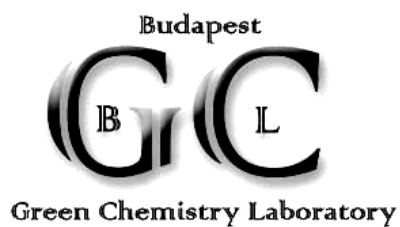


Zöld Kémiai Laboratóriumi Gyakorlatok

Az adipinsav előállítása



**Budapesti Zöld Kémia Laboratórium
Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet
Budapest
2009**

(Utolsó mentés: 2009.02.11.)

A gyakorlat célja

Az oxidatív lánchasítás bemutatása a ciklohexén katalitikus oxidációján keresztül, valamint az eljárás továbbfejlesztése kétfázisú katalitikus reakcióvá.

Bevezető

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

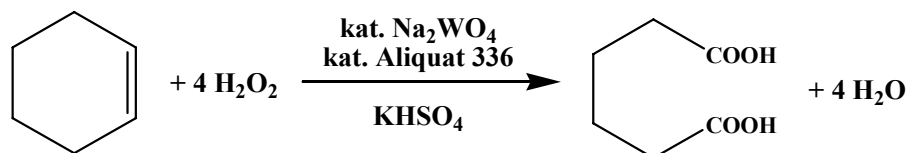
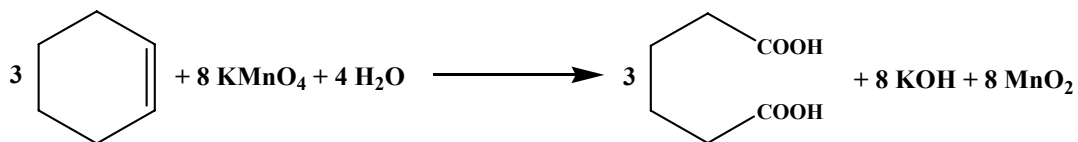
A gyakorlaton a ciklohexén (alkén) oxidatív hasítását végezzük, így termékként 1,6-hexándisavat (adipinsav) kapunk. Az adipinsavat a „Nylon 66” polimer előállításához használják. A nylon 66 adipinsav és 1,6-diamino-hexán monomer egységekből álló polimer. A monomer egységeket amid-kötések kapcsolják össze.

A hagyományos ipari eljárásban alkének oxidatív hasításához erős oxidálószerként salétromsavat alkalmaznak. Laboratóriumi körülmények között forró kálium-permanganát oldattal (KMnO_4) végzik a reakciót, közben nagy mennyiségű mangán-dioxid (MnO_2) hulladék keletkezik.

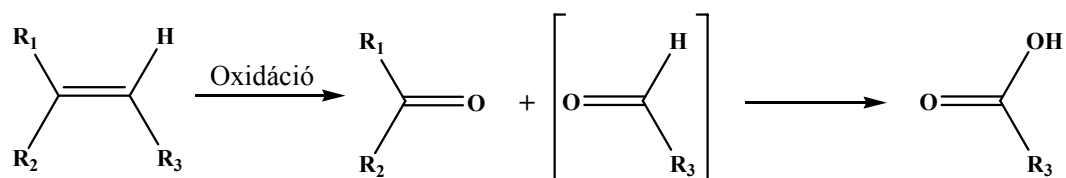
Az általunk használt „zöld” eljárásban egy alternatív oxidációs módszert alkalmazunk. A ciklohexén hidrogén-peroxiddal való oxidációját nátrium-volframát (Na_2WO_4) katalizálja [1]. Ez az eljárás környezetkímélőbb, mint a salétromsavas, vagy a kálium-permanganátos reakció. Bár a reakció mechanizmusa 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 volfrámvegyületet a hidrogén-peroxid visszaoxidálja volframáttá, így a volframát ion a permanganát ionnal ellentétben katalizátorként működik.

Ahhoz hogy a wolframát katalizátor kifejthesse hatását fázistranszfer katalizátor használatára van szükség. Az Aliquat 336 – egy kvaterner ammónium só - a víz-oldható aniont a szerves fázisba viszi.

Reakcióegyenlet



Reakció mechanizmus



Reakciók összehasonlítása**Atomhatékonyság**

$3 \text{ C}_6\text{H}_{10} + 8 \text{ KMnO}_4 + 4 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 + 8 \text{ KOH} + 8 \text{ MnO}_2$	H_{atom}
M=82 M=157 M=18 M=146 M=56 M=87	28%

$\text{C}_6\text{H}_{10} + 4 \text{ H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 + 4 \text{ H}_2\text{O}$	H_{atom}
M=82 M=34 M=146 M=18	67%

Példa az atomhatékonyság kiszámítására: „zöld” reakció

$$\frac{n_{\text{termék}} \cdot M_{\text{termék}}}{n_{\text{reaktánsok}} \cdot M_{\text{reaktánsok}}} \cdot 100 = \frac{146}{82 + 4 \cdot 34} \cdot 100 = 66.97\% = \text{H}_{\text{atom}}$$

Egészségre és környezetre való veszélyesség

Reakció	Egészség	Tűzvesélyesség	Reaktivitás	Összesen	Kód
KMnO₄	3	0	3	6	O, Xn, N
H₂O	0	0	1	1	
				7	
kat. Na ₂ WO ₄	2	0	2	(4)	Xn
kat. Aliquat 336	3	1	0	(4)	Xn, N
H₂O₂	3	0	1	4	Xn
KHSO ₄	3	0	1	(4)	C
				4 (12)	

C (korrozív), E (robbanásveszélyes), F (tűzveszélyes), F+ (fokozottan tűzveszélyes), Xn (ártalmas), Xi (irritáló), N (környezetre veszélyes), O (oxidáló hatású), T (mérgező), T+ (erősen mérgező)

Alkalmazott zöldkémiai alapelvek

Kevesbé veszélyes szintézisek kifejlesztése

Az atomhatékonyság növelése

Hulladék keletkezésének megelőzése

Katalizátor alkalmazása

Biztonságosabb oldószer/reakciókörülmények használata

Hagyományos eljárás**Felhasznált vegyszerek:**

Név	Képlet	Mennyiség	n/mol	M/g*mol ⁻¹	F, Xn
Ciklohexén	C ₆ H ₁₀	2 g	0,0243	82,14	F, Xn
kálium-permanganát	KMnO ₄	6,1 g	0,0386	158,03	O, Xn, N
nátrium-hidroxid oldat (10%)	NaOH	1 ml		40,00	C
nátrium-hidrogén-szulfid	NaHSO ₃			104,06	Xn
Sósav	HCl			36,50	C
Adipinsav	C ₆ H ₈ (COOH) ₂			146,14	Xi

Eszközök

Erlenmeyer-lombik (250 ml); léghűtő; üvegtölcsér, szűrőpapír, mérőhenger (150ml)

Munkavédelem:

Óvatosan dolgozzunk a kálium-permanganáttal. Erős oxidálószer. Kerüljük bőrrel való érintkezését. Kerüljük a ciklohexén gőzeinek belélegzését.

Gyakorlati munka:

- 250 ml-es Erlenmeyer-lombikba mérjük be 100 ml vizet, 1,6 g ciklohexént és 4,9 g kálium-permanganátot. Adjunk az oldathoz 0,8 ml 10%-os nátrium-hidroxid oldatot.
- 10 percig rázogassuk a lombikot szabályos időközönként (a kitermelés nagyban függ a kevertetéstől), majd helyezük forró vízfürdőbe 20 percre.
- A reakcióidő letelte után a reakcióelegy egy cseppjét helyezük szűrőpapírra. Ha lila színt észlelünk azt az el nem reagált kálium-permanganát okozza, ezért ezt bontjuk el kis mennyiségű nátrium-hidrogén-szulfid oldattal.
($2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{SO}_3^{2-} + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{SO}_4^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O}$)
- A reakcióelegyet szűrőpapír segítségével szűrjük, a melléktermékként keletkező mangán-dioxid eltávolítása céljából. A szűrőn maradt csapadékot forró vízzel mossuk.
- Az anyalúgot 150 ml-es főzőpohárba töltjük és azbeszthálón gázláng fölött óvatosan 30 ml-re pároljuk (forrkő). Ha az oldat színes, kevés csontszénnel derítjük. Az oldat pH-ját (még forrón!) koncentrált sósavval 2-esre állítjuk be, ekkor a termék kristályos állapotban válik ki.
- A kivált kristályokat szobahőmérsékleten szűrjük, szárítjuk.
- Mérjük meg a termék tömegét és számoljunk kitermelést. A várható kitermelés 46%.
- A reakció ellenőrzése céljából mérjük meg a termék olvadáspontját!

[Irodalmi adat a tiszta adipinsav olvadáspontjára: 152 °C]

„Zöld” eljárás

2-2,5 óra

Szükséges vegyszerek:

Név	Képlet	Mennyiség	n/mol	M/g* mol^{-1}	
Ciklohexén	C_6H_{10}	2,0 g	0,0243	82,14	F, Xn
Nátrium-volframát-dihidrát	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	0,5 g	0,0015	329,85	Xn
Aliquat 336 (trioktil-metil-ammonium-klorid)	$\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl}$	0,5 g	0,0012	404,16	Xn, N
hidrogén-peroxid	H_2O_2	11,98 g	0,3522	34,01	Xn
Kálium-hidrogén-szulfát	KHSO_4	0,37 g	0,0027	136,17	C
Adipinsav	$\text{C}_6\text{H}_8(\text{COOH})_2$			146,14	Xi

Eszközök:

gömbloblik (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 gömbloblikba adagoljunk 0,50 g nátrium-volframát-dihidrátot ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), majd 0,5 g Aliquat 336-ot, 11,98 g 30%-os hidrogén-peroxidot és 0,37 g KHSO_4 -ot. Keverés mellett adjunk a keverékhez 2,00 g ciklohexént. (A sorrend lényeges!)
2. Melegítsük a keveréket vízfürdőn. Refluxoltassuk intenzív keverés közben egy órát (körülbelül 83°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 alacsony hőmérséklet tartományban játszódik le eredményesen, így ügyeljünk arra, hogy a reakcióelegy végig refluxoljon, 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, pipetázzuk 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 gömbloblikot 5 ml forró vízzel, és a vizet öntsük a főzőpohárba. (Megjegyzés: Ennek a lépésnek a gondos végrehajtása a kulcsa a sikeres tisztításnak.)
4. Hirtelen hűtsük le a főzőpoharat jeges-vizes fürdővel. 20 percen belül csapadék válik ki. Gyűjtsük össze a nyersterméket vákuumszűrővel.
5. Miután a nyerstermék megszáradt, mérjük le és határozzuk meg az olvadáspontját.
6. Kis mennyiségű forró víz felhasználásával kristályosítsuk át a nyersterméket.
7. Mérjük meg a termék tömegét és számoljunk kitermelést. (A várható kitermelés 46%.)

A gyakorlat K. M. Doxsee, J. E. Hutchison, Green Organic Chemistry, University 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 Hydroxide Peroxide", Science 1998, 281, 1646.

Ellenőrző kérdések

Írja fel a gyakorlaton elvégzett reakciók egyenletét!

Vázolja fel az oxidáció mechanizmusát!

Számolja ki a hagyományos reakció atomhatékonyságát!

Számolja ki a „zöld” reakció atomhatékonyságát!

Mire használják iparban az adipinsavat?

Milyen terméket kapunk olefinek enyhe ill. erélyes oxidációja esetén?

Mi az Aliquat 336 szerepe?

Sorolja fel a „zöld” eljárás előnyeit!

Hogyan győződünk meg a hagyományos eljárás során arról, hogy maradt-e elreagálatlan KMnO_4 ?

Mi jelzi a „zöld” eljárásban a reakció végét?