

**RÉTEGSZERKEZETŰ ÉS MEZOPÓRUSOS
KATALIZÁTOROK ALKALMAZÁSA
SZERVES KÉMIAI REAKCIÓKBAN**

MTA doktori értekezés

Mastalir Ágnes

**Szegedi Tudományegyetem
Szerves Kémiai Tanszék**

2010

TARTALOM

Bevezetés.....	1
I. KATIONOS AGYAGÁSVÁNY ALAPÚ KATALIZÁTOROK.....	2
1. Montmorillonit hordozós katalizátorok előállítása és katalitikus alkalmazása.....	2
1.1. Irodalmi áttekintés.....	2
1.1.1. Az agyagásványok szerkezete.....	2
1.1.2. Alkinek hidrogénezése.....	5
1.2. Kísérleti rész.....	7
1.2.1. A katalizátorok előállítása.....	7
1.2.1.1. Pd-montmorillonitok.....	7
1.2.1.2. Szabályozott méretű részecskéket tartalmazó Pd-montmorillonitok.....	7
1.2.2. A minták műszeres jellemzése.....	8
1.2.3. A katalitikus reakció kivitelezése.....	9
1.3. Kísérleti eredmények és értékelésük.....	11
1.3.1. Pd-montmorillonitok.....	11
1.3.1.1. A minták szerkezete.....	11
1.3.1.2. 1-fenil-but-1-in hidrogénezése.....	13
1.3.1.3. 1-fenil-pent-1-in hidrogénezése.....	18
1.3.2. Szabályozott méretű nanorészecskéket tartalmazó Pd-montmorillonitok.....	22
1.3.2.1. A katalizátorok szerkezete.....	22
1.3.2.2. Fenilacetilén hidrogénezése.....	25
1.3.2.3. Okt-4-in hidrogénezése.....	26
2. Agyagásványban immobilizált platina nanorészecskék előállítása és alkalmazása...28	
2.1. Irodalmi áttekintés.....	28
2.2. Kísérleti rész.....	30
2.2.1. A katalizátorok előállítása.....	30
2.2.1.1. Pt-montmorillonit és Pt-Optigel katalizátorok.....	30
2.2.1.2. Pt-bentonit katalizátorok.....	30
2.2.2. A minták műszeres jellemzése.....	31
2.2.3. A katalitikus reakció kivitelezése.....	31
2.2.3.1. Reakciók Pt-montmorillonit és Pt-Optigel katalizátorokon.....	31
2.2.3.2. Reakciók Pt-bentonit katalizátorokon.....	31
2.3. Kísérleti eredmények és értékelésük.....	32

2.3.1.	Pt-montmorillonit és Pt-Optigel katalizátorok.....	32
2.3.2.	Pt-bentonit katalizátorok.....	35
3.	Montmorillonit hordozóban immobilizált királis kationos tenzid alkalmazása.....	41
3.1.	Irodalmi áttekintés.....	41
3.2.	Kísérleti rész.....	43
3.2.1.	DMEB immobilizálása montmorillonitban.....	43
3.2.2.	A heterogenizált katalizátor jellemzése.....	43
3.2.3.	A katalitikus reakció kivitelezése.....	44
3.3.	Kísérleti eredmények és értékelésük.....	45
II.	ANIONOS AGYAGÁSVÁNY ALAPÚ KATALIZÁTOROK.....	50
1.	Hidrotalcitok alkalmazása hordozóként.....	50
1.1.	Irodalmi áttekintés.....	50
1.2.	Kísérleti rész.....	52
1.2.1.	A katalizátorok előállítása.....	52
1.2.2.	A katalizátorok műszeres jellemzése.....	52
1.2.3.	A katalitikus reakció kivitelezése.....	53
1.3.	Kísérleti eredmények és értékelésük.....	54
2.	Hidrotalcitok alkalmazása módosítóként.....	65
2.1.	Irodalmi áttekintés.....	65
2.2.	Kísérleti rész.....	67
2.2.1.	A módosított katalizátorok előállítása.....	67
2.2.2.	A katalizátorok műszeres jellemