
EÖTVÖS LORÁND TUDOMÁNYEGYETEM
Természettudományi Kar

**A BUTADIÉN METOXIKARBONILEZÉSÉNEK
MECHANIZMUSVIZSGÁLATA *IN SITU* SPEKTROSKÓPIÁVAL
ÉS VÍZOLDHATÓ FOSZFINLIGANDUMOK SZINTÉZISE**

című

doktori értekezés tézisei

Készítette:

Mika László Tamás

okl. vegyészmérnök

Témavezető:

Prof. Horváth István Tamás, egyetemi tanár



Kémiai Doktori Iskola

Vezető: Prof. Inzelt György, egyetemi tanár

Szintetikus Kémia, Anyagtudomány, Biomolekuláris Kémia Program

Programvezető: Prof. Perczel András, egyetemi tanár

Budapest, 2009

- [4] Application of *in situ* High Pressure NMR Spectroscopy in the Characterization of Key Intermediates of the Cobalt-Catalyzed Hydromethoxycarbonylation of 1,3-Butadiene. Bodor, A.; Tuba, R.; Mika, L. T.; I. Tóth; H.; Horváth, I. T. *XVI. International Conference on NMR Spectroscopy*, June 29 – July 3, **2003**, Cambridge, UK. Book of Abstracts P 8.6
- [5] Reaction Monitoring in Conventional and Green Solvents by ReactIR™ Csihony, Sz.; Mehdi, H.; Tuba, R.; Mika, L.T.; Horváth, I. T. *International Conference on Green Solvents for Catalysis*, October 13-16, **2002**, Bruchsals, Germany. Book of Abstracts p. 50.

- [6] **Mika, L. T.**; Sümegi, L.; László-Hedvig, Zs.; Tüdős, F. Kinetic Investigation of Hydrogen Peroxide Decomposition in sec-Butanol and in sec-Butanol in the Presence of 1,3-Butadiene (in Hungarian) *Hung. Chem. J.* **2001**, 107, 260.
- [7] Sulfur Trioxide Containing Caprolactamium Hydrogen Sulfate: An Expanded Ionic Liquid for Large Scale Production of ϵ -Caprolactam I. T. Horváth V. Fábos, a D. Lantos, A. Bodor, A.-M. Bálint, **L. T. Mika**, O. E. Sielcken, and A. D. Cuiper In *Gas-Expanded Liquids and Near-Critical Media Green Chemistry and Engineering*, (Eds. K. W. Hutchenson, A. M. Scurto and B. Subramaniam) **2008**.
- [8] Kinetic Investigation of Hydrogen Peroxide Decomposition in sec-Butanol and in sec-Butanol in the Presence of 1,3-Butadiene. **Mika, L. T.**; Sümegi, L.; Tüdős, F. In *Handbook of Polymer Research, Monomers, Oligomers, Polymers and Copolymers*, (Eds: Richard A. Pethrick, Antonio Balda and G.E. Zaikov) **2007**.
- [9] Ipari folyamatok és technológiai alpműveletek. **Mika L. T.** *KÉMIA*, (Szerk. Náray-Szabó Gábor), Akadémiai Kiadó, Budapest, **2006**.
- [10] Catalytic Conversion of Carbohydrates to Oxigenates. H. Mehdi, R. Tuba, **L. T. Mika**, A. Bodor, K. Torkos, I. T. Horváth In *Renewable Resources and Renewable Energy* (Eds. M. Graziani and P. Fornasiero). Taylor and Francis Group, **2006**.

Szabadalmak

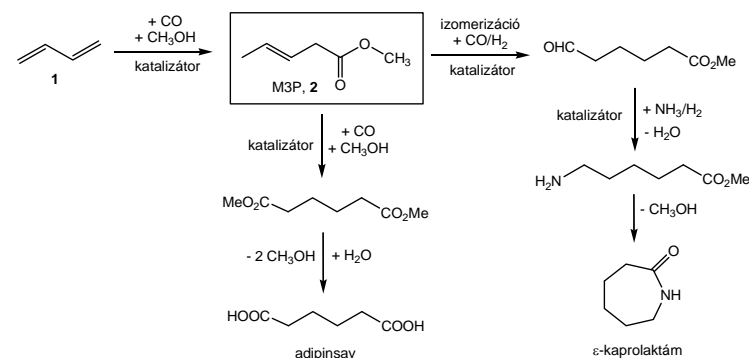
- [1] Igniting liquid comprising gamma-valerolactone and its use Horváth, I. T.; Fábos, V.; Mika, L. T. WO2009136213 A1 **2009**

Válogatott Poszterek

- [1] $\text{HCo}(\text{CO})_4$ in methanol - an acid or a hydride? L. T. Mika, A. Bodor, R. Tuba, I. Tóth and I. T. Horváth. *XVI. International Symposium on Homogeneous Catalysis, July 6-11, 2008*, Florence, Italy. Book of Abstracts p. P393.
- [2] Controlled Synthesis and Applications of Water Soluble Alkylidaryl- and Dialkylarylphosphanes. L. Orha., L. T. Mika., H. Mehdi, N. Farkas and I. T. Horváth *XVI. International Symposium on Homogeneous Catalysis, July 6-11, 2008*, Florence, Italy. Book of Abstracts p. P393.
- [3] Mechanistic Insight To Pyridine Modified Cobalt-Catalyzed Hydromethoxycarbonylation of 1,3-Butadiene L. T. Mika; R. Tuba; A. Bodor; I. Tóth; I. T. Horváth, *XVI. FECEM Conference on Organometallic Chemistry, 2005*. September 3-8, Budapest, Hungary. ISBN: 963-9319-48-1 p. 202.

1 BEVEZETÉS, CÉLKITŰZÉSEK

A műanyagipar számára fontos intermedierek, a C_6 -monomerek, ciklohexán oxidációján alapuló gyártási technológiájában erősen környezetkárosító nitrogén-oxidok (NO_x és N_2O) keletkeznek.¹ Az 1,3-butadién (**1**) kobalt-katalizált hidrometoxikarbonilezése a metil-3-pentenoát (M3P, **2**) előállításán keresztül, egy új, zöldebb szintézisutat nyithat a nyolgyártás két legfontosabb monomerjének, az ϵ -kapolaktámnak, és az adipinsavnak a gyártásában (1. ábra). A dikobalt-oktakarbonil különböző nitrogéntartalmú heterociklusok jelenlétében az átalakítás hatékony katalizátora lehet.² Annak ellenére, hogy a katalitikus reakciót többen is



1. ábra Az adipinsav és az ϵ -kapolaktám 1,3-butadién alapú szintézise

tanulmányozták és különböző reakciómechanizmust is feltételeztek,³ a katalitikus ciklus intermediereinek reakciókörülmények közötti azonosítása nem történt meg. Doktori kutatásaim első részében célul tűztem ki a katalitikus reakció megismerését, különös tekintettel annak mechanizmusára, amelynek pontosabb ismeretében

¹ Bertleff, W.; Roeper, M.; Sava, X., Carbonylation. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th. ed.*; John Wiley & Sons: New York, **2009**.

² (a) Matsuda, A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, 46, 524. (b) Bertleff, W.; Maerk, R.; Gerhard, K.; Panitz, P.; Kummer, R. BASF. EP0267497 (1987).

³ (a) Forster, D.; Hersman, A.; Morris, D. E., *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1981**, 23, 89. (b) Milstein, D.; Huckaby, J. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6150.

lehetőség nyílik olyan katalizátorrendszerek fejlesztésére, melyekkel a M3P (2) hatékonyabban és gazdaságosabban állítható elő.

A „zöldebb” ipari eljárások fejlesztése területén a megfelelő ligandumokkal módosított fémorganikus vegyületek szerepe egyre fontosabbá válik. Alkalmazásuk a laboratóriumtól az ipari méretekig mind környezetvédelmi, mind gazdasági szempontból egyre inkább előtérbe kerül. A víz, a fluoros rendszerek, az ionos folyadékok és a szuperkritikus szén-dioxid, a hagyományos oldószerekkel szemben sikeresen alkalmazott alternatív reakcióközegek,⁴ amelyekben a megfelelő ligandummal (pl.: foszfinligandum) rendelkező katalizátor alkalmazásával növelhető az atomhatékonyság és csökkenthető a katalizátorveszteség. Utóbbi a vizes kétfázisú rendszerek megoldandó problémája. Nagyobb bázicitással rendelkező ligandumok alkalmazása esetén, az erősebb fém-foszfor kötésnek köszönhetően a ligandum disszociációja visszaszorítható, így a katalizátorveszteség is csökkenthető. A ródium katalizált vizes kétfázisú hidroformilezést alapul véve intenzív ipari kutatások folytak egy olcsóbb Co alapú kétfázisú eljárás kifejlesztésére. Az eddigi vizsgálatok, amelyek a kobalt-karbonileket az irodalomból jól ismert TPPTS segítségével tették vízdoldhatóvá, igazolták, hogy a triaril-foszfinok bázicitása nem elegendő a kívánt katalizátor-elválasztás megvalósításához. Doktori kutatásaim második célkitűzése volt, hogy kevesebb segédanyag felhasználásával, olyan erősebb bázicitású foszfinokat állítsak elő, melyek szubsztituensei a kívánt alkalmazási területhez igazítva viszonylag egyszerűen hozzáférhetők és könnyen változtathatóak.

2 ALKALMAZOTT MÓDSZEREK

Az 1,3-butadién hidrometoxikarbonilezési reakciójának vizsgálatát hat, 110 mL-es, saválló acélból készült reaktort tartalmazó, Parr-4500 típusú számítógép vezérelt (Honeywell HC-900) és szabályozott (PARR PID-A462EE) PASCAR* reaktorrendszerrel (p_{\max} : 350 bar, t_{\max} : 350°C) végeztem. A deutériummal jelölt termékeket CD₃OD segítségével Parr 4742 típusú 25 mL saválló acélreaktorban állítottam elő. A

⁴ Cornils, B.; Herrmann, W. A.; Horváth, I. T.; Leitner, W.; Mecking, S.; Oliver-Bourbigou, H.; Vogt, D., *Multiphase Homogeneous Catalysis*. Wiley-VCH: Weinheim: 2005.

* PASCAR: Parallel Screening of Catalytic Reactions

4 TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK

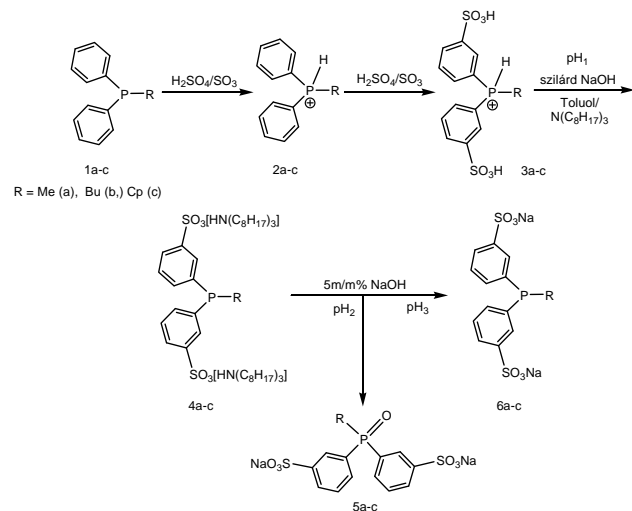
Az értekezés alapját képező publikációk és előadás:

- [1] Tuba, R.; **Mika, L. T.**; Bodor, A.; Pusztai, Z.; Tóth, I.; Horváth, I. T. The Mechanism of the Pyridine Modified Cobalt-Catalyzed Hydromethoxycarbonylation of 1,3-Butadiene. *Organometallics*, **2003**, *22*, 1582.
- [2] **Mika, L. T.**; Orha, L.; Farkas, N.; István T. Horváth I. T. Efficient Synthesis of Water Soluble Alkyl-bis(msulfonated-phenyl)- and Dialkyl-(m-sulfonated-phenyl)-phosphines and Their Evaluation in Rhodium Catalyzed Hydrogenation of Maleic Acid in Water, *Organometallics*, **2009**, *28*, 1593.
- [3] **Mika László Tamás**, Tuba Róbert, Bodor Andrea, Tóth Imre, Horváth István Tamás: HCo(CO)₄ metanolban: sav vagy hidrid? *Centenárium Vegyészkonferencia*, 2007. május 29 – június 1. Sopron. ISBN 978-963-9319-68-4, p. 419.

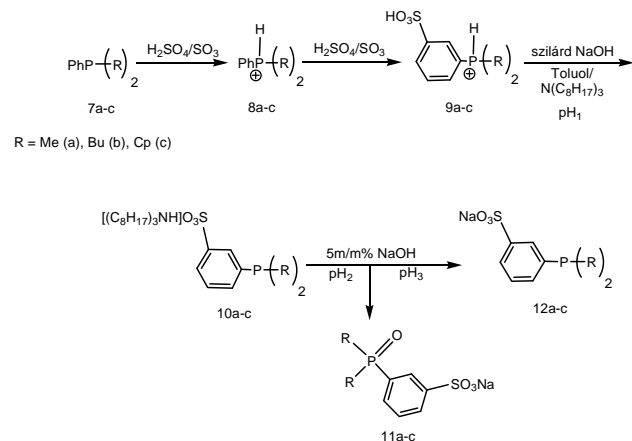
Egyéb publikációk:

- [1] Fábos, V.; Lantos, D.; Bodor, A.; Bálint, A.-M.; **Mika, L. T.**; Sielcken, O. E.; Cuiper, A.; Horváth, I. T. ϵ -Caprolactamium Hydrosulfate: An Ionic Liquid Used in the Large Scale Production of ϵ -Caprolactam for Decades, *ChemSusChem*, **2008**, *1*, 189.
- [2] Mehdi, H.; Fábos, V.; Tuba, R.; Bodor, A.; **Mika, L. T.**; Horváth, I. T. Integration of Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Processes for a Multi-step Conversion of Biomass: from Sucrose to Levulinic acid, γ -Valerolactone, 1,4-Pentanediol, 2-Methyl-tetrahydrofuran, and Alkanes, *Topics in Cat.*, **2008**, *48*, 49.
- [3] Horváth, I. T.; Mehdi, H.; Fábos, V.; Boda, L.; **Mika, L. T.** γ -Valerolactone: A Sustainable Liquid for Energy and Carbon-Based Chemicals, *Green Chem.*, **2008**, *10*, 238.
- [4] Csihony, Sz.; **Mika, L. T.**; Vlád, G.; Barta, K., Mehnert, C. P. and Horváth, I. T. Oxidative Carbonylation Of Methanol to Dimethyl Carbonate by Chlorine Free Homogeneous and Immobilized 2,2'-Bipyrimidine Modified Copper Catalyst, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **2007**, *72*, 1094.
- [5] **Mika, L. T.**; L., Sümegi L.; Tüdös, F. Kinetic investigation of hydrogen peroxide decomposition in sec-butyl alcohol and in sec-butyl alcohol in the presence of 1,3-butadiene. *Oxidation Communications*, **2006**, *29*, 828.

szulfonálás során lejátszódó melléreakcióból keletkező szennyezők hatékonyan eltávolíthatók a reakcióelegyből, így a végtermékek kevesebb, mint 0.5% foszfin-oxid tartalom mellett állíthatók elő.



3. ábra Az alkil-bisz-(*m*-szulfonált-fenil)-foszfinok nátriumsójának előállítása. pH₁, pH₂ és pH₃ a fázisszeparációkhoz tartozó pH érték



4. ábra A dialkil-(*m*-szulfonált-fenil)-foszfinok nátriumsójának előállítása. pH₁, pH₂ és pH₃ a fázisszeparációkhoz tartozó pH érték

reakció mechanizmusát *in situ* IR és *in situ* NMR spektroszkópiás módszerrel tanulmányoztam. Az IR spektroszkópiás méréseket SiCompTM mérőfejjel ellátott ReactIR 1000TM készüléken (Mettler-Toledo AutoChem Inc., USA) végeztem, amellyel a reakciókat 0 – 100 bar nyomás- és -78°C–150°C hőmérséklettartományban lehet követni. Az NMR spektrumokat Bruker Avance 250 és Bruker DRX-500 spektrométeren vettem fel, melyhez a nagynyomású méréseknél titánfejjel ellátott 10 mm-es zafircsövet használtam.

3 A KUTATÓMUNKA SORÁN ELVÉGZETT VIZSGÁLATOK ÉS ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

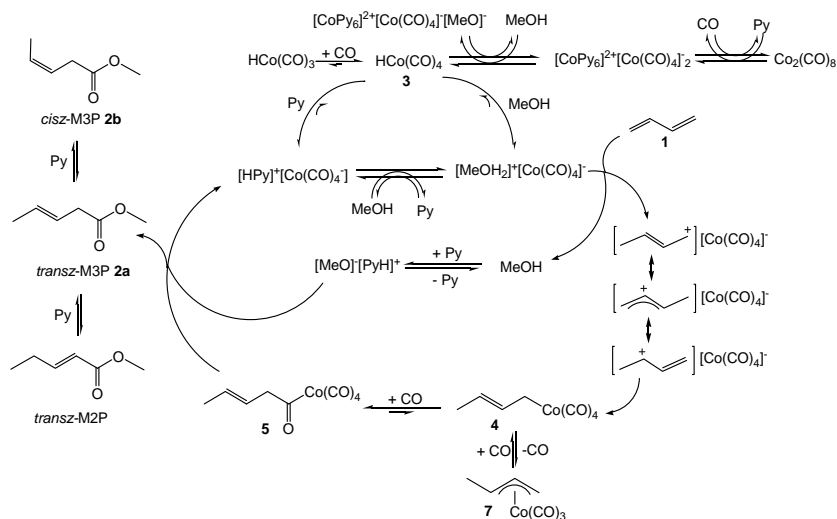
3.1 Az 1,3-butadién piridin-módosított kobalt-katalizált hidrometoxi-karbonilezésének vizsgálata

A részletes mechanizmus-vizsgálat előtt azonosítottam a katalitikus reakció lehetséges termékeit és tanulmányoztam a különböző reakciókörülmények változásának hatását a M3P képződésére. Ezek a vizsgálatok a Co₂(CO)₈ katalizátor kezdeti koncentrációjának, a piridin/metanol és a metanol/butadién arányának, az alkalmazott CO nyomásnak és a bázisként jelenlévő N-tartalmú heterociklusnak a termékképződésre gyakorolt hatására terjedtek ki, melyek alapján a következők állapíthatók meg:

- A M3P képződése egyenesen arányos a rendszer kezdeti szén-monoxid nyomásával és a kobalt koncentrációjával.
- A megvizsgált N-tartalmú heterociklusok (piridin, kollidin és különböző lutidinek) közül a legnagyobb gyorsító hatással a piridin rendelkezik, melynek $n_{\text{piridin}}/n_{\text{MeOH}} = 0.75$ aránynál a termékképződésre maximális a hatása. A nitrogénhez képest *ortho*-helyzetű szubsztituensek csökkentik a termékképződést.
- A termékképződés a $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{Butadién}} = 0.76$ értéknél maximumot mutat.
- A keletkezett *transz*-metil-3-pentenoát izomerizációja *cisz*-metil-3-pentenoáttá és metil-2-pentenoáttá független a katalizátor koncentrációjától, a rendszerben jelenlévő piridin hatására játszódik le.

Az egyes feltételezett intermedierek előállítása, majd az azt követő *in situ* IR és NMR spektroszkópiával történő azonosítása után javaslatot tettünk az 1,3-butadién (1) piridin-módosított kobalt-katalizált hidrometoxikarbonilezési reakciójára (2. ábra).

- A reakció első lépése dikobalt-oktakarbonil piridin – metil-alkohol elegyben lejátszódó diszproporcionálódása, amely egy $[\text{Co}(\text{Py})_6]^{2+}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, $[\text{PyH}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, $[\text{Co}(\text{Py})_6]^{2+}[\text{MeO}][\text{Co}(\text{CO})_4]$, $[\text{MeOH}_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, $\text{HCo}(\text{CO})_4$ specieszeket tartalmazó egyensúlyi rendszert hoz létre, amelyben a $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (3) és metil-alkohol egyensúlyi reakciója a protonált metanol képződésének irányában tolódik el. A protonált metil-alkohol és a butadién reakciójából kialakuló karbokation a $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ anionnal reagálva, kialakítja a $\text{H}_3\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{Co}(\text{CO})_4$ (4) butenil-kobalt-tetrakarbonil komplexet, amelyből CO inzerció után a $\text{H}_3\text{CCH}=\text{CHCH}_2(\text{C}=\text{O})\text{Co}(\text{CO})_4$ (5) acil-kobalt-tetrakarbonil képződik. 5 metanolízisének hatására M3P (2) kilép a katalitikus ciklusból és a $[\text{PyH}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ formában regenerálódik a katalizátor.



2. ábra A butadién piridin-módosított kobalt katalizált hidrometoxikarbonilezésének javasolt mechanizmusa

- Az 1,3-butadién (1) és a $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (3) reakciója metil-alkoholban nem a klasszikus hidridaddícióval, hanem egy butenil-karbokation kialakulásán keresztül ionos mechanizmussal játszódik le.
- A mechnaisztikus vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a reakció során észlelt $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Co}(\text{CO})_3$ (7) π -allil komplex nem intermedier, hanem egy reverzibilis dekarbonileződés során keletkező melléktermék.
- A nitrogénbázisok egyrészt a $[\text{MeO}]^-$ anion koncentrációjának növelésével gyorsítják a M3P (2) kialakulását, másrészt a protonált metil-alkohol koncentrációjának csökkentésével csökkentik az alkenil-kobalt- tetrakarbonil képződését.

3.2 Vízoldható alkil-bisz-(*m*-szulfonált-fenil)- és dialkil-(*m*-szulfonált-fenil)-foszfinok előállítása pH-kontrollált fáziszeperációval

A triszulfonált-trifenil-foszfin (TPPTS) szintézisének alkalmazott toluol/triizooktil-aminos szerves – vizes kétfázisú szeparációs és terméktisztítási eljárás ^{31}P -NMR spektroszkópiával és folyamatos pH-méréssel kombinálva sikeresen kiterjeszhető a TPPTS-nél bázikusabb vízoldható $\text{R-P}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na})_2$ (R: metil-, n-butyl-, ciklopentil-; 3. ábra) és $\text{R}_2\text{P}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na})$ (R: metil-, n-butyl-, ciklopentil-; 4. ábra) foszfinligandumok szintézisére, amely alapján általános előállítási módszert javasoltam az alkil-di-*m*-szulfonált és dialkil-*m*-szulfonált-fenil-foszfinok védőcsoport felhasználás nélküli előállítására. Megállapítható, hogy adott pH-értékeknél (1. táblázat) elvégzett fáziszeperációval mind a kiindulási foszfin oxidja, mind a

1. táblázat Az egyes anyagok tisztítási lépéseikhez tartozó pH értékek

| Komponens | pH ₁ | pH ₂ | pH ₃ |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|
| Me-P(<i>m</i> -C ₆ H ₄ -SO ₃ Na) ₂ (6a) | 2.1 | 5.2 | 7.2 |
| Bu-P(<i>m</i> -C ₆ H ₄ -SO ₃ Na) ₂ (6b) | 3.0 | 5.2 | 7.5 |
| Cp-P(<i>m</i> -C ₆ H ₄ -SO ₃ Na) ₂ (6c) | 3.0 | 5.0 | 6.9 |
| Me ₂ -P(<i>m</i> -C ₆ H ₄ -SO ₃ Na) (12a) | 3.7 | 5.7 | 7.5 |
| Bu ₂ -P(<i>m</i> -C ₆ H ₄ -SO ₃ Na) (12b) | 3.5 | 6.0 | 9.3 |
| Cp ₂ -P(<i>m</i> -C ₆ H ₄ -SO ₃ Na) (12c) | 3.0 | 5.5 | 9.5 |