képződő komplexet vagy más intermediert nem sikerült észlelni, ezért nem kaphattunk információt az oxidáció mechanizmusát illetően.



3.5.-8. ábra. *In situ* infravörös spektrum: A benzil-alkohol oxidációja CAN-tal [C₂mim][TfO]-ban.



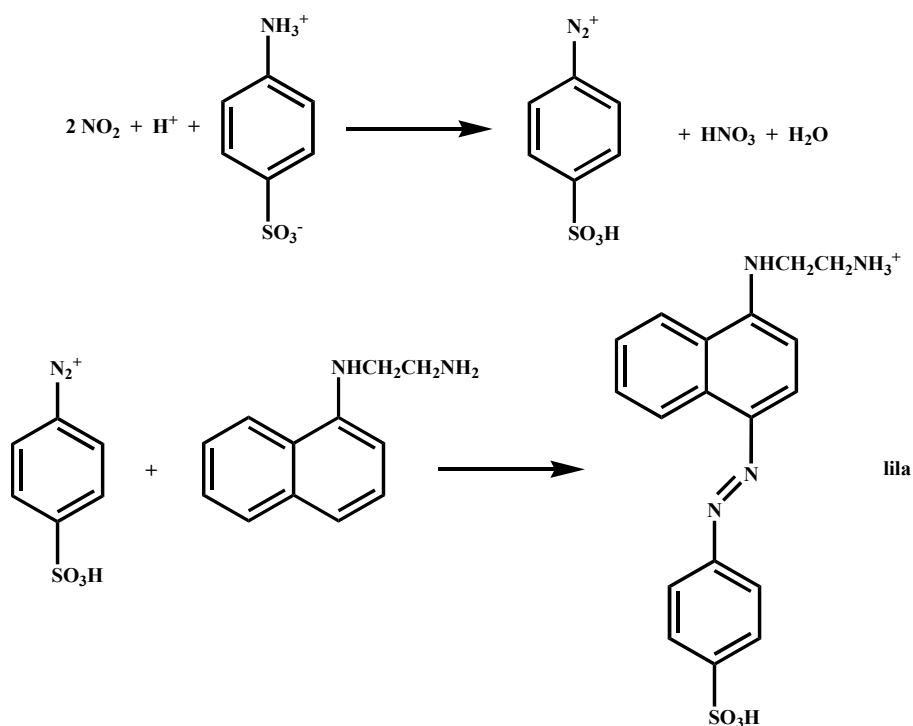
3.5.-9. ábra. *In situ* infravörös spektrum: A benzil-alkohol oxidációja CAN-tal acetonitrilben.

Amikor a benzil-alkoholt cérium(IV)-ammónium-nitráttal vagy cérium(IV)-trifláttal oxidáltuk nitrát ionos folyadékokban mindig tapasztaltuk barna gáz fejlődését. 1-etil-3-

metil-imidazólium-triflátban, cérium(IV)-ammónium-nitráttal történő oxidáció során szabad szemmel nem tapasztaltuk barna gázok fejlődését. A benzoésav, bár csak kis mennyiségben, de megjelent az 1-etil-3-metil-imidazólium-triflátban végrehajtott reakciók esetén is, emiatt gyanítható volt, hogy nagyon kis mértékben, de számolni kell nitrózus gázok, és azokkal egyidejűleg oxigén keletkezésével. Valószínűsíthető, hogy a nitrogén-dioxid a benzil-alkohol oxidációjakor keletkező salétromsav bomlásakor jön létre (3.5.-10. ábra). A nitrogén-dioxid Saltzman-reagenssel, már nagyon kis koncentrációban is kimutatható¹³⁰ (3.5.-11. ábra). A benzil-alkohol oxidációját megismételtük a CAN / [C₂mim][TfO] rendszerben, de úgy hogy a reakció légterét lassú nitrogén áram segítségével egy Saltzman-reagenst tartalmazó oldatba vezettük. A színtelen reagens-oldat rövid időn belül belilult, igazolva a nitrogén-dioxid keletkezését.

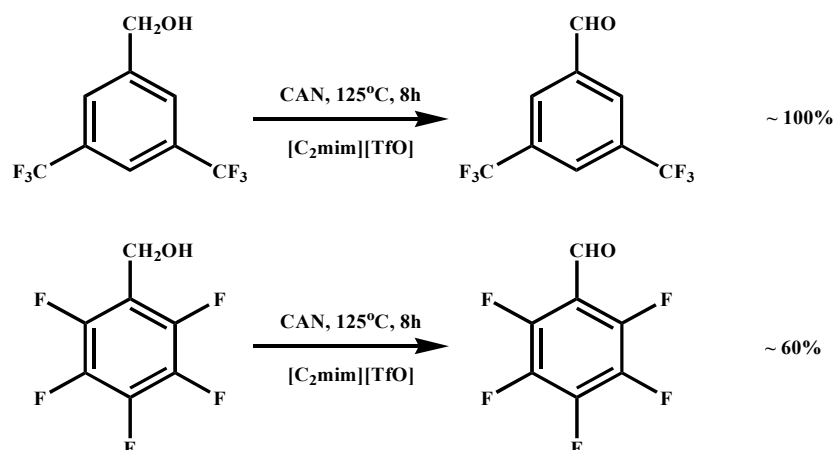


3.5.-10. ábra. A nitrogén-dioxid képződése.



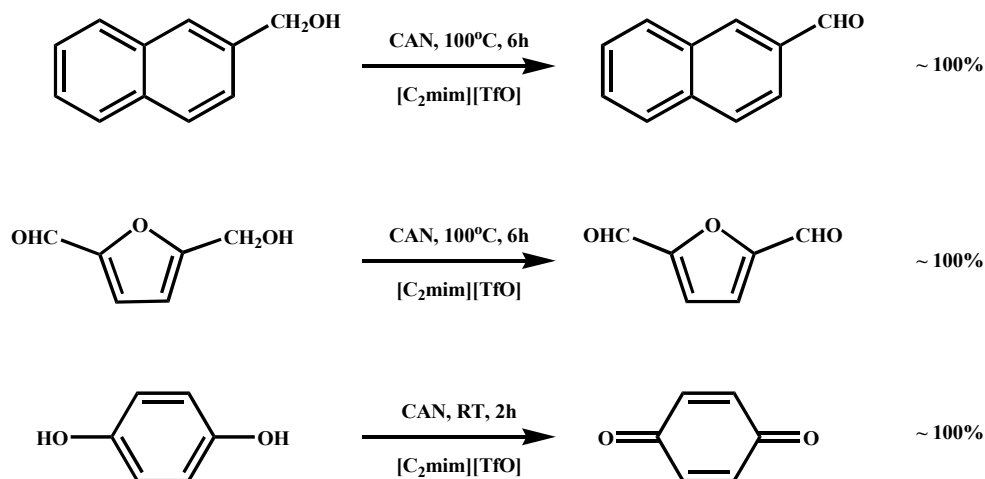
3.5.-11. ábra. A nitrogén-dioxid kimutatása Saltzman-reagenssel.

Az alkalmazott ionos folyadék, az 1-etil-3-metil-imidazólium-triflát kémiai stabilitása egy fontos tényező, az oldószernek ellen kell állnia mind a magas hőmérsékletnek, mind a cérium(IV)-só erős oxidáló hatásának. 0,25 mmol cérium(IV)-ammónium-nitrátot



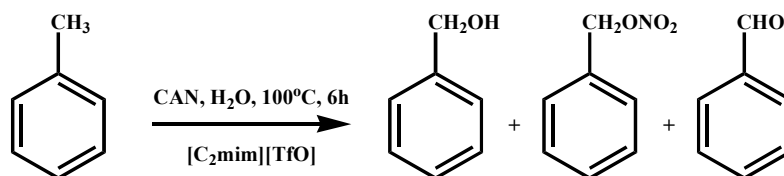
3.6.-2. ábra. A 3,5-bisz(trifluorometil)- és a 2,3,4,5,6-pentafluor-benzil-alkohol oxidációja CAN-tal, [C₂mim][TfO]-ban.

A benzil-alkohol naftalin analógja, a 2-hidroximetil-naftalin jó hozammal adta a 2-naftalin-aldehidet. A hexózok dehidratálásából származó 5-hidroximetil-2-furfural 100°C-on, hat óra alatt, teljes mértékben 2,5-furán-dialdehiddé oxidálódott. Ez jól szemlélteti a cériummal való oxidáció szelektivitását, hiszen a kiindulási anyag aldehidcsoportja nem oxidálódott karboxil csoporttá. Az 1,4-hidrokinon oxidációja 1,4-kinonná már szobahőmérsékleten, két óra alatt is végbement (3.6.-3. ábra).



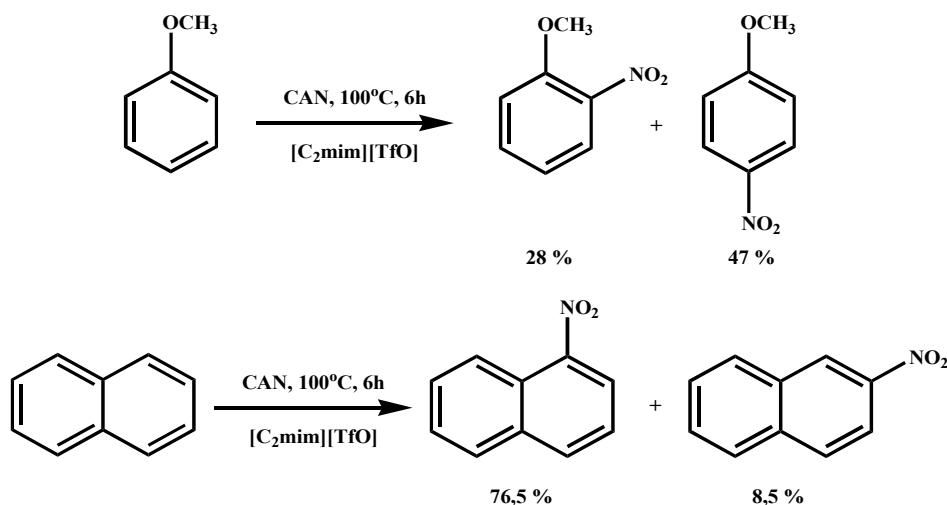
3.6.-3. ábra. A 2-hidroximetil-naftalin, az 5-hidroximetil-2-furfural és az 1,4-hidrokinon oxidációja CAN-tal, [C₂mim][TfO]-ban.

A toluol cérium(IV)-ammónium-nitráttal történő oxidációjához vízre is szükség van. A reakció azonban nem volt szelektív, a főtermék benzil-nitrát mellett megjelent a benzil-alkohol és a benzaldehid is (3.6.-4. ábra).



3.6.-4. ábra. A toluol oxidációja CAN-tal, [C₂mim][TfO]-ban.

A cérium(IV)-ammónium-nitrátot anizollal reagáltatva, 75%-os konverzióval, 2- és 4-nitroanizol keletkezett 3:5 molarányban. A naftalin esetén is főként nitrálás játszódott le, 85%-os átalakulás mellett, az 1-nitro-naftalin és a 2-nitro-naftalin molaránya 9:1 volt (3.6.-5. ábra). De GC-MS-sel kis mennyiségű 1,4-naftakinont és ftálsavat is ki lehetett mutatni.



3.6.-5. ábra. Az anizol és a naftalin, nitrálása CAN-tal, [C₂mim][TfO]-ban.

3.7. Összefoglalás

Munkánk során megmutattuk, hogy szerves anyagok cérium(IV)-sókkal történő oxidációja végrehajtható ionos folyadékokban. Annak érdekében, hogy homogén körülmények között játszódjon le a reakció, szükség volt a megfelelő cérium(IV)-só és ionos folyadék kiválasztására. Az oldhatósági kísérletek rávilágítottak arra, hogy mind a cérium(IV)-só, mind az ionos folyadék anionjának nitrát- vagy triflát-anionnak (trifluor-metánszulfonát) kell lennie. A protonált imidazólium- és az 1,3-dialkil-imidazólium-alapú ionos folyadékok közül, alacsonyabb olvadáspontjuk és nagyobb kémiai stabilitásuk miatt, az utóbbiakat választottuk. Az alkalmazható ionos folyadékok számát végül gyakorlatias szempontok segítségével csökkentettük. A triflát ionos folyadékok jóval egyszerűbben állíthatók elő, mint a nitrát-anionosak. Az 1,3-dialkil-imidazólium-kationos ionos

folyadékok közül az 1-etil-3-metil-imidazóliumosak rendelkeznek a legkisebb viszkozitással, így arra a következtetésre jutottunk, hogy a legmegfelelőbb ionos folyadék az 1-etil-3-metil-imidazólium-triflát ($[\text{C}_2\text{mim}][\text{TfO}]$). A cérium(IV)-sókkal, ionos folyadékban végzendő oxidáció vizsgálatához egy könnyen oxidálódó, egyszerű szerkezetű szerves anyagot, a benzil-alkoholt választottuk. Kísérleteink azt mutatták, hogy minden általunk vizsgált cérium(IV)-só alkalmas a benzil-alkohol oxidálására, de a legjobb eredményeket akkor értük el, ha a reakciót $[\text{C}_2\text{mim}][\text{TfO}]$ -ban, cérium(IV)-ammónium-nitráttal végeztük. Szulfát-aniont tartalmazó cérium(IV)-sók esetén a só nem oldódott fel, és emiatt a benzaldehid képződése lassú volt. A cérium(IV)-triflát, bár jól oldódott $[\text{C}_2\text{mim}][\text{TfO}]$ -ban, a reakcióelegy víztartalmától függően az oxidáció mellett dehidratálás is végbement. Alacsony víz-koncentráció esetén a benzil-alkohol dibenzil-éterre történő átalakulása jelentős volt, míg a benzaldehid képződése visszaszorult. A $[\text{C}_2\text{mim}][\text{TfO}]$ -ban a benzil-alkohol oxidációjára a cérium(IV)-ammónium-nitrát bizonyult a legalkalmasabbnak, 100°C-on, hat óra alatt, közel kvantitatív hozammal képződött a benzaldehid. A reakciót gázkromatográfiával (GC és GC-MS) követve, kimutattuk a benzil-nitrát és a benzoésav mint melléktermékek képződését. A ^{13}C -izotóp jelzett $\text{Ph}^{13}\text{CH}_2\text{OH}$ -val végzett reakciók NMR spektroszkópiás vizsgálata alátámasztotta a gázkromatográfiás eredményeket. A CH_2OH -csoport szén jele igen szélesnek mutatkozott, ami a benzil-alkohol cérium-kationhoz történő koordinációjával magyarázható. Az *in situ* infravörös spektroszkópiás mérések láthatóvá tették a salétromsav keletkezését is. Saltzman-reagens segítségével kimutattuk, hogy a reakció hőmérsékletén a salétromsav kismértékű bomlásával nitrogén-dioxid fejlődik. Bár sem az NMR, sem az infravörös spektroszkópiás vizsgálatok nem adtak információt a benzil-alkohol oxidációjának mechanizmusával kapcsolatban, azt elmondhatjuk, hogy ezen vizsgálatok hozzájárultak ahhoz, hogy kimutassuk a reakció során, a benzaldehid mellett, milyen más szerves illetve szervetlen anyagok keletkeztek. A reakció körülmények optimalizálása mellett a reakciót kiterjesztettük más, benzil-alkoholhoz hasonló szerkezetű, anyagok oxidációjára. Továbbá demonstráltuk, hogy a cérium(IV)-ammónium-nitrát és az anizol, illetve a naftalin reakciója esetén az aromás gyűrű nitrálása megy végbe. Az 1-etil-3-metil-imidazólium-triflát termikus és kémiai stabilitása lehetővé tette, hogy az adott reakciót a hagyományos oldószerek forráspontjánál magasabb hőmérsékleten is végrehajtsuk, ami a benzil-alkohol oxidációjánál rövidebb reakció időt és nagyobb szelektivitást eredményezett.

Összefoglalásképpen elmondhatjuk, hogy sikerült szerves anyagokat cérium(IV)-sókkal ionos folyadékban oxidálni. Ezen eredmények lehetőséget adnak arra, hogy az ionos folyadékban, cérium(IV)-sóval, szelektíven végrehajtott oxidáció után oldott állapotban visszamaradt, a szerves terméktől már elválasztott cérium(III)-sót elektrokémiai vagy kémiai úton visszaoxidáljuk, így azt újrahasznosítsuk. Megmutattuk, hogy az ionos folyadékok oldószerként való alkalmazása segítheti a termék hatékony elválasztását, így a reagens újrahasznosítását.

3.8. Kísérleti rész

A trifluor-metánszulfonsav nagyon erős, korrozív sav. Kénsavról, vákuumban desztilláltuk, a csiszolatokra, csapzsír helyett, teflonszalagot tettünk. Az N-metil-imidazolt kálium-hidroxidon szárítottuk, majd arról vákuumban ledesztilláltuk, és nitrogén alatt tároltuk. A cérium(IV)-sókat az Acros-tól, a cérium(IV)-triflátot ($\text{Ce}(\text{TfO})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) a Sigma-Aldrichtól, az 1-hexil-3-metil-imidazólium-bisz(trifluor-metánszulfonil)-imidet és az 1-etil-3-metil-imidazólium-tetrafluoro-borátot az Ionic Liquids Technologies GmbH & Co. KG vásároltuk. Az *in situ* infravörös spektroszkópiás vizsgálatokat SiComp mérőfejjel ellátott ReactIR 1000 típusú készülékkel (Mettler-Toledo AutoChem Inc., USA) végeztük. Az ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F -NMR spektrumokat Bruker AC 250, illetve Bruker Avance 300 spektrométerekkel készítettük.

Cérium(IV)-triflát előállítása:¹³¹

4,64 g kálium-karbonátot (33,6 mmol) feloldottunk 25 ml desztillált vízben, és hozzáadtuk 7,58 g cérium(IV)-ammónium-nitrát (13,8 mmol) 23 ml vízzel készült oldatához. A cérium(IV)-ammónium-nitrát narancssárga oldata a kálium-karbonát-oldat adagolásának hatására kivilágosodott, majd enyhe gázfejlődés mellett, a képződő $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2$ sárga csapadékként kivált. A szilárd anyagot szűrtük, vízzel mostuk, majd szárítás nélkül 50 ml vízben szuszpendáltuk. A jeges vízben lehűtött, citromsárga, sűrű szuszpenzióhoz 8,46 g trifluor-metánszulfonsavat (56,3 mmol) csepegtettünk, aminek következtében megindult a szén-dioxid fejlődés, és a cérium-só feloldódott. A víz lepárlásával kapott sárga, krémszerű anyagot 50°C-on, vákuumban szárítottuk. 8,23 g fehér port kaptunk, amely a levegő nedvességének hatására sárga színűvé vált.

1-metil-imidazólium-nitrát, [Hmim][NO₃] előállítása:¹³²

Körülbelül 20 ml desztillált vízbe 5,00 g, 65 w%-os salétromsavat adtunk, és a lehűtött oldatot, keverés közben 4,50 g N-metil-imidazol (55,0 mmol, ~5%-os felesleg) 0°C-os, vizes oldatához (10 ml) csepegtettük. A reakcióelegyet keveredés közben, szobahőmérsékleten engedték felmelegedni, majd a víz nagy részét csökkentett nyomáson, enyhe melegítéssel eltávolítottuk. A visszamaradt tömény oldatból a lehűlés közben kivált, fehér, sószerű anyagot leszűrtük, és dietil-éterrel mostuk a maradék N-metil-imidazol eltávolítása érdekében. A kapott fehér, szilárd anyagot vákuumban, 40°C-on szárítottuk. A hozam kvantitatív volt. A termék erősen higroszkópos és levegőn gyorsan elfolyósodik. Melegítés hatására a fehér anyag először megolvadt, körülbelül 50°C-on (az olvadáspont függ a víztartalomtól), majd 80°C fölött barnulni, bomlani kezdett. ¹H-NMR (250 MHz, dmsó-*d*₆, δ/ppm): 12,30 (széles jel, 1H); 9,04 (s, 1H); 7,69 (s, 1H); 7,65 (s, 1H); 3,86 (s, 3H). ¹³C-NMR (62,5 MHz, dmsó-*d*₆, δ/ppm): 135,8; 123,2; 119,9; 35,3.

1-metil-imidazólium-hidrogén-szulfát, [Hmim][HSO₄] előállítása:

11,00 g, 96 w%-os kénsavoldatot 20 ml-re hígítottunk, majd jeges vízben lehűtöttük. Keverés közben az oldathoz 9,20 g N-metil-imidazol (112 mmol) 30 ml-es diklór-metános oldatát csepegtettük. A reakcióelegyet hagytuk szobahőmérsékleten, keverés közben felmelegedni, majd a két fázist elválasztottuk. A vizes fázist 3x10 ml diklór-metánnal mostuk, majd a vizes oldatot csökkentett nyomáson bepároltuk. Az így kapott fehér, szilárd anyagot vákuumban szárítottuk. A hozam kvantitatív volt. A termék erősen higroszkópos és levegőn gyorsan elfolyósodik. Elemanalízis (C₄H₈N₂O₄S): Számított: C 26,66; H 4,48; N 15,55. Mért: C 26,00; H 4,64; N 15,17. ¹H-NMR (250 MHz, dmsó-*d*₆, δ/ppm): 12,87 (s, 2H); 9,48 (s, 1H); 8,14 (s, 1H); 8,07 (s, 1H); 4,36 (s, 3H). ¹³C-NMR (62,5 MHz, dmsó-*d*₆, δ/ppm): 136,1; 123,6; 120,1; 35,7.

1-metil-imidazólium-trifluor-metánszulfonát, [Hmim][TfO] előállítása:¹³³

4,36 g N-metil-imidazol (53,0 mmol) és 7,96 g trifluor-metánszulfonsavat (53,0 mmol) nitrogén atmoszféra alatt feloldottunk 15-15 ml diklór-metánban. A két oldatot 0°C-on, lassan kevertük össze. A kivált fehér kristályokat szűrtük, diklór-metánnal mostuk, majd vákuumban szárítottuk. A hozam kvantitatív volt. A termék erősen higroszkópos és levegőn gyorsan elfolyósodik. ¹H-NMR (250 MHz, dmsó-*d*₆, δ/ppm): 13,5 (széles jel, 1H); 9,00 (s,

1H); 7,71 (s, 1H); 7,67 (s, 1H); 3,92 (s, 3H). ¹³C-NMR (62,5 MHz, dms_o-d₆, δ/ppm): 136,3; 123,5; 120,9 (q, J_{C-F}= 321,0 Hz); 120,1; 35,9.

N-butyl-imidazol előállítás:¹³⁴

15,00 g elporított imidazolt (220 mmol) nitrogén atmoszféra alatt feloldottunk 25 ml abszolút etanolban, majd ehhez 8,9 g nátrium-hidroxid (222 mmol) 60 ml absz. etanolos oldatát adagoltuk. A sárga oldathoz 33,80 g butil-bromidot (247 mmol) csepegtettünk, miközben a nátrium-bromid fehér csapadék formájában elkezdett kiválni. Az adagolás befejeztével a reakcióelegyet 3 órán keresztül forraltuk nitrogén atmoszféra alatt, majd a nátrium-bromidot leszűrtük, diklór-metánnal mostuk. A szerves fázist bepároltuk, aminek következtében még több só vált ki, a maradékot feloldottuk 150 ml diklór-metánban, újra szűrtük, a szerves fázist háromszor 50 ml desztillált vízzel mostuk, majd nátrium-hidroxidon szárítottuk. Az oldószer lepárlása után a nyers terméket vákuumban desztilláltuk. Forráspont: 57-58°C, p< 1 Hgmm. 20,4 g (75 %) színtelen folyadékot kaptunk. ¹H-NMR (300 MHz, kloroform-d₃, δ/ppm): 7,61 (s, 1H); 7,08 (s, 1H); 7,00 (s, 1H); 3,87 (t, 2H, J= 7,1 Hz); 1,61 (td, 2H, J= 7,3 Hz, J= 14,7); 1,19 (qd, 2H, J= 7,3 Hz, J= 14,6 Hz); 0,83 (t, 3H, J= 7,2 Hz). ¹³C-NMR (75,47 MHz, kloroform-d₃, δ/ppm): 137,7; 129,2; 119,5; 46,5; 33,6; 20,0; 13,8.

1-butyl-imidazólium-nitrát, [Hbim][NO₃] előállítás:¹³²

3,27 g, 65 w%-os salétromsavat körülbelül 20 ml vízzel felhígítottunk, és a lehűtött oldatot keverés közben 4,40 g N-butyl-imidazol (35,4 mmol, ~5%-os felesleg) 0°C-os, vizes emulziójához csepegtettük. A reakcióelegyet keverés közben, szobahőmérsékleten engedték felmelegedni, majd a reakcióelegyet hexánnal mostuk. A vizes fázist bepároltuk, a kapott színtelen, fehéres gélt 40°C-on, vákuumban szárítottuk, amely szobahőmérsékleten lassan fehér, szilárd anyaggá dermedt. A hozam kvantitatív volt. A termék erősen higroszkópos és levegőn gyorsan elfolyósodik. Melegítés hatására a fehér anyag először megolvadt, és 100°C fölött sárgulni kezdett. ¹H-NMR (300 MHz, dms_o-d₆, δ/ppm): 14,3 (s, 1H); 9,06 (s, 1H); 7,51 (s, 1H); 7,43 (s, 1H); 4,05 (széles jel, 2H); 1,42 (széles jel, 2H); 0,80 (széles jel, 2H); 0,36 (széles jel, 3H). ¹³C-NMR (75,47 MHz, dms_o-d₆, δ/ppm): 136,0; 122,3; 121,0; 48,9; 32,3; 19,3; 13,0.

1-butil-imidazólium-trifluor-metánszulfonát, [Hbim][TfO] előállítása:

5,75 g trifluor-metánszulfonsavat (38,3 mmol) hűtés közben, nitrogén alatt feloldottunk 20 ml dietil-éterben. Az oldathoz hűtés és keverés közben nitrogén alatt 5,00 g N-butil-imidazol (40,3 mmol) 10 ml-es diklór-metános oldatát csepegtettük. A kivált fehér szilárd anyagot szűrtük, és dietil-éterrel mostuk, vákuumban, 40°C-on szárítottuk. A hozam kvantitatív volt. A termék erősen higroszkópos és levegőn gyorsan elfolyósodik. Elemanalízis ($C_8H_{13}F_3N_2O_3S$): Számított: C 35,03; H 4,78; N 10,21. Mért: C 34,57; H 4,87; N 10,07. 1H -NMR (300 MHz, dmsó- d_6 , δ /ppm): 13,96 (s, 1H); 8,99 (s, 1H); 7,86 (s, 1H); 7,60 (s, 1H); 4,17 (széles jel, 2H); 1,74 (széles jel, 2H); 1,19 (széles jel, 2H); 0,82 (széles jel, 3H). ^{13}C -NMR (75,47 MHz, dmsó- d_6 , δ /ppm): 135,3; 122,1; 120,9 (q, J_{C-F} = 321,5 Hz); 120,2; 48,6; 31,7; 19,0; 13,2.

1-hexil-3-metil-imidazólium-trifluor-metánszulfonát, [C₆mim][TfO] előállítása:

10,66 g 1-hexil-3-metil-imidazólium-bromidot (43,1 mmol) feloldottunk 80 ml diklór-metánban, az oldatot jeges vízben hűtöttük, és keverés közben 10,00 g trifluor-metánszulfonsavat (66,6 mmol) csepegtettünk. A fejlődő hidrogén-bromid gázt vízben elnyeltük, majd a trifluor-metánszulfonsav beadagolása és a pezsgés abbamaradása után a reakcióelegyet két órán keresztül forraltuk. Egy külön edényben kálium-hidroxidhoz tömény ammónia-oldatot csepegtettünk, és az így fejlődő ammónia gázt egy kálium-hidroxidos csövön keresztül vezetve buborékoltattuk az ionos folyadék diklór-metános oldatába. A kivált ammónium-bromidot és triflátot szűréssel eltávolítottuk, a szerves fázist vízzel mostuk, amíg a vizes frakció semleges nem lett. A diklór-metános oldatot neutrális alumínán egy éjszakára állni hagytuk, szűrtük és az oldószert lepároltuk. A kapott, viszkózus, színtelen folyadékot 60°C-on, vákuumban szárítottuk. A hozam 11,9 g (87%) volt. Elemanalízis ($C_{11}H_{19}F_3N_2O_3S$): Számított: C 41,76; H 6,05; N 8,86. Mért: C 41,20; H 6,17; N 9,02. 1H -NMR (300 MHz, kloroform- d_3 , δ /ppm): 9,24 (s, 1H); 7,90 (s, 1H); 7,84 (s, 1H); 4,49 (t, 2H, J = 7,1 Hz); 4,23 (s, 3H); 2,15 (széles jel, 2H); 1,56 (széles jel, 6H); 1,10 (széles jel, 3H). ^{13}C -NMR (75,47 MHz, kloroform- d_3 , δ /ppm): 135,6; 122,8; 122,0; 119,9 (q, J_{C-F} = 320,3 Hz); 48,8; 35,0; 30,0; 29,0; 24,7; 21,3; 12,7.

Etil-trifluor-metánszulfonát előállítása:¹³⁵

Egy egy nyakú, 1 L-es lombikot ellátunk egy mágneses keverőbabával és egy csepegtető tölcsérrel. Az így összeállított rendszert vákuumban, hőlégpuskával kihevítettük, majd nitrogéngázzal feltöltöttük, az eljárást még kétszer megismételtük. A lehűlt lombikba nitrogén atmoszféra alatt 28,260 g, foszfor-pentoxidról frissen desztillált trifluor-metánszulfonsav-anhidridet (100 mmol), majd 200 ml, szintén foszfor-pentoxidról ledesztillált diklór-metánt fecskendeztünk. Az oldatot szárazjeges acetonos fürdőben lehűtöttük, majd megkezdtük a 7,425 g, foszfor-pentoxidról frissen desztillált dietil-éter (100 mmol) 60 ml diklór-metánban készült oldatának lassú adagolását. A csepegtetés végeztével a reakcióelegyet a szárazjeges acetonos fürdőben, egy éjszakán át kevertettük, miközben hagytuk szobahőmérsékleten felmelegedni. A nyers terméket, a diklór-metán lepárlása után, desztillációval tisztítottuk, amelynek során 23,5 g (66%) etil-trifluor-metánszulfonátot kaptunk. A színtelen folyadék vízre nagyon érzékeny, már a levegő nedvesség tartalmának hatására is hidrolizál. Forráspont: 114-115°C. ¹H-NMR (300 MHz, kloroform-*d*₃, δ /ppm): 4,58 (q, 2H, $J=7,0$ Hz); 1,42 (t, 3H, $J=7,0$). ¹³C-NMR (75,47 MHz, kloroform-*d*₃, δ /ppm): 119,5 (q, $J_{C-F}=318,0$ Hz); 75,1; 14,7.

1-etil-3-metil-imidazólium-trifluor-metánszulfonát, [C₂mim][TfO] előállítása:¹³⁶

37,31 g frissen desztillált etil-triflátot (209 mmol) nitrogén atmoszféra alatt egy Schlenk edénybe helyeztünk. A Schlenk edényt jeges fürdőbe merítettük, és nitrogén atmoszféra alatt, lassú csepegtetéssel hozzáadtunk 16,88 g, kálium-hidroxidról frissen desztillált N-metil-imidazolt (206 mmol). A csepegtetés végeztével a reakcióelegyet egy éjszakán át kevertettük szobahőmérsékleten. Az ionos folyadékot először három órán keresztül szobahőmérsékleten, majd 60°C-on nagy vákuumban kevertettük. A hozam kvantitatív volt. A termék színtelen, higroszkópos, viszkózus folyadék. ¹H-NMR (250 MHz, aceton-*d*₆, δ /ppm): 8,90 (s, 1H); 7,70 (s, 1H); 7,62 (s, 1H); 4,29 (t, 2H, $J=7,1$ Hz); 3,96 (s, 3H); 1,49 (t, 3H). ¹³C-NMR (62,5 MHz, aceton-*d*₆, δ /ppm): 138,0; 125,2; 123,6; 119,9 (q, $J_{C-F}=320,7$ Hz); 46,3; 37,2; 16,2. ¹⁹F-NMR (235 MHz, aceton-*d*₆, δ /ppm): -80,3.

1-(2'-etoxi-etil)-3-metil-imidazólium-bisz(trifluor-metánszulfonil)-imid, [C₂OC₂mim][NTf₂] előállítása:¹³⁷

8,04 g N-metil-imidazolt (98,0 mmol) nitrogén atmoszféra alatt összekevertünk 12,25 g 2-etoxi-etil-kloriddal (113 mmol) az edényt lezártuk, és a reakcióelegyet 105°C-on két napig kevertettük. A kezdetben halványsárga, homogén elegyből a melegítés hatására az 1-(2'-etoxi-etil)-3-metil-imidazólium-klorid sűrű, barna folyadékként különült el. Két nap után az egész reakcióelegy viszkózus, barna folyadékká alakult át, amelyet feloldottunk 70 ml desztillált vízben, és csontszénnel derítettünk. A kapott szintelen oldathoz, erőteljes kevertetés közben, 33,61 g lítium-bisz(trifluor-metánszulfonil)-imid (117 mmol) 30 ml-es vizes oldatát adagoltuk. Az adagolás hatására halványsárga olaj cseppek jelentek meg, amelyek a reakció végeztével egy különálló, sűrű folyadék fázisként a reakció edény alján ülepedtek le. A nyers ionos folyadékról a vizes fázist elválasztottuk, és 3x150 ml diklór-metánnal mostuk. A szerves frakciókat egyesítettük, 50 ml desztillált vízzel mostuk, és magnézium-szulfáton száradni hagytuk. Szűrés után a diklór-metánt lepároltuk, és az oldószer maradékokat 50°C-on, nagy vákuumban eltávolítottuk. 36,24 g (85%) [C₂OC₂mim][NTf₂]-t kaptunk termékként, amely egy viszkózus, halványsárga, higroszkópos folyadék. ¹H-NMR (300 MHz, kloroform-*d*₃, δ/ppm): 7,69 (s, 1H); 6,62 (s, 1H); 6,53 (s, 1H); 3,46 (széles jel, 2H); 2,89 (széles jel, 2H); 2,63 (q, 2H, *J*= 6,6 Hz); 0,24 (t, 3H, *J*=6,8 Hz). ¹³C-NMR (75,47 MHz, kloroform-*d*₃, δ/ppm): 136,4; 123,2; 122,9; 119,9 (q, *J*_{C-F}= 320.6 Hz); 67,5; 66,1; 49,7; 35,6; 14,0.

Benzil-nitrát előállítása:¹³⁸

18,91 g ezüst-nitrátot (111 mmol) hűtés közben feloldottunk 50 ml acetonitrilben. A hideg oldathoz 17,10 g benzil-bromidot (100 mmol) csepegtettünk, aminek hatására a reakcióelegyből sárga csapadék vált ki. Az adagolás befejezése után a sárga szuszpenziót szobahőmérsékleten kevertettük egy éjszakán át. A kivált ezüst-bromid csapadékot neutrális aluminán szűrtük, dietil-éterrel mostuk. A szerves oldatot (~ 150 ml) 3x30 ml desztillált vízzel mostuk, magnézium-szulfáton szárítottuk, majd bepároltuk. A nyers terméket vákuumban desztillálva, 13,36 g (87%) benzil-nitrátot kaptunk. A termék halványsárga folyadék, forráspont: 64-65°C, *p*< 1 Hgmm. ¹H-NMR (250 MHz, kloroform-*d*₃, δ/ppm): 7,47 (széles jel, 5H); 5,46 (s, 2H). ¹³C-NMR (62,5 MHz, kloroform-*d*₃, δ/ppm): 132,3; 129,5; 129,2; 128,9; 75,0. MS (EI) *m/z* (rel. int. %): 153 (M⁺, 53), 107 (55), 106

(48), 105 (66), 91 (76), 79 (62), 77 (100).

Benzil-alkohol oxidációja cérium-ammónium-nitráttal 1-etil-3-metil-imidazólium-triflátban:

548 mg cérium-ammónium-nitrátot (1 mmol) és egy mágneses keverőbabát belehelyeztünk egy Schlenk edénybe és 2,603 g [C₂mim][TfO]-t (10 mmol) adtunk hozzá. A Schlenk edényt gumi dugóval lezártuk, levákuumoztuk majd nitrogénnel feltöltöttük. A légtér vákuumozását és a nitrogénnel való feltöltését még kétszer megismételtük. A cérium(IV)-ammónium-nitrát lassan feloldódott az ionos folyadékban és egy halvány narancssárga oldatot kaptunk. A gumi dugón keresztül az oldatba fecskendeztünk 54 mg benzil-alkoholt (0,5 mmol), amitől az oldat színe mélyvörösre változott. A Schlenk edényt 100°C-os olajfürdőbe merítettük és hat órán át kevertettük. A reakció végeztével a halványsárga reakcióelegyet szobahőmérsékleten lehűtöttük, ötször 5 ml toluollal alaposan összeráztuk. A fázisok szétválása után, a felső, terméket tartalmazó, toluolos oldatot fecskendővel eltávolítottuk az edényből. A szerves frakciókat összegyűjtöttük, és magnézium-szulfáton szárítottuk, és az oldatot bepároltuk. A maradék oldószer eltávolításával (50°C, nagy vákuum) 50 mg (94%) benzaldehydet kaptunk.

Aromás vegyületek reakciója cérium(IV)-sókkal ionos folyadékokban:

1 mmol cérium-sót és 10 mmol ionos folyadékot egy Schlenk edénybe helyeztünk, az edényt gumi dugóval lezártuk. A légtérét vákuummal, nitrogén oxigénmentesítettük, majd a 0,5 mmol szerves anyagot nitrogén atmoszféra alatt az edénybe juttattuk. A folyadékokat fecskendővel a gumi dugón keresztül, a szilárd anyagokat a dugó levételével, nitrogén áramoltatása közben adtuk a cériumos oldathoz. Majd a reakcióelegyet adott hőmérsékleten, adott ideig kevertettük. A terméket toluolos extrakcióval (5 x 5 ml) nyertük ki. A 3,5-bisz(trifluormetil)-benzil-alkohol és a 2,3,4,5,6-pentafluor-benzil-alkohol oxidációját 125°C-on, nyolc órán keresztül végeztük. Az 1,4-hidrokinon esetén a reakció szobahőmérsékleten két óra alatt teljesen végbement.

Összefoglalás

A szacharózból redukív dehidratálással sikerült egy lépésben γ -valerolaktont előállítani. Ezt további hidrogénezéssel, a reakciókörülményektől függően, 1,4-pentándiollá illetve 2-metil-tetrahidrofuránná redukáltunk. Utóbbit sikerült alkánok elegyévé átalakítani. A szacharózból ilyen módon előállított vegyületek, valamint a metanol, az etanol, és a metil-terc-butyl-éter fizikai és kémiai sajátságait összevetve arra a felismerésre jutottunk, hogy a γ -valerolakton kiemelkedően jó tulajdonságokkal rendelkezik. Alacsony toxicitása, alacsony olvadás-, magas forrás- és lobbanáspontja alkalmassá teszi arra, hogy nagy mennyiségben is biztonságosan szállítható legyen a Föld bármely pontjára. A 95-ös oktánszámú motorbenzin és γ -valerolakton 9/1 arányú elegyén végzett vizsgálatok azt mutatták, hogy a γ -valerolakton üzemanyag-adalékként is használható. A levulinsav hangyasavval történő transzfer hidrogénezése egy újabb lépés a fenntarthatóság irányába, ugyanis a hidrogénforrásként alkalmazott hangyasav a szénhidrátok dehidratálásakor keletkező levulinsav társterméke. Ezzel a kísérletsorozattal demonstráltuk azt, hogy a megújuló szénhidrátokból elő lehet állítani a szerves vegyipar számára hasznos kiindulási anyagokat.

Munkánk második részét szerves vegyületek cérium(IV)-sókkal végzett oxidációjának vizsgálata képezte. Célunk az volt, hogy a reakciót ionos folyadékokban hajtsuk végre. Az ionos folyadékok használatával azt akartuk elérni, hogy az oxidáció homogén körülmények között történő lejátszódása után a terméket könnyen elválaszthassuk a cérium-sót tartalmazó ionos folyadékos fázistól, és így lehetőség nyíljon a cérium-ionok kémiai vagy elektrokémiai újrahasznosítására. Kísérleteink azt mutatták, hogy az oxidáció végrehajtásához oldószerként az 1-etil-3-metil-imidazólium-triflát ionos folyadék, oxidálószerként pedig a cérium(IV)-ammónium-nitrát használata a legmegfelelőbb. E rendszer segítségével a benzil-alkoholt 100°C-on, 6 óra alatt teljes mértékben sikerült benzaldehyddé átalakítani. A reakció körülmények optimalizálása mellett a reakciót kiterjesztettük más, benzil-alkoholhoz hasonló szerkezetű, anyagok oxidációjára. Az 1-etil-3-metil-imidazólium-triflát termikus és kémiai stabilitása lehetővé tette, hogy az adott reakciót a hagyományos oldószerek forráspontjánál magasabb hőmérsékleten is végrehajtsuk, ami a benzil-alkohol oxidációjánál rövidebb reakció időt és nagyobb szelektivitást eredményezett.

Abstract

The reductive dehydration of carbohydrates resulted in the formation of γ -valerolactone, which was subsequently hydrogenated to 1,4-pentanediol or 2-methyltetrahydrofuran, depending on the reaction conditions. We have also shown that a mixture of alkanes can be obtained by further hydrogenation of 2-methyltetrahydrofuran. Comparing the obtained oxygenates with methanol, ethanol and methyl t-butyl ether, we realized that γ -valerolactone has very attractive properties. Its low toxicity, low melting point, high boiling and flash points make it a very safe liquid that can be transported all over the world with low risk. Tests run on blends prepared by mixing gasoline to γ -valerolactone in 9 to 1 ratio showed that γ -valerolactone can also be used as fuel additive. The transfer hydrogenation of levulinic acid with formic acid is an important step towards sustainability. Formic acid is obtained together with levulinic acid by the dehydration of carbohydrates. Thus it is a renewable hydrogen source, making the synthesis of γ -valerolactone really sustainable. These experiments demonstrate the possibility of the production of compounds useful for the chemical industry from renewable resources like carbohydrates.

The second part of our work focused on the cerium(IV)-mediated oxidation of organic compounds in ionic liquids. The use of an ionic liquid as solvent may allow running the reaction in a homogeneous system and facilitate the separation of the product from the cerium-containing ionic liquid phase, which can help to recycle the cerium salt. Experiments revealed that the use of cerium ammonium nitrate as oxidant and 1-ethyl-3-methylimidazolium triflate as solvent gave the best results. The yield of benzaldehyde was quantitative after 6 hours at 100°C. We have shown that derivatives of benzyl alcohol can also be oxidized with good results. The thermal and chemical stability of 1-ethyl-3-methylimidazolium triflate gave the possibility to run the reaction at temperatures higher than in the case of traditional solvents resulting in better selectivity and shorter reaction times.

Irodalomjegyzék

1. R. Carlson, *Silent Spring*, Houghton Mifflin Co., New York, 1962
2. P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, 1998
3. Barta K., Csékei M., Csihony Sz., Mehdi H., Horváth I. T., Pusztai Z., Vlád G., *Magyar Kémikusok Lapja*, **2000**, 55, 173-181.
4. R. A. Sheldon, *Chem. Tech.*, **1994**, 24, 38-47.
5. A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2411-2502.
6. F. H. Mattson, R. A. Volpenhein, US 3600186, **1971**
7. F. W. Lichtenthaler, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 728-737.
8. K. L. Wasewar, A. A. Yawalkar, J. A. Moulijn, V. G. Pangarkar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, 43, 5969-5982.
9. E. S. Lipinsky, R. G. Sinclair; *Chem. Eng. Prog.*; **1986**, 82, 26-32.; R. Datta, S. P. Tsai, P. Bonsignore, S. H. Moon, J. R. Frank, *FEMS Microbiol. Rev.* **1995**, 16, 221-231.; K. Buchta, *Biotechnology*, **1983**, 3, 409-412.
10. C. Paparizos, W. G. Shaw, S. R. Dolhyj, EP 181718, **1985**; R. A. Sawicki, US 4729978, **1988**; P. C. Walkup, C. A. Rohrmann, R. T. Hallen, D. E. Eakin, US 5071754, **1991**; P. C. Walkup, C. A. Rohrmann, R. T. Hallen, D. E. Eakin, US 5252473, **1993**; A. Takafumi, H. Shnichi, US 5250729, **1993**
11. T. A. Werpy, J. G. Frye, A. H. Zacher, D. J. Miller, EP 1935487, **2008**; Z. Zhang, J. E. Jackson, D. J. Miller, *Appl. Catal. A*, **2001**, 219, 89-98.
12. G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 1549-1551.
13. T. A. Werpy, J. G. Frye, A. H. Zacher, D. J. Miller, US 6841085, **2005**
14. Z. Srokol, A.-G. Bouche, A. van Estrik, R. C. J. Strik, T. Maschmeyer, J. A. Peters, *Carbohydr. Res.*, **2004**, 339, 1717-1726.
15. M. Gibbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 3964-3965.; A. V. Ellis, M. A. Wilson, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 8469-8474.
16. G. J. Mulder, *J. Prakt. Chem.*, **1840**, 21, 219.
17. D. Montané, J. Salvadó, C. Torras, X. Farriol, *Biomass Bioenergy*, **2002**, 22, 295-304.
18. C. Moreau, R. Durand, D. Peyron, J. Duhamet, P. Rivalier, *Ind. Crop. Prod.*, **1998**, 7, 95-99.

19. W. N. Haworth, W. G. M. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1944**, 667-670.
20. H. E. Van Dam, A. P. G. Kieboom, H. Van Bekkum, *Starch-Starke*, **1986**, 38, 95-101.
21. M. J. Antal, W. S. L. Mok, G. N. Richards, *Carbohydr. Res.*, **1990**, 199, 91-109.
22. B. F. M. Kuster, *Starch-Starke*, **1990**, 42, 314-321.
23. J. Horvat, B. Klaić, B. Metelko, V. Sunjic, *Tetrahedron Lett.*, **1985**, 26, 2111-2114.
24. J. Lewkowski, *ArkiVoc*, **2001**, 2, 17-54.
25. B. F. M. Kuster, H. J. C. Van der Steen, *Starch-Starke*, **1977**, 29, 99-103.
26. P. Rivalier, J. Duhamet, C. Moreau, R. Durand, *Catal. Today*, **1995**, 24, 165-171.
27. Y. Nakamura, S. Morikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1980**, 53, 3705-3706.
28. C. Moreau, R. Durand, S. Razigade, J. Duhamet, P. Faugeras, P. Rivalier, P. Ros, G. Avignon, *Appl. Catal. A-General*, **1996**, 145, 211-224.
29. C. Carlini, M. Giuttari, A. M. R. Galletti, G. Sbrana, T. Armaroli, G. Busca, *Appl. Catal. A*, **1999**, 183, 295-302.
30. T. Armaroli, G. Busca, C. Carlini, M. Giuttari, A. M. R. Galletti, G. Sbrana, *J. Mol. Catal. A*, **2000**, 151, 233-243.
31. F. Benvenuti, C. Carlini, P. Patrono, A. M. R. Galletti, G. Sbrana, M. A. Massucci, P. Galli, *Appl. Catal. A*, **2000**, 193, 147-153.
32. C. Carlini, P. Patrono, A. M. R. Galletti, G. Sbrana, *Appl. Catal. A*, **2004**, 275, 111-118.
33. K. Seri, Y. Inoue, H. Ishida, *Chem. Lett.*, **2000**, 22-23.
34. K. Seri, Y. Inoue, H. Ishida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2001**, 74, 1145-1150.
35. C. Fayet, J. Gelas, *Carbohydr. Res.*, **1983**, 122, 59-68.
36. C. Lansalot-Matras, C. Moreau, *Catal. Commun.*, **2003**, 4, 517-520.
37. H. Zhao, J. E. Holladay, H. Brown, Z. C. Zhang, *Science*, **2007**, 316, 1597-1600.
38. B. F. McKenzie, *Org. Synth.*, **1929**, 9, 50-51.; R. W. Thomas, H. A. Schuette, *J. Am. Chem. Soc.*, **1931**, 53, 2324-2328.; J. Dahlmann, *Chem. Ber.*, **1968**, 101, 4251-4253.; P. E. Shaw, J. H. Tatum, R. E. Berry, *Carbohydr. Res.*, **1967**, 5, 266-273.; B. Girisuta, L. P. B. M. Janssen, H. J. Heeres, *Chem. Eng. Res. Des.*, **2006**, 84, 339-349.
39. W. W. Moyer, US 2270328, **1942**
40. S. W. Fitzpatrick, WO 8910362, **1989**
41. S. W. Fitzpatrick, WO 9640609, **1996**
42. R. A. Schraufnagel, H. F. Rase, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1975**, 14, 40-44.

43. K. Lourvanij, G. L. Rorrer, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **1997**, *69*, 35-44.; J. Jow, G. L. Rorrer, M. C. Hawley, D. T. A. Lamport, *Biomass*, **1987**, *14*, 185-194.; K. Lourvanij, G. L. Rorrer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, *32*, 11-19.; K. Lourvanij, G. L. Rorrer, *Appl. Catal. A*, **1994**, *109*, 147-165.
44. R. H. Leonard, *Ind. Eng. Chem.*, **1956**, *48*, 1331-1341.
45. J. Y. Cha, M. A. Hanna, *Ind. Crops. Prod.*, **2002**, *16*, 109-118.
46. J. H. von Helberger, S. Ulubay, H. Civelekoglu, *Ann.*, **1949**, *561*, 215-220.
47. A. P. Dunlop, S. Smith, US 2676186, **1955**
48. E. Benedikt, H.-P. Kost, *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem. Org. Chem.*, **1986**, *41*, 1593-1594., H. J. Ha, S. K. Lee, Y. J. Ha, J. W. Park, *Synth. Commun.*, **1994**, *24*, 2557-2562.; L. Moens, US 5907058, **1999**
49. A. Ano, H. Funahashi, K. Nakao, Y. Nishizawa, *J. Biosci. Bioeng.*, **2000**, *89*, 176-180.; C. Choi, B.-S. Hong, H.-C. Sung, H.-S. Lee, J.-H. Kim, *Biotechnol. Lett.*, **1999**, *21*, 551-554.
50. A. A. Bader, A. B. Kontowicz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, *76*, 4465-4466.; R. E. W. Romeo, Z. G. Gardlund, US 3567686, **1971**
51. H. A. Schuette, R. W. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **1930**, *52*, 3010-3012.; H. S. Broadbent, T. G. Selin, *J. Org. Chem.*, **1963**, *28*, 2343-2345.; A. P. Dunlop, J. Madden, US 2786852, **1957**; L. E. Manzer, K. W. Hutchenson, US 6946563, **2003**; L. E. Manzer, WO 2002074760, **2002**; L. E. Manzer, US 6617464, **2003**
52. R. V. Christian, H. D. Brown, R. M. Hixon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, *69*, 1961-1963.
53. F. Joó, Z. Tóth, M. T. Beck, *Inorg. Chim. Acta*, **1977**, *25*, L61-L62; K. Osakada, T. Ikariya, S. Yoshikawa, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 79-90.
54. K. Folkers, H. Atkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1932**, *54*, 1145-1154.
55. D. C. Elliott, J. G. Frye, US 5883266, **1999**
56. W. L. Shilling, US 32355562, **1996**; L. R. Crook, B. A. Jansen, K. E. Spencer, D. H. Watson, GB 1036694, **1996**
57. L. E. Manzer, F. E. Herkes, US 2004192933, **2003**; L. E. Manzer, US 6743819, **2003**
58. G. Braca, A. M. R. Galletti, G. Sbrana, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *417*, 41-49.
59. A. Behr, V. A. Brehme, *Adv. Synth. Catal.*, **2002**, *344*, 525-532.
60. Y. Hara, H. Inagaki, S. Nishimura, K. Wada, *Chem. Lett.*, **1992**, 1983-1986.
61. A. V. Plakhotnyk, L. Ernst, R. Schmutzler, *J. Fluorine Chem.*, **2005**, *126*, 27-31.

62. R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh, H. Fujii, *Science*, **1998**, *280*, 560-564.
63. J. E. Price, A. N. Williamson, R. F. Schramm, B. B. Wayland, *Inorg. Chem.*, **1972**, *11*, 1280-1284.; I. Bar-Nahum, A. M. Khenkin, R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 10236-10237.
64. F. Joó, *Aqueous Organometallic Catalysis, a Catalysis by Metal Complexes című könyvsorozat 23-ik fejezete*, B. R. James, P. W. N. M. van Leeuwen, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2001
65. S. Ogo, T. Abura, Y. Watanabe, *Organometallics*, **2002**, *21*, 2964-2969.
66. N. Menashe, E. Salant, Y. Shvo, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *514*, 97-102.; C. P. Casey, S. W. Singer, D. R. Powell, R. K. Hayashi, M. Kavana, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 1090-1100.
67. I. T. Horváth, H. Mehdi, V. Fábos, L. Boda, L. T. Mika, *Green Chem.*, **2008**, *10*, 238–242.
68. V. Fábos, G. Koczó, H. Mehdi, L. Boda, I. T. Horváth, *Energy Environ. Sci.*, **2009**, DOI: 10.1039/b900229b, www.rsc.org
69. G. Vlád, I. T. Horváth, *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, 6550-6552.
70. N.V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 123-150.
71. P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, 2002
72. P. Böhnote, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 1168-1178.
73. P. Walden, *Bull. Acad. Impér. Sci. St. Pétersbourg*, **1914**, *8*, 404-422.
74. C. Graenacher, US 1943176, **1934**
75. T. P. Wier, F. H. Hurley, US 2446349, **1948**
76. F. H. Hurley, T. P. Wier, *J. Electrochem. Soc.*, **1951**, *98*, 203-206.; F. H. Hurley, T. P. Wier, *J. Electrochem. Soc.*, **1951**, *98*, 207-212.
77. H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 3264-3265.
78. R. J. Gale, B. Gilbert, R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 2728-2729.
79. J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson and C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 1263-1264.

80. J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 965-967.
81. E. I. Cooper, É. J. M. O'Sullivan, in '*Eighth International Molten Salt Symposium*', vol. 92-116, pp 386-396, ed. R. J. Gale, G. Blombgren and H. Kojima, The Electrochemical Society, Inc. Pennington, New Jersey, 1992.
82. A. Stark, K. R. Seddon, in '*Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology*', ed. A. Seidel, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2007, vol. 26, pp. 836-920.
83. M. Freemantle, *Chem. Eng. News*, **1998**, 76, 32-37.
84. U. Zoller, *Tetrahedron*, **1988**, 44, 7413-7426.
85. J. Wang, H. Wang, S. Zhang, H. Zhang, Y. Zhao, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111, 6181-6188.
86. J. S. Wilkes, in '*Ionic Liquids in Synthesis*', pp 2, ed.: P. Wasserscheid, T. Welton, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, 2002
87. A. J. Arduengo, US 5077414, 1991; J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3667-3692.; X. Chen, X. Li, A. Hua, F. Wang, *Tetrahedron Assym.*, **2008**, 19, 1-14.
88. Y. Chauvin, B. Gilbert, I. Guibard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 1715-1716.
89. H. Olivier, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 146, 285-289.
90. Y. Chauvin, S. Einloft, H. Olivier, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, 34, 1149-1155.
91. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/chauvin-slides.pdf
92. J. A. Boon, J. A. Levisky, J. L. Pflug, J. S. Wilkes, *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 480-483.; P. K. G. Hodgson, M. L. M. Morgan, B. Ellis, A. A. K. Abdul-Sada, M. P. Atkins, K. R. Seddon, US 5994602, **1999**; P. Wasserscheid, B. Ellis, H. Fabienne, WO 0041809, **2000**; F. G. Sherif, L.-J. Shyu, C. C. Greco, US 5824832, **1998**
93. C. J. Adams, M. J. Earle, G. Roberts, K. R. Seddon, *Chem. Commun.*, 1998, 2097-2098.; M. H. Valkenberg, C. de Castro, W. F. Hölderich, *Appl. Catal. A.*, **2001**, 215, 185-190.; P. N. Davey, M. J. Earle, C. P. Newman, K. R. Seddon, WO 9919288, **1999**
94. S. Csihony, H. Mehdi, I. T. Horváth, *Green Chem.*, **2001**, 3, 307-309.; S. Csihony, H. Mehdi, Z. Homonnay, A. Vértes, Ö. Farkas, I. T. Horváth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 680-685.; S. Csihony, A. Bodor, J. Rohonczy, I. T. Horváth, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **2002**, 2861-2865.

95. P. Goodrich, C. Hardacre, H. Mehdi, P. Nancarrow, D. W. Rooney, J. M. Thompson, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, *45*, 6640-6647.
96. R. W. J. Westerhout, J. A. M. Kuipers, W. P. M. van Swaaij, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, *37*, 841-847.; P. N. Barnes, K. A. Grant, K. J. Green, N. D. Lever, WO 0040673, **2000**.
97. J. Dupont, P. A. Z. Suarez, A. P. Umpierre, R. F. De Souza, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2000**, *11*, 293-297.; D. Zhao, P. J. Dyson, G. Laurency, J. S. McIndoe, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2004**, *214*, 19-25.
98. A. L. Monteiro, F. K. Zinn, R. F. de Souza, J. Dupont, *Tetrahedron Assym.*, **1997**, *2*, 177-179.
99. L. Xu, W. Chen, J. Xiao, *Organometallics*, **2000**, *19*, 1123-1127.; D. E. Kaufmann, M. Nouroozian, H. Henze, *Synlett*, **1996**, 1091-1092.; W. A. Herrmann, V. P. W. Böhm, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *572*, 141-145; V. P. W. Böhm, W. A. Hermann, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 1017-1025.
100. C. J. Mathews, P. J. Smith, T. Welton, *Chem. Comm.*, **2000**, 1249-1250.
101. S. T. Handy, X. Zhang, *Org. Lett.*, **2001**, *3*, 233-236.
102. A. R. Gholap, K. Venkatesan, R. Pasricha, T. Daniel, R. J. Lahoti, K. V. Srinivasan, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 4869-4872.; H. Cao, L. McNamee, H. Alper, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 5281-5284.
103. J. Sirieix, M. Ossberger, B. Betzemeier, P. Knochel, *Synlett*, **2000**, *11*, 1613-1615.
104. D. Appleby, C. L. Hussey, K. R. Seddon, J. E. Turp, *Nature*, **1986**, *323*, 614-616; A. J. Dent, K. R. Seddon, T. Welton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 315-316.
105. S. T. Handy, *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 4659-4662.; M. C. Law, K.-Y. Wong, T. H. Chan, *Chem. Commun.*, **2006**, 2457-2459., T. Itoh, K. Kude, S. Hayase, M. Kawatsura, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 7774-7777.
106. T. Kitazume, K. Kasai, *Green Chem.*, **2001**, *3*, 30-32.
107. P. Kotrusz, I. Kmentova, B. Gotov, S. Toma, E. Solcaniova, *Chem. Commun.*, **2002**, *21*, 2510-2511.; N. S. Chowdari, D. B. Ramachary, C. F. III. Barbas, *Synlett*, **2003**, *12*, 1906-1909.; S. Luo, L. Zhang, X. Mi, Y. Qiao; J.-P. Cheng, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 9350-9352.; D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 5606-5655., P. D. de Maria, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, *47*, 6960-6968.; Z. Yacob, J. Shah, J. Leistner, J. Liebscher, *Synlett*, **2008**, *15*, 2342-2344.

108. S. Park, R. J. Kazlauskas, *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 8395.; M. Erbedinger, A. J. Mesiano, A. J. Russel, *Biotechnol. Prog.*, **2000**, *16*, 1129.; A. Laszlo, D. L. Compton, *Biotechnol. Bioeng.*, **2001**, *75*, 181.; P. Lozano, T. de Diego, J.-P. Guegan, M. Vaultier, J. L. Iborra, *Biotechnol. Bioeng.*, **2001**, *75*, 563.; R. Madeira Lau, F. van Rantwijk, K. R. Seddon, R. A. Sheldon, *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 4189.
109. F. Liu, M. B. Abrams, R. T. Baker, W. Tumas, *Chem. Commun.*, **2001**, 433–434.; R. A. Brown, P. Pollet, E. McKoon, C. A. Eckert, C. L. Liotta, P. G. Jessop, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 1254–1255.
110. L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, J. F. Brennecke, *Nature*, **1999**, *299*, 28–29.; L. A. Blanchard, J. F. Brennecke, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, *40*, 287–292.
111. V. Fábos, D. Lantos, A. Bodor, A.-M. Bálint, L. T. Mika, L. O. E. Sielcken, A. Cuiper, I. T. Horváth, *Chem. Sus. Chem.*, **2008**, *1*, 189-192.
112. D. Zhao, Y. Liao, Z. Zhang, *Clean*, **2007**, *35*, 42-48.
113. K. J. Kulacki, G. A. Lamberti, *Green Chem.*, **2008**, *10*, 104-110.
114. M. Matsumoto, K. Mochiduki, K. Kondo, *J. Biosci. Bioeng.*, **2004**, *98*, 344-347.
115. C. Pretti, C. Chiappe, D. Pieraccini, M. Gregori, F. Abramo, G. Monni, L. Intorre, *Green Chem.*, **2006**, *8*, 238-240.
116. C.-W. Cho, T. P. T. Pham, Y.-C. Jeon, Y.-S. Yun, *Green Chem.*, **2008**, *10*, 67-72.
117. T. L. Ho, *Synthesis*, **1973**, 347-354.
118. G. A. Molander, *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 29-68.
119. W. S. Trahanovsky, L. B. Young, G. L. Brown, *J. Org. Chem.*, **1967**, *32*, 3865-3868; L. B. Young, W. S. Trahanovsky, *J. Org. Chem.*, **1967**, *32*, 2349-2350.
120. V. Nair, J. Mathew, J. Prabhakaran, *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, 127-132.
121. H. Firouzabadi, N. Iranpoor, *Synth. Commun.*, **1984**, *14*, 875-882.; H. Firouzabadi, N. Iranpoor, F. Kiaeezadeh, J. Toofan, *Synth. Commun.*, **1984**, *14*, 973-981.
122. T.-L. Ho, *Synth. Commun.*, **1979**, *9*, 237-239.; D. P. Riley, M. R. Smith, P. E. Correa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**; *110*, 177-180.; E. Baciocchi, A. Piermattei, R. Ruzziconi, *Synth. Commun.*, **1988**, *18*, 2167-2171.
123. H. C. Ho, T.-L. Ho, C. M. Wong, *Can. J. Chem.*, **1972**, *50*, 2718-2721; A. M. Sepulchre, G. Vass, S. D. Gero, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 3619-3620.
124. S. Kanemoto, H. Tomioka, K. Oshima, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1986**, *59*, 105-108; N. Al-Haq, A. C. Sullivan, J. R. H. Wilson, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*,

- 769-771.; J. Skarzewski, *Tetrahedron*, **1984**, *40*, 4997-5000.; J. Christoffers, T. Kauf, T. Werner, M. Rössle, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 2601-2608.; M. Rössle, T. Werner, W. Frey, J. Christoffers, *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, 5031-5038.; J. Christoffers, T. Werner, W. Frey, A. Baro, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 4879-4886.
125. R. P. Kreh, R. M. Spotnitz, J. T. Lundquist, *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, 1526-1531., F. L. S. Purgato, M. I. C. Ferreira, J. R. Romero, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, *161*, 99-104., C. J. Slevin, J. Zhang, P. R. Unwin, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 3019-3025.
126. A. Fischer, G. N. Henderson, *Synthesis*, **1985**, 641-643.
127. J. Skrzewski, E. Cihacz, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, *57*, 271-274.
128. J. Morey, J. M. Saá, *Tetrahedron*, **1993**, *49*, 105-112.
129. G. Bar, F. Bini, A. F. Parsons, *Synth. Commun.*, **2003**, *33*, 213-222.
130. P. Warneck, *Chemistry of the Natural Atmosphere*; Academic Press: San Diego, 1988.
131. T. Imamoto, Y. Koide, S. Hiyama, *Chem. Lett.*, **1990**, 1445-1446; K. K. Laali, M. Herbert, B. Cushnyr, A. Bhatt, D. Terrano, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.*, **2001**, 578-583.
132. M. Smiglak, W. M. Reichert, J. D. Holbrey, J. S. Wilkes, L. Sun, J. S. Thrasher, K. Kirichenko, S. Singh, A. R. Katritzky, R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, **2006**, *24*, 2554-2556.
133. C. Xie, M. A. Staszak, J. T. Quatroche, C. D. Sturgill, V. V. Khau, M. J. Martinelli, *Org. Proc. Res. Dev.*, **2005**, *9*, 730-737.
134. J.-Y. Cheng, Y.-H. Chu, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, *47*, 1575-1579.
135. C. D. Beard, K. Baum, V. Grakauskas, *J. Org. Chem.*, **1973**, *38*, 3673-3677.; R. Chen, A. Schlossman, E. Breuer, G. Hagele, C. Tillmann, J. M. Van Gelder, G. Golomb, *Heteroatom Chem.*, **2000**, *11*, 470-479.; L. Leclercq, I. Suisse, G. Nowogrocki, F. Agbossou-Niedercorn, *Green Chem.*, **2007**, *9*, 1097-1103.
136. J. L. Reynolds, K. R. Erdner, P. B. Jones, *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 917-919.
137. Q. Liu, M. H. A. Janssen, F. van Rantwijk, R. A. Sheldon, *Green Chem.*, **2005**, *7*, 39-42.
138. C. Weßler, A. Homann, U. Fricke, J. Lehmann, *Eur. J. Med. Chem.*, **2003**, *38*, 581-586.

Függelék

A doktori dolgozat alapjait képező publikációk:

- I. Mehdi, H.; Bodor, A.; Lantos, D.; Horváth, I.T.; De Vos, D.E.; Binnemans, K.; *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 517-524.
- II. Horváth, I.T.; Mehdi, H.; Fábos, V.; Boda, L.; Mika, L. T.; *Green Chemistry*, **2008**, *10*, 238-242.
- III. Mehdi, H.; Fábos, V.; Tuba, R.; Bodor, A.; Mika, L. T.; Horváth, I. T.; *Topics in Catalysis*, **2008**, *48*, 49-54.