

Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei  
Csoportja és a Magyar Kémikusok Egyesülete  
rendezvénye

# **XXXVIII. KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK**

*Program és előadás-összefoglalók*



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza  
Szeged, 2015. október 26-28.

Szerkesztették:

***Bohner Báborka***

SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

***Mesterházy Edit***

SZTE TTIK Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

ISBN 978-963-9970-64-9

# BAEYER-VILLIGER OXIDÁCIÓS REAKCIÓ Ca(II)Sn(IV)- RÉTEGES KETTŐS HIDROXIDON

**Czene Marcell<sup>1,3</sup>, Ferencz Zsolt<sup>1,3</sup>, Pál Sipos<sup>2,3</sup> István Pálinkó<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup>Szegedi Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 8.

<sup>2</sup>Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 7.

<sup>3</sup>Szegedi Tudományegyetem, Anyag- és Oldatszerkezeti Kutatócsoport, 6720 Szeged, Dóm tér 7-8.

Ca(II)Sn(IV)-réteges kettős hidroxidot készítettünk szilárdtest kémiai módszerrel, száraz és nedves (vizes) őrlés kombinációjával. A kapott anyagot jellemeztük, és katalitikus aktivitását teszteltük a ciklohexanon Baeyer-Villiger oxidációjában H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-t alkalmazva oxidálószerként. A kettős hidroxid elősegítette a reakció lejátszódását, de többszöri felhasználása egyelőre sikertelennek bizonyult.

## Bevezetés

A réteges kettős hidroxidok (layered double hydroxide – LDH) első képviselőjét Svédországban fedezték fel 1842-ben.<sup>[1]</sup> Azóta sokféle természetes eredetű LDH-t azonosítottak, de kémiai és sok más egyéb hasznosításhoz általában szintetizálják ezeket az anyagokat. Az LDH-k réteges szerkezetű anyagok.<sup>[2]</sup> A rétegek pozitív töltésűek, amelyekben az általában két- és háromértékű kationokat, OH<sup>-</sup>-ionok veszik körbe, többnyire oktaédes elrendezésben. A rétegek közötti térben töltéskompenzáló anionok találhatóak, amelyek aránylag könnyen cserélhetők más, akár bonyolult szerkezetű szervetlen vagy szerves anionokra, így adva a vegyészek számára rengeteg lehetőséget az LDH-k módosítására.<sup>[3]</sup> A laboratóriumi körülmények között szintetizált réteges kettős hidroxidokat jellemzően a megfelelő sók beállított pH-jú hidrolízisével állítják elő.<sup>[4,5]</sup> Ritkábban használatosak, bár népszerűségük újabban egyre nő, a mechanokémiai módszerek. Ezek alapja az, hogy egy bizonyos mennyiségű mechanikai energia befektetését követően kémiai reakciók játszódhatnak le oldószer használata nélkül. A LDH szerkezet kiépítéséhez szükséges víz lehet a kiindulási vegyületek kristályvíz-tartalma, de szoba jöhet egy kétlépéses mechanokémiai szintézismódszer is, melynek során a két- és háromértékű fémek hidroxidjainak mechanikai keverékét először szárazon összeőrlik, majd nagyon kis mennyiségű víz hozzáadása után az őrlést folytatják. Bár a legtöbb LDH-ban két- és háromértékű fémionok vannak, ritkábban ugyan, de előfordulnak olyanok is, amelyek a kétértékű fémion helyett egyértékűt, illetve a háromértékű helyett négyértékűt tartalmaznak. Ez utóbbira például szolgálnak az Sn(IV)-tartalmú réteges kettős hidroxidok, amelyek sikeres szintéziséről 1999-ben számoltak be Velu és munkatársai.<sup>[6]</sup> Később mások is beszámoltak sikeres szintézisekről, de gyorsan kiderült, hogy ezek nem igazi LDH-k voltak, ugyanis az Sn(IV) ion nem épült be rácsba. A csoport egy korábbi munkája során kiderítette, hogy lehetséges Sn(IV)-tartalmú LDH előállítása, de erre nem alkalmas a szokásos szintézismódszer, az együttes lecsapás, helyette egy mechanokémiai technikát, a száraz és nedves őrlés kombinációját kell alkalmazni.<sup>[7]</sup> Az így készült LDH katalitikus tesztelésével kapcsolatos eredményeket írjuk le a jelen munkában.

Sn(IV)-ionokat tartalmazó anyagok sikerrel alkalmazhatók voltak szerves oxidációs reakciók katalizátoraként, így például Sn(IV)-tartalmú zeolitok hatékonyan működtek Baeyer-Villiger reakciókban.<sup>[8]</sup> Mi is ezt a reakciótípust választottuk, mégpedig ciklohexanon kaprolaktonná történő átalakulását tanulmányoztuk H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-t használva oxidálószerként. Kezdeti eredményeinkről olvashatnak a továbbiakban.

### Kísérleti rész

A réteges kettős hidroxidok előállításához a vízmentes kalcium(II)-hidroxidot (Ca(OH)<sub>2</sub>) és az ón(IV)-klorid-hexahidrátot (SnCl<sub>4</sub>×6H<sub>2</sub>O) a Sigma-Aldrich Kft.-től szereztük be. Az anyagokat további átalakítás, kezelés és tisztítás nélkül alkalmaztuk. A Ca(II)Sn(IV)-LDH-t egy Retsch MM 400-as golyósmalomban készítettük el. A szintézishez 50 cm<sup>3</sup> térfogatú rozsdamentes acéltégelyt és 20 mm átmérőjű rozsdamentes acélgolyót használtunk. A Ca(OH)<sub>2</sub>-ot és az SnCl<sub>4</sub>×6H<sub>2</sub>O-ot úgy mértük be, hogy az megfeleljen a kívánt M(II):Sn(IV) aránynak, és az össztömeg 3 g legyen. A kétlépeses szintézis első lépése egy egyórás száraz őrlés volt, melyet a víz hozzáadása követett, majd a kétórás nedves őrlés következett. A kapott anyagot röntgendiffraktometriával jellemeztük. A diffraktogramok egy Rigaku MiniFlex II típusú Röntgen pordiffraktométerrel készült, 5° és 60° között (2θ), 4°/perc szkennelési sebességgel, Cu<sub>Kα</sub> sugárzást (λ = 0.15418 nm) használva.

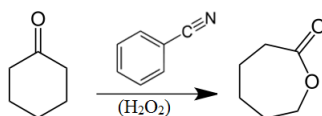
A Baeyer-Villiger reakcióban használt 99%-os benzonitril, a hidrogén-peroxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) és a kaprolakton a Sigma-Aldrich Kft.-től, a ciklohexanon a Molar Chemicals Kft.-től érkezett. A reakcióban való felhasználás előtt semmilyen tisztítási, átalakítási eljárást nem végeztünk. A reakcióhoz egy Erlenmeyer lombikot használtunk, amelybe 1,2 ml ciklohexanont, 10 ml benzonitrilt és 0,25 g (illetve a katalizátormennyiség optimalizálása során változó mennyiségű) Ca(II)Sn(IV)-LDH-t mértünk be. Az elegyhez 3,1 ml hidrogén-peroxidot adagoltunk, intenzív keverés közben. Meghatároztuk az optimális reakcióidőt, reakcióhőmérsékletet, és katalizátormennyiséget. Vizsgáltuk a katalizátor újrahasonsíthatóságát is. Megvizsgáltuk azt is, hogy van-e jobb oldószer, mint a benzonitril. Ehhez használtunk szén-tetrakloridot, vízmentes metanolt, n-butanolt és toluolt is. Az oldószerek mindegyike az Aldrich Kft. terméke volt.

A szintézis sikerességének vizsgálatához gázkromatográfot használtunk. A kromatogramok felvételéhez egy HP 5890 gázkromatográf szolgált, egy 50 m×0,320 mm-es, 1 μm belső átmérővel rendelkező DB-5 kolonnával szerelve (fázisösszetétel: 5% difenil- és 95% dimetil-polisziloxán). A mennyiségi adatokat egy lángionizációs detektor segítségével nyertük, a vivőgáz pedig nitrogén volt.

### Az eredmények és tárgyalásuk

#### A ciklohexanon Baeyer-Villiger oxidációja

A reakció kaprolakton eredményezett, az alábbi reakcióegyenlet szerint, ahol az oldószer benzonitril volt:



#### *Az optimális reakcióidő meghatározása*

A fentiek szerint összeállított reakcióelegyben a kaprolakton képződésének előrehaladását gázkromatográfiásan követtük. A kapott konverziókat az 1. táblázatban foglaltuk össze. Az optimális reakcióidőnek a 2 órát választottuk, mert az ehhez tartozó konverzióértékhez képest nem jelentős a konverziónövekedés 24 óra elteltével sem.

**1. táblázat** A különböző reakcióidőkhöz tartozó konverzióértékek 30 °C-on.

<u>Reakcióidő (h)</u>	<u>Konverzió (%)</u>
0,5	5,1
1	6,6
2	9,4
5	9,6
24	11,9

#### *Az ideális reakcióhőmérséklet meghatározása*

A szintéziseket 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C-on végeztük. A 2. táblázat tartalmazza a számolt konverzióértékeket. Láthatóan a 70°C bizonyult a legjobb hozamot biztosító hőmérsékletnek.

**2. táblázat** A konverzió hőmérsékletfüggése

<u>Hőmérséklet (°C)</u>	<u>Konverzió (%)</u>
30	9,4
40	7,5
50	10,7
60	11,0
70	14,9

#### *Az oldószerváltoztatás hatása*

Az előbbieken felsorolt oldószerekkel próbáltuk a benzonitrilt kiváltani, de a 3. táblázatból kitűnik, hogy az oldószerváltoztatás nem vezetett sikerre.

