

# **KATALÍZIS**

# 1. Bevezetés

## 1. 1. Katalízis

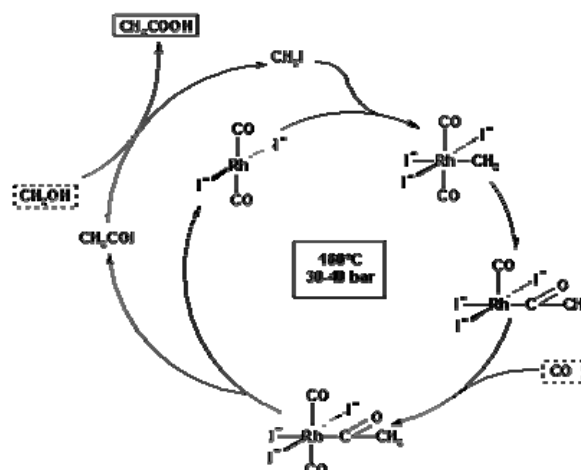
A katalizátorok olyan vegyületek, amelyek a reakció aktiválási energiájának csökkentésével, azaz egy kedvezőbb út megnyitásával, az egyensúlyi helyzet befolyásolása nélkül megnövelik a reakciók sebességét, miközben reagálnak a reakcióban résztvevő anyagokkal és a folyamat végén eredeti, kiindulási állapotukban kapjuk őket vissza. Környezetvédelmi szempontból is fontos vegyületek a katalizátorok, hiszen szelektívebb és gyorsabb reakcióutak megnyitásával csökkenthető vagy elvileg megelőzhető a hulladékok képződése. A katalizátorok használatát a környezetkímélés mellett a tervezhetőség tette a vegyipar számára elengedhetetlenül szükségessé.

### 1. 1. 1. Katalizátorok csoportosítása és jellemzőik

A katalizátorokat csoportosíthatjuk aszerint, hogy a reakció lejátézkodásakor a katalizátor a reakcióeleggyel azonos vagy eltérő fázisban van; így beszélhetünk homogén-, heterogén- és biokatalízisről.

*Homogén katalízis:*

A katalizátor, amely általában meghatározott szerkezetű átmenetifém-komplex vagy szerves vegyület, a reaktánsokkal egy fázisban helyezkedik el, azokkal és/vagy azok oldószerével az adott reakciókörülmények között homogén fázist képez. A homogén katalizátorok általában rendkívül szelektívek, azonban drágák és nehezen lehet őket a termékektől elválasztani. Vannak folyadék/folyadék és gáz/gáz típusú homogén katalitikus eljárások. A homogén katalízis egyik legismertebb és ipari szempontból is fontos példa a metanol karbonilezése Rh- és Ir-katalizátor jelenlétében (1. ábra).<sup>ia,ib</sup>





1. ábra: Az ecetsavgyártás katalitikus köre és a bruttó reakcióegyenletek

A katalitikus reakció sebessége nem csak a szubsztrátumtól függ, hanem a katalizátor ligandumaitól, a ligandumok koordinációjától a fématomhoz, valamint függhet ezek koncentrációjától is.

#### *Heterogén katalízis:*

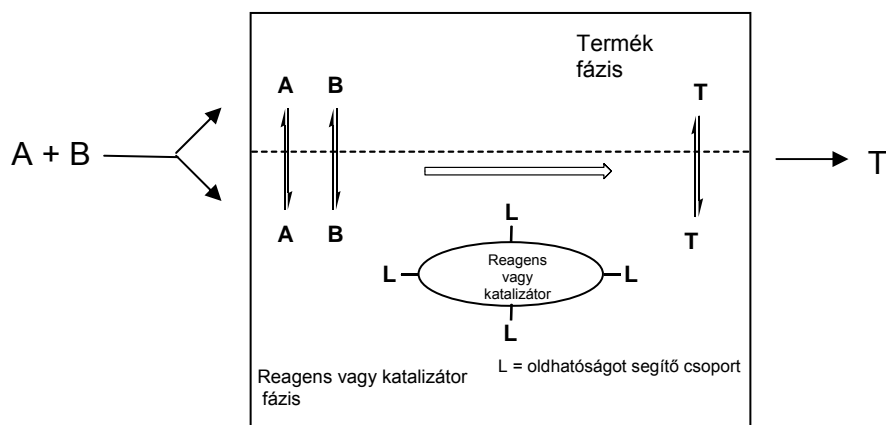
A heterogén katalizátor a reaktánsokkal nem elegyedik, tőlük fázishatárral elválasztva helyezkedik el. Általában a katalizátor szilárd a reaktáns pedig folyadék vagy gáz. A katalizátorok lehetnek nagy fajlagos felületű, porózus anyagok, amelyeknél a reakció a pórusokban játszódik le. Kivételt képeznek például az oxid-típusú katalizátorok, melyek nem üregesek (Ag<sub>2</sub>O, etilén oxidációjánál<sup>ii</sup>). A heterogén katalizátorok előnyei közül érdemes megemlíteni, hogy könnyű őket elválasztani a termékektől és olcsóbbak homogén társaiknál, azonban általában nem szelektívek. Ennek ellenére - gazdaságosságuk miatt - az ipari katalitikus eljárások 60%-a használ heterogén katalizátort. Pl.: ammónia-gyártás, kénsavgyártás, kipufogógáz „méregtelenítése”, az etilén Wacker-oxidációja Pd-mal aktivált V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katalizátorral.<sup>iii</sup>