**3. táblázat** Konverzióértékek különféle oldószerekben

<u>Oldószer</u>	<u>konverzió</u>
	<u>%</u>
Benzonitril	14,9
n-Butanol	0
szén-tetraklorid	0
Metanol	0
Toluol	0

#### *A katalizátormennyiség optimalizálása*

Az alapreakcióban 0,25 g katalizátort használtunk. Megvizsgáltuk, hogy mi történik akkor, ha katalizátor mennyiségét megnöveljük. A 4. táblázat adataiból jól látszik, hogy nagyobb mennyiségű katalizátor alkalmazásakor a konverzió jelentősen visszaesett.

**4. táblázat:** Konverzióértékek a katalizátormennyiség függvényében

Katalizátormennyiség (g)	Konverzió (%)
0,15	13,22
0,25	14,89
0,35	1,50
0,45	1,29
0,55	0,24

*A katalizátor újrahaznosíthatósága*

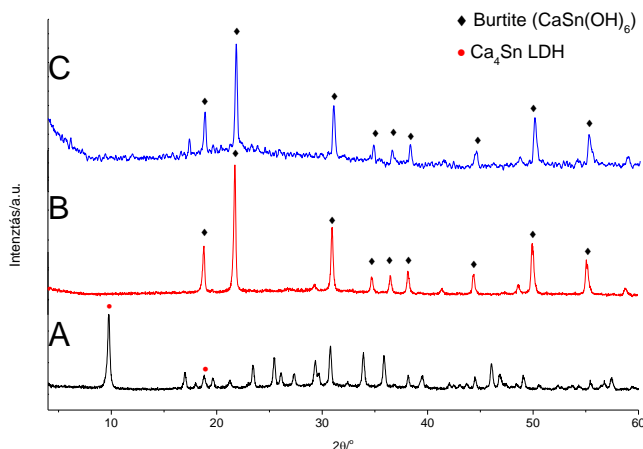
A katalizátort sajnos nem lehetett újra felhasználni. A konverzióértékek jelentős csökkenése (5. táblázat) valószínűleg az LDH szerkezetének szétesésére vezethető vissza.

**5. táblázat** Konverzióértékek újrafelhasználáskor

Felhasználás	Konverzió (%)
Alap	14,9
1×	1,06
2×	0,27
3×	0,07

Valóban, a röntgendiffraktogramok azt mutatják (1. ábra), hogy megszűnt az LDH réteges szerkezete az első reakció során.

**1. ábra** A Ca(II)Sn(IV)-LDH diffraktogramjai felhasználás előtt (A), egyszeri felhasználás után (B), és négyszeri felhasználás után (C)



Kijelenthető tehát, hogy a reakció során a Ca(II)Sn(IV)-LDH réteges szerkezete megszűnik, ugyanakkor a reakció során az Sn(IV) nem mosódik ki a katalizátorból, azaz a konverziócsökkenés nem az Sn(IV) elvesztésének réteges szerkezet összeomlásának tulajdonítható.

## Összefoglalás

Kísérleti munkánk során mechanokémiai módszerrel készített Ca(II)Sn(IV)-LDH-t alkalmaztunk a ciklohexanon Baeyer-Villiger oxidációs reakciójában. Meghatároztuk a reakció optimális körülményeit, és megállapítottuk, hogy csak a réteges szerkezettel rendelkező anyag mutat elfogadható aktivitást.

## Irodalomjegyzék

- [1] H. Taylor, *Mineralogical Magazine*, **1969**, 37, 338-342.
- [2] S. J. Molls, A. G. Christy, J.-M. R. Génin, T. Kameda, F. Colombo, *Mineralogical Magazine*, 2012, 76, 1289-1336.
- [3] N. Chubar,, V. Gerda, O. Megantari, M. Mičušík, M. Omastova, K. Heister, P. Man, J. Fraissard, *Chemical Engineering Journal*, **2013**, 234, 284-299.
- [4] S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, **1975**, 23, 369-375.
- [5] A. Inayat, M. Klumpp, W. Schwieger, *Appl. Clay Sci.*, **2011**, 51, 452-459.
- [6] S. Velu, K. Suzuki, T. Osaki, F. Ohashi, S. Tomura, *Materials Research Bulletin*, **1999**, 34, 1707-1717.
- [7] Zs. Ferenc, M. Szabados, M. Á. Sipizki, Á. Kukovecz, Z. Kónya, P. Sipos, I. Pálinkó, *Journal of Materials Science*, **2014**, 49, 8478-8486.
- [8] A. Corma, L. T. Németh, M. Renz, S. Valencia, *Nature*, **2001**, 412, 423-425.