### *Biokatalízis:*

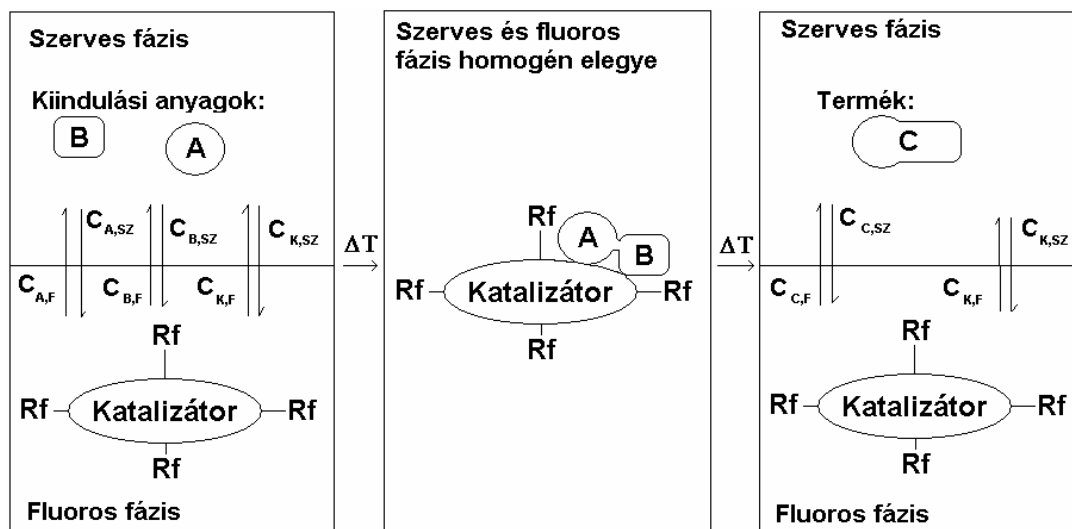
A biokatalizátorok fajlagos aktivitással rendelkező fehérje típusú vegyületek (enzimek), melyek csak egy meghatározott reakciót katalizálnak. A biokatalizátorok előnye ebben a nagy szelektivitásban rejlik. Hátrányuk viszont, hogy rendkívül drágák és érzékenyek a hőmérsékletre, a pH-ra, az oldószerre, az ionerősségre, a szubsztrátum- és a termék koncentrációjára. A biokatalizátor részt vehet homogén (pl.: ureáz enzim) és heterogén (pl.: immobilizált ureáz enzim) katalízisben is.

#### **1. 1. 2. A folyadék-folyadék kétfázisú homogén katalízis**

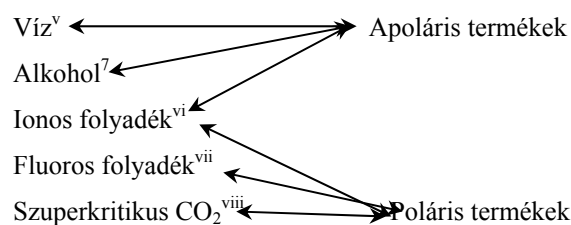
Az egyik legjobban használható katalitikus rendszert akkor kapjuk, ha a homogén katalizátorok előnyös tulajdonságait ötvözzük a heterogén katalizátorok viszonylag egyszerű elválaszthatóságával. Ennek egyik módja a folyadék-folyadék kétfázisú homogén katalízis alkalmazása (2a. ábra). A katalizátor és a szubsztrátum a reakció lejtárszódásakor egy fázisban található, majd a reakció végén a termék és a katalizátor két, egymással nem elegyedő fázisba kerül. Az iparban alkalmazott legismertebb ilyen eljárás a SHOP-eljárás (Shell Higher Olefin Process).<sup>iv</sup> Ebben az eljárásban a katalizátort ( $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{COOH}$  nikkel komplexe) és a kiindulási anyagot (etilén) is butándiolban oldják. A keletkező nagyobb szénatomszámú olefinek rosszul oldódnak az alkoholban, így könnyen elválaszthatóak a katalizátortól és a kiindulási anyagtól is. A folyadék-folyadék kétfázisú homogén katalízis másik típusa, amikor a katalizátor és a kiindulási anyag két, egymással bizonyos hőmérsékleten (pl. szobahőmérsékleten) nem elegyedő oldószerben van feloldva, melyek magasabb hőmérsékleten viszont elegyednek egymással, így lehetőség nyílik a homogén katalitikus folyamatok lejtárszódására. A katalízis végén, a reakcióelegyet lehűtve, a két oldószer ismét szétválk (2b. ábra). Az oldószereket a „*similia similibus solvuntur*” (hasonló hasonlót old) elv értelmében a termék tulajdonságai alapján választják ki (2c. ábra).



2a. ábra: A folyadék-folyadék kétfázisú katalízis elve (A és B: reagensek, T: termék)



2b. ábra: A fluoros folyadék-folyadék kétfázisú katalízis működése



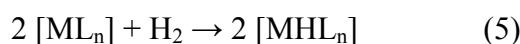
2c. ábra: Oldószerek kiválasztása a termék polaritásának figyelembevételével

## 1. 2. Hidrogénezés általános bemutatása

Az átmenetifém komplexek által katalizált hidrogénezési reakciók története hosszú időre nyúlik vissza. A legismertebb ilyen komplexet, a Wilkinson-katalizátort,  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ , már 1965-ben felfedezték, majd sikeresen alkalmazták telítetlen szén-szén kötést tartalmazó vegyületek homogén katalitikus redukciójára.<sup>ix</sup>

### 1. 2. 1. A hidrogénaktiválás folyamata

Az alábbi egyenletek (2-5) az átmenetifém komplexek által történő hidrogénaktiválás lehetőségeit mutatják be.



Az 2. egyenlet alapján képződő dihidrogén-komplexek<sup>x,xi</sup> számos hidrogénezési reakció köztitermékei.<sup>xii</sup> Mivel a 2. reakcióban a fém oxidációs állapota nem változik, ezért az ilyen hidrogénaktiválásnak ott van jelentős szerepe, ahol az oxidatív addíció alacsony stabilitású fémiont eredményezne. Példa erre a Ni(II)-t tartalmazó hidrogenáz enzim.<sup>xiii</sup>

A 3. egyenletben oxidatív addícióval képződik a dihidrido-komplex, amely főleg alacsony oxidációs állapotú fémeket (Rh(I), Ir(I)) tartalmazó katalizátorokra jellemző.

A 4. egyenletben felírt monohidrido-komplex képződés bruttó reakció, hiszen ezek a specieszek az előbbi két komplex deprotonálódásával képződnek. Ehhez a reakcióhoz természetesen bázisra is szükség van, melynek szerepét vizes közegű hidrogénezésnél a víz is betöltheti.

A 5. egyenlet szerint képződő gyökös hidridek kevésbé jellemzőek vizes közegben.<sup>xiv</sup> A legismertebb ilyen mechanizmus szerint működő katalizátor a  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ .

### 1. 2. 2. A hidrogénaktiválás termodinamikai jellemzése

A hidrogénaktiválás termodinamikai jellemzéséhez az alábbi két egyenletre van szükségünk:



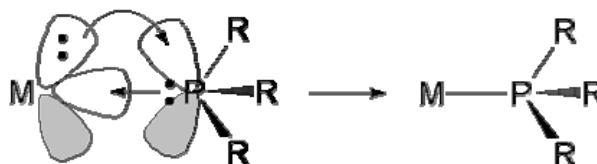
Gázfázisban a hidrogén homolitikus (6) egyenlet disszociációs energiája (435,14 kJ/mol) jóval kisebb, mint a heterolitikus disszociációhoz (7) szükséges energia (1669,42 kJ/mol).<sup>xv</sup> Vizes közegben ez az arány megfordul (418,40 kJ/mol illetve 154,81 kJ/mol), ami a proton és hidridion nagy hidratációs hőjével (-1087,84 kJ/mol illetve -435,14 kJ/mol) magyarázható.

Az előbbieket természetesen nem ültethetők át egy az egyben a fémkomplexekkel végrehajtott reakciókra, de fényt derítenek a heterolitikus hidrogénaktiválás egyik hajtóerejére.

### 1. 3. Foszfántartalmú hidrogénező katalizátorok általános jellemzése

#### 1. 3. 1. A foszfán-átmenetifém kölcsönhatások általános bemutatása

A foszfánok a fémorganikus katalízisben leggyakrabban használt ligandumok. A foszfán, a foszforatom nemkötő elektronpárja révén 2 elektron donálására képes  $\sigma$ -donor  $\pi$ -akceptor molekula. A foszfán és a fém kölcsönhatásakor a foszfor a nemkötő, magános elektronpárjával a fém üres d-pályájára koordinál, a fém megfelelő szimmetriájú d-pályája és a foszfor  $\sigma^*$  pályája között pedig viszontkoordináció alakul ki (3. ábra).<sup>xvi</sup>



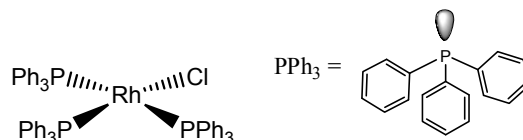
3. ábra: A foszfor atom és a központi fém kölcsönhatása

A nitrogénnel ellentétben a foszfor inverziója gátolt, így lehetőség nyílik foszforon királis ligandumok alkalmazására is. A foszfán ligandumot tartalmazó katalizátor tulajdonságai nagymértékben függenek a szubsztituensek tulajdonságaitól, hiszen a foszfánok Lewis-bázicitásuknak köszönhetően nagymértékben befolyásolják a központi fém elektronsűrűségét. Az elektronküldő csoportokat tartalmazó alkil-foszfánok bázicitása nagyobb, mint aromás társaiké<sup>xvii</sup>, ezért a kapcsolódó fématom elektronsűrűsége megnő, a fém-foszfor kötés pedig erősödik. Az aril-foszfánok kisebb elektronsűrűsége a komplex stabilitását csökkenti, ami lehet előny, ha a katalitikusan aktív speciesz egy foszfán-ligandum disszociációjával képződik. Az elektronikus tulajdonságok mellett a sztérikus<sup>xviii,xix</sup> és egyéb hatások is befolyásolják a komplex méretét, a szubsztrátummal való kölcsönhatását és oldhatóságát is. Így előnyösen befolyásolható a reakció szelektivitása és csökkenthető a

keletkező melléktermékek mennyisége. Ezért gyakran módosítják a foszforatom szubsztituenseit a katalizátor optimális tulajdonságainak eléréséhez. A foszfán ligandumok körültekintő megválasztásával lehetőség nyílik aszimmetrikus hidrogénezési reakciók kivitelezésére, amiért Knowles és Noyori<sup>xx</sup> 2001-ben Nobel-díjat kapott.

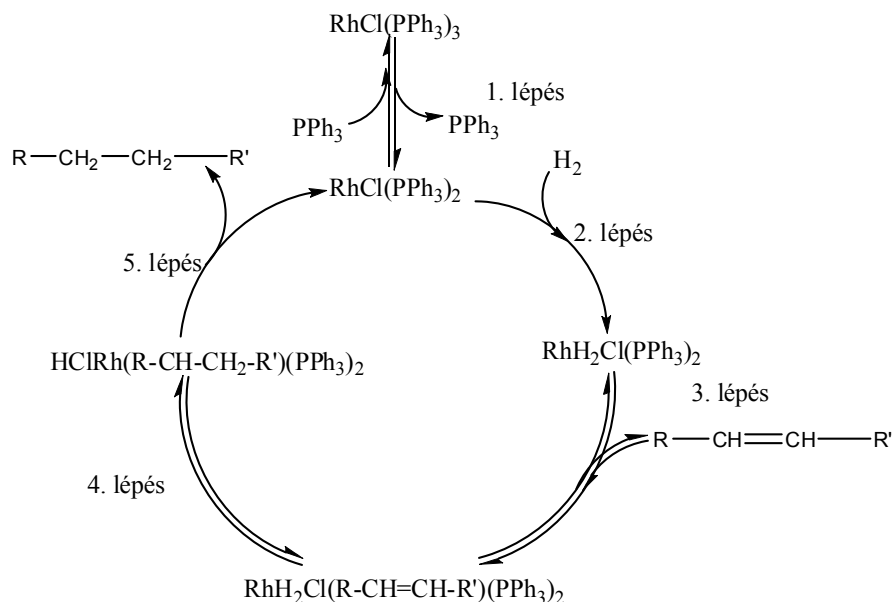
### 1. 3. 2. Foszfántartalmú hidrogénező katalizátorok működése

A legismertebb foszfántartalmú katalizátor a Wilkinson-katalizátor (4. ábra).



4. ábra: Wilkinson – katalizátor

Ez a katalizátor az alábbi mechanizmus (5. ábra) szerint katalizálja olefinek hidrogénezését.<sup>xxi</sup>



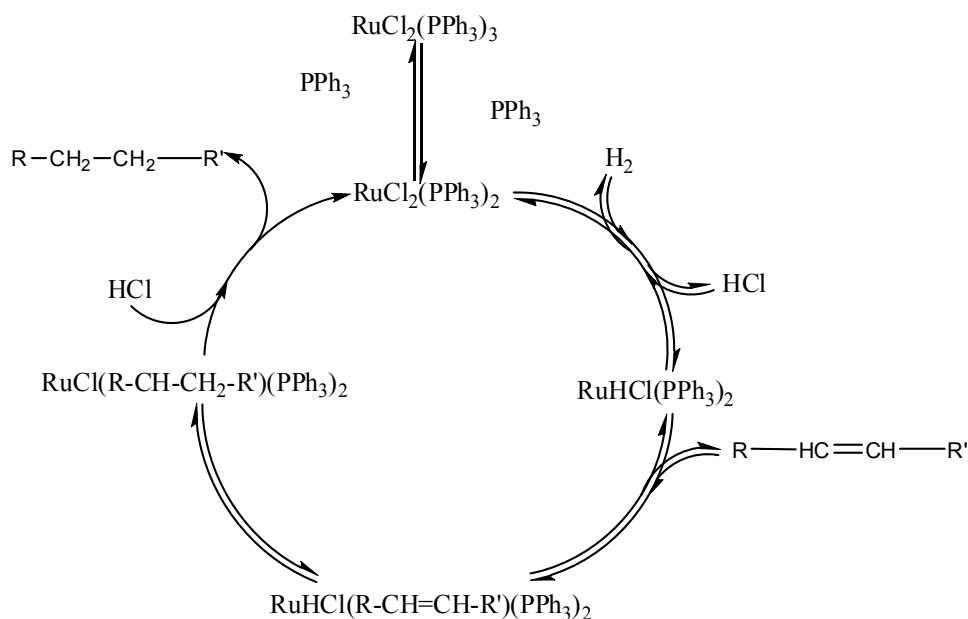
5. ábra: Wilkinson-katalizátor működési mechanizmusa

Az aktív katalizátor kialakulása egy trifenil-foszfán disszociációjával történik. Ezután a katalizátor oxidatív addícióval dihidrogén komplex képződése után dihidrid komplexé alakul, miközben a fém oxidációs száma +1-ről +3-ra nő. Ezt követően egy olefin molekula koordinálódik a ródiumhoz, ezután hidrid-vándorlás következtében egy alkil-komplex jön létre. A következő lépésben az aktív katalizátor képződésével párhuzamosan irreverzibilisen távozik a termék. A 3. és 4. lépés reverzibilitása miatt lehetőség van nagyobb szénatomszámú olefineknél izomerizációra.

Vannak olyan katalitikus ciklusok is, melyekben az aktív katalizátor egy monohidrido-komplex. Ilyen például a  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  összetételű vegyület katalitikus ciklusa, melyben a



$\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_2$  játszik fontos szerepet. Ebben az esetben a hidrogénezés a 6. ábrán látható mechanizmus alapján megy végbe<sup>26</sup>.



**6. ábra:** Ruténium tartalmú katalizátor működése

Ennél a ciklusnál természetesen szükség van valamilyen bázisra, legtöbbször valamilyen trialkil-aminra a távozó  $\text{HCl}$  megkötésére. Ez vizes közegben akár az oldószer is lehet. A termék protonálódás során távozik a komplexből, azonban az itt belépő proton nem feltétlenül azonos a heterolitikus disszociáció folytán képződött protonnal, hanem származhat az oldószertől is. Az ilyen reakcióutak vizes közegben előtérbe kerülhetnek, hiszen a víz sokkal inkább tekinthető protikus oldószernek, mint egy szerves oldószer.

## 2. Mérés leírása

### 2. 1. Feladat ismertetése

A mérés célja az okt-1-én homogén hidrogénezésének hőmérsékletfüggő vizsgálata gázbürettás módszerrel ( $H_2$  fogyás követése az idő függvényében) valamint egy jellemző kinetikai paraméter, a TOF (turnover frequency) kiszámítása. Ez a paraméter megmutatja az egy katalizátormolekulán időegység alatt lejátszódó katalitikus ciklusok számát. Számolása a (8) egyenlet alapján történik.

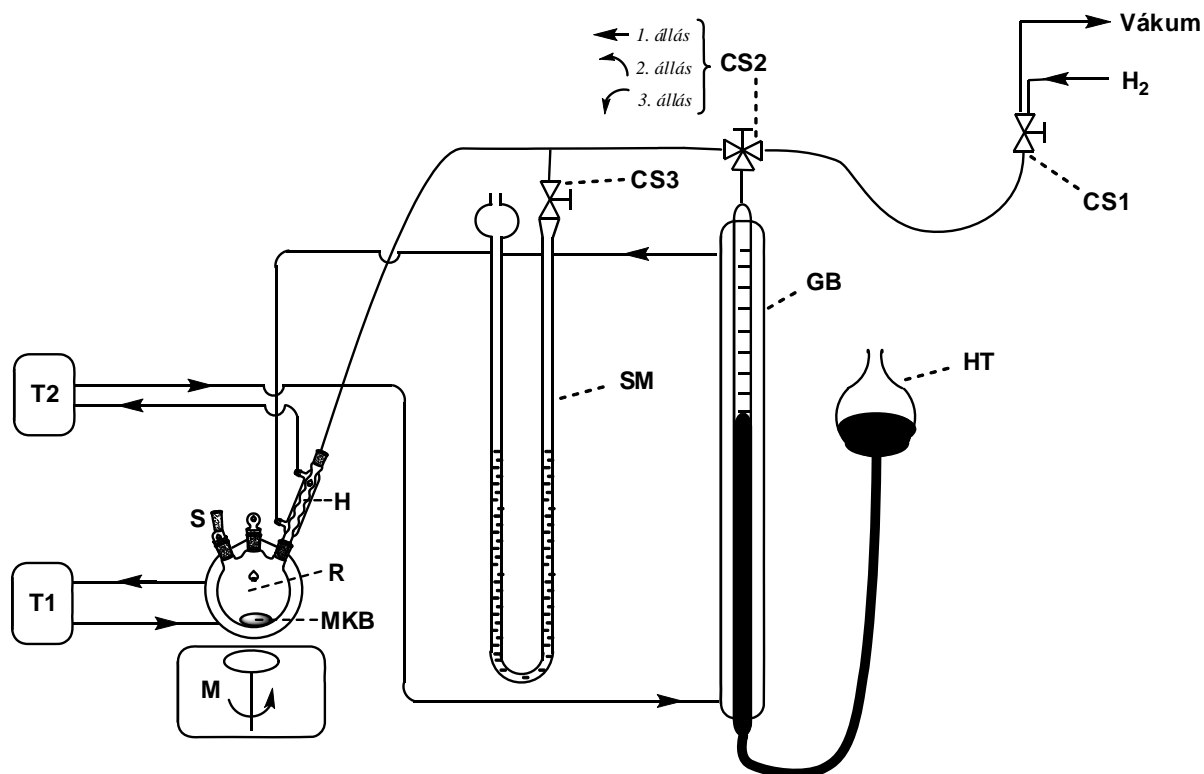
$$TOF = \frac{K_t}{t} \cdot n_{\text{szubszt}} \cdot \frac{M_{\text{kat}}}{m_{\text{kat}}} \quad (8)$$

A (8) egyenletben  $K_t$  a  $t$  időponthoz tartozó konverzió százalékban,  $t$  a  $K_t$  konverzió eléréséig eltelt idő másodpercben,  $n_{\text{szubszt}}$  a szubsztrátum-molekula anyagmennyisége,  $m_{\text{kat}}$  a katalizátor bemérési tömege grammban,  $M_{\text{kat}}$  pedig a katalizátor moláris tömege g/mol-ban kifejezve.

A méréshez szükséges anyagok:

- Wilkinson-katalizátor toluolos oldata (5 mL, 2 mM)
- Okt-1-én (156  $\mu$ L, 112 mg)
- Toluol (5mL)
- $H_2$  gáz

A méréseket a 7. ábrán látható légköri nyomású hidrogézőző készülékben végezzük.



7. ábra: A légköri nyomású hidrogénező készülék

A hidrogénező készülék részei:

**CS1** kétfuratú csap, **CS2** háromállású csap, **CS3** kétállású csap, **HT** higanytartály, **GB** gázbüretta, **SM** segédmanométer a légköri nyomáson tartáshoz, **H** hűtő, **R** reaktor, **T1** a reaktort ellátó termosztát, **T2** a bürettá és a hűtőt ellátó termosztát, **S** szeptumos csap, **M** mágneses keverő, **MKB** mágneses keverőbaba.

## 2. 2. A mérés pontos menete

### *Előkészületek:*

1. A reaktort (**R**) szobahőmérsékleten hidrogénnel kell átöblíteni. Ilyenkor mind a büretta csapja (**CS2**) 1-es állásban, a segédmanométer csapja (**CS3**) zárt állásban legyen. A bürettában (**GB**) a higany szint és a segédmanométerben (**SM**) az oktánszint a lehető legmagasabban legyen. Erre azért van szükség, mert így nem marad levegő sem a manométerben, sem a bürettában.
2. A reaktor hidrogénnel való feltöltése után a bürettát (**GB**) hidrogénnel kell feltölteni (**CS2**, 3. állás) majd be kell állítani a segédmanométerben (**SM**) az oktánszinteket

- (CS3 nyitott állás, CS2 2. állás) a higanytartály (HT) óvatos mozgatásával. Majd a manométer csapját (CS3) elzárva, a büréta csapját (CS2) 1-es állásba kell fordítani.
- Hidrogén áramban az S csapon keresztül a reaktorba töltjük az 5 mL toluolt valamint az 5 mL toluolos katalizátor oldatot.
  - A reaktort vákuumozva majd ismét hidrogénnel töltve a benne lévő oldatot levegőmentesíteni kell. A műveletet legalább háromszor kell megismételni vigyázva, hogy toluol ne kerüljön a készülék többi részébe.
  - A katalizátor oldat hidrogénnel történő telítéséhez az oldatot 25 percig kevertetjük hidrogén atmoszférában, szobahőmérsékleten.

***A hidrogénezésre vonatkozó szabályok:***

- A 25 perc letelte után a reaktort a termosztáttal (T1) már beállított hőmérsékletre kell fűteni. A másik termosztátot (T2) a 7. ábrán látható módon kell bekötni. Az oldatot a homogén hőmérséklet eléréséhez 5 percig kell kevertetni. Eközben a büréta (GB) csapjának (CS2) 2. állása mellett a segédmanométer (SM) csapját (CS3) is óvatosan nyitott állásba kell fordítani majd korrigálni a gázbürettában a higanyszintet, valamint a segédmanométer oktánszintjét.
- Az 5 perc elteltével a kimért szubsztrátumot (156 µL) befecskendezzük és 0,5 percet várunk a leolvasás megkezdése előtt a hő- és nyomásegyensúly beállása miatt.
- A 0,5 perc letelte után megkezdjük a hidrogénfogyások leolvasását 0,5 perces időközökben.

### **3. Jegyzőkönyv**

A jegyzőkönyvben az alábbiaknak kell szerepelnie:

- a 3 hőmérsékleten mért idő-H<sub>2</sub> konverzió grafikonok (elég minden 2. pontot kiszámolni és ábrázolni), melyhez a konverzió kiszámítására a (9) egyenlet használható

$$mólkonverzió = \frac{(V_x - V_0)}{V_{mM}} * 100 \quad (9)$$

A (9) egyenletben V<sub>x</sub> az x időben leolvasott térfogat, V<sub>0</sub> a 0. percben leolvasott térfogat és V<sub>mM</sub> egy millimol hidrogéngáz térfogata 25°C-on.

- mindhárom hőmérsékleten az 5., a 12,5. és a 20. perchez tartozó számolt TOF értékek
- rövid szöveges értékelés a tapasztaltakról

#### **4. Ellenőrző kérdések**

1. Ismertesse a katalizátor fogalmát!
2. Ismertesse a katalizátorok 3 fő típusát és definiálja azokat!
3. Mondjon ipari példákat a katalizátorok minden, a leírásban szereplő típusára!
4. Vázolja fel és magyarázza el a kétfázisú homogén katalízist bemutató ábrát!
5. Rajzolja fel a Wilkinson-katalizátor szerkezetét!
6. Mi a mérés célja és elve?
7. Mit jellemez a TOF paraméter?
8. Miért van szükség a gázbüretta termosztálására?
9. Miért szükséges a toluolos oldatot hidrogénnel telíteni?
10. Miért van szükség a segédmanométerre?
11. A hidrogénezésnél milyen állásban kell lennie a készüléken lévő csapoknak?

## Heterogén katalízis vizsgálata

### Bevezető

A szén-szén kettőskötésre az addíciós reakciókon kívül jellemző az is, hogy könnyen oxidálható. Enyhe körülmények között csak a  $\pi$ -kötés szakad fel és vicinális diol keletkezik. Erélyes körülmények között teljes lánchasadás következik be, ilyenkor a körülményektől függően oxovegyületek (aldehidek) vagy karbonsavak képződnek.

A gyakorlaton a ciklohexén (alkén) oxidatív hasítását végezzük, így termékként 1,6-hexándisavat (adipinsav) kapunk. Az adipinsavat a „Nylon 66” polimer előállításához használják. A nylon 66 adipinsav és 1,6-diamino-hexán monomer egységekből álló polimer. A monomer egységeket amid-kötések kapcsolják össze.

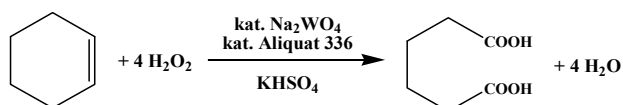
A hagyományos ipari eljárásban alkének oxidatív hasításához erős oxidálószerként salétromsavat alkalmaznak. Laboratóriumi körülmények között forró káliumpermanganát oldattal ( $\text{KMnO}_4$ ) végzik a reakciót, közben nagy mennyiségű mangándioxid ( $\text{MnO}_2$ ) hulladék keletkezik.

Az általunk használt „zöld” eljárásban egy alternatív oxidációs módszert alkalmazunk. A ciklohexén hidrogén-peroxiddal történő oxidációját nátrium-volframát ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) katalizálja [1]. Ez az eljárás környezetkímélőbb, mint a salétromsavas, vagy a káliumpermanganátos reakció. Bár a reakció mechanizmusa még tisztázatlan, feltételezhető, hogy a volframát ion, a permanganát ionhoz hasonló szerkezete miatt hasonló szerepet játszik a reakcióban, mint a permanganát ion, de az átmenetileg redukált volfrámvagyületet a hidrogén-peroxid oxidálja volframáttá, így a volframát ion a permanganát ionnal ellentétben katalizátorként működik.

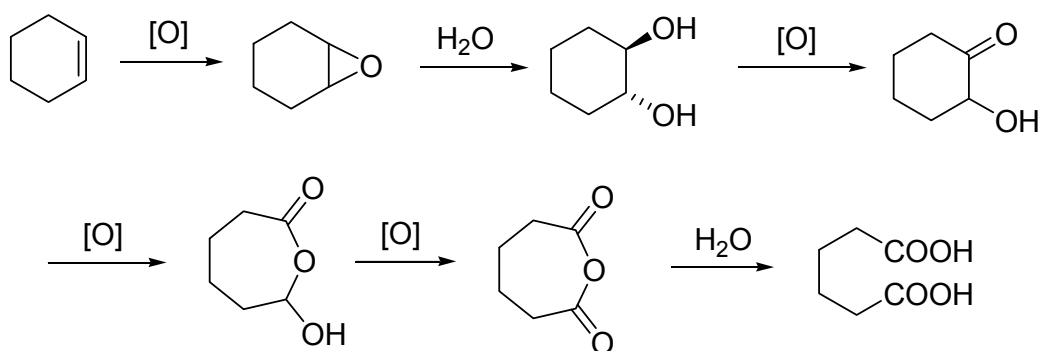
Ahhoz hogy a wolframát katalizátor kifejthesse hatását, fázistranszfer katalizátor használatára van szükség. A fázistranszfer katalizátorok biztosítják egy heterogén rendszerben a reaktáns(ok), katalizátor(ok) fázisok közötti migrációját. Az Aliquat 336 – egy kvaterner ammónium só – a vízoldható aniont a szerves fázisba viszi.

Fázistranszfer katalizátorként az iparban rendszerint kvaterner ammónium- és foszfónium-sókat, és makrociklusos poliétereket (koronaétereket) alkalmaznak.

### Reakcióegyenlet



### Reakciómechanizmus



### Szükséges vegyszerek:

Név	Képlet	Mennyiség	n/mol	M/g*mol <sup>-1</sup>	
Ciklohexén	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	2,0 g	0,0243	82,14	F, Xn
Nátrium-volframát-dihidrát	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	0,5 g	0,0015	329,85	Xn
Aliquat 336 (trioktil-metil-ammonium-klorid)	CH <sub>3</sub> N[(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> Cl	0,5 g	0,0012	404,16	Xn, N
hidrogén-peroxid	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,98 g	0,3522	34,01	Xn
Kálium-hidrogén-szulfát	KHSO <sub>4</sub>	0,37 g	0,0027	136,17	C
Adipinsav	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (COOH) <sub>2</sub>			146,14	Xi

### Eszközök:

gömb lombik (50 ml); visszafolyós hűtő; mágneses keverő; pipetta; főzőpohár; üvegszűrő

### Munkavédelem:

Kerüljük a katalizátorral való érintkezést, mert szennyezőanyagokat vihet fel a bőrre. Ügyeljünk a hidrogén-peroxiddal való munka közben, hogy ne kerüljön bőrünkre, se a ruhánkra.

### Gyakorlati munka:

1. Keverőbabával ellátott, visszafolyós hűtővel felszerelt 50 ml-es gömb lombikba adagoljunk 0,50 g nátrium-volframát-dihidrátot (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>\*2H<sub>2</sub>O), majd 0,5 g Aliquat 336-ot, 11,98 g 30%-os hidrogén-peroxidot és 0,37 g KHSO<sub>4</sub>-ot. Keverés mellett adjunk a keverékhez 2,00 g ciklohexént. (A sorrend lényeges!)
2. Melegítsük a keveréket vízfürdőn intenzív keverés közben egy órát (30 percig 95°C-on, 30 percig 100 °C-on). Állítsuk a keverőt a lehető legnagyobb fordulatra, mivel a kétfázisú katalízis lényeges eleme a megfelelő keveredés a szerves és vizes fázis között. A reakció viszonylag kis hőmérséklet tartományban játszódik le eredményesen, így ügyeljünk arra, hogy a reakcióelegy végig forrásban legyen, de ne hevítsük túl. Néha állítsuk le a keverést, hogy lássuk a fázisok szétválását. A reakciónak akkor van vége, ha már csak egy fázis látható.
3. Amikor a víz még forró, pipettázzuk át az oldatot egy kis főzőpohárba. Hagyjuk ott a katalizátort (ráragad a lombik falára, vagy külön olajos fázist alkot a lombik alján). Mossuk ki egyszer a gömb lombikot 5 ml forró vízzel, és a vizet öntsük a főzőpohárba. (Megjegyzés: Ennek a lépésnek a gondos végrehajtása a kulcsa a termék sikeres tisztításnak.)
4. Hirtelen hűtsük le a főzőpoharat jeges-vizes fürdővel. 20 percen belül csapadék válik ki. Gyűjtjük össze a nyers terméket vákuumszűréssel.
5. Kis mennyiségű forró víz felhasználásával kristályosítsuk át a nyers terméket.

6. Mérjük meg a termék tömegét és számoljunk termelést. (A várható termelés 46%.)
7. Mérjük meg a termék olvadáspontját.

A gyakorlat K. M. Doxsee, J. E. Hutchison, Green Organic Chemistry, Universty of Oregon, "Preparation and recrystallization of adipic acid" c. kísérletén alapul.

[1] K. Sato, M. Aoki, and R. Noyori, "A 'Green' Route to Adipic Acid: Direct Oxidation of Cyclohexenes with 30 Percent Hydrogen Peroxide", *Science* **1998**, *281*, 1646.

### A jegyzőkönyv

A jegyzőkönyvnek tartalmaznia kell:

- pontos bemérések
- a preparatív munka tömör, de reprodukálható leírása
- termelés átkristályosítás előtt és után, kristályosítási veszteség
- a termék olvadáspontja

### Ellenőrző kérdések:

Írja fel a gyakorlaton elvégzett reakció egyenletét!

Mi az Aliquat 336 szerepe az adipinsav szintézisében?

Mi jelzi az adipinsav előállításánál a reakció végét?

Melyik komponenst adagoljuk utoljára a reakcióelegyhez az adipinsav szintézisekor?

Hogyan nyerjük ki az adipinsav terméket a forró vizes oldatból?

### Nagy ZH kérdések - Katalízis

1. Ismertesse a különböző katalizátor típusok előnyeit és hátrányait!
2. Ismertesse a Rh-katalizált ecetsavgyártás katalitikus körét!
3. Ismertesse a folyadék-folyadék kétfázisú homogén katalízist!
4. Írja fel az átmenetifémek hidrogénaktiválásának a leírásban szereplő reakcióegyenleteit és magyarázza el őket!
5. Ismertesse a foszfánok lehetséges hatásait az átmeneti fémre! (legalább 3 példa)
6. Ismertesse a hidrogéngáz különböző disszociációinak energetikáját különböző polaritású oldószerekben!
7. Ismertesse a foszfán-fém kölcsönhatást!
8. Rajzolja fel a leírásban ismertetett Rh-katalizált hidrogénezés katalitikus körét!
9. Rajzolja fel a leírásban ismertetett Ru-katalizált hidrogénezés katalitikus körét!
10. Mire használják az iparban az adipinsavat?
11. Mi keletkezik – körülményektől függően – szén-szén kettős kötés oxidációjakor?
12. Írja fel a ciklohexén adipinsavvá történő oxidációjának mechanizmusát!
13. Hagyományos ipari eljárások során, illetve laboratóriumi körülmények között mit alkalmaznak alkének oxidatív hasításához?
14. Milyen anyagokat alkalmaznak az iparban fázistranszfer katalizátorként?



## 5. Irodalom:

- <sup>i</sup> (a) Foster, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 846, (b) Haynes, A.; Maitlis, P. M.; Morris, G. E.; Sunley, G. J.; Adams, H.; Badger, P. W.; Bowers, C. M.; Cook, D. B.; Elliot, P. I. P.; Ghaffar, T.; Green, H.; Griffin, T. R.; Payne, M.; Pearson, J. M.; Taylor, M. J.; Vickers, P. W.; Watt, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2847-2861.
- <sup>ii</sup> Van Santen, R. A.; and Kuipers, H.P.C.E., *Adv. Catal.* **1987**, 35, 265.
- <sup>iii</sup> Envin, A. B.; Rabo, J.; Kasai, P.H. *J. Catal.* **1973**, 30, 109.
- <sup>iv</sup> (a) Keim, W. *Chem. Ing. Technol.* **1984**, 56, 850, (b) Keim, W.; Shryne, T.M.; Bauer, R.S.; Chung, H.; Glockner, P.W.; van Zwet, H. *SHELL Int. Res.*, DE-P 2045009.
- <sup>v</sup> Pinault, N.; Bruce, D.W. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 241, 1
- <sup>vi</sup> Keim, W.; Wasserscheid, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3773
- <sup>vii</sup> Horváth, I. T.; Rábai, J. *Science*, **1994**, 266, 72
- <sup>viii</sup> Leitner, W. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 746
- <sup>ix</sup> (a) Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**, 1711, (b) Cornils, B.; Herrmann, W. A.; Schlögl, R.; Wong, C.-H. *Catalysis from A to Z*; Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, 628.
- <sup>x</sup> Heinekey, D. M.; Oldham, W. J. Jr. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 913.
- <sup>xi</sup> Borowski, A. F.; Sabo-Etienne, S.; Christ, M. L.; Donnadiou, B.; Chaudret, B. *Organometallics*, **1996**, 15, 1427.
- <sup>xii</sup> Bianchini, C.; Meali, C.; Melli, A.; Peruzzini, M.; Zanobini, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8725.
- <sup>xiii</sup> Thauer, R. T.; Klein, A. R.; Hartmann, G. C. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 3031.
- <sup>xiv</sup> Horváth, I. T.; Joó, F. *Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis*, NATO ASI Ser. 3/5, Kluwer, Dordrecht, **1995**.
- <sup>xv</sup> James, B. R. *Homogeneous Hydrogenation*, Wiley, New York, **1973**.
- <sup>xvi</sup> Orpen, A. G.; Connelly, N. G. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1985**, 1310.
- <sup>xvii</sup> Bartik, T.; Bartik, B.; Hanson, B. E.; Guo, I.; Toth, I. *Organometallics*, **1993**, 12, 164-170.
- <sup>xviii</sup> Horváth, I. T. *Encyclopedia of Catalysis*; John Wiley & Sons, New Jersey, **2003**, Vol. 5, p611-737.
- <sup>xix</sup> Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313
- <sup>xx</sup> (a) Noyori, R.; Takaya, H. *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, 345, (b) [www.nobel.se](http://www.nobel.se)
- <sup>xxi</sup> Masters, C. *Homogeneous Transition-metal Catalysis, a Gentle Art*, Chapman and Hall, New York, **1981**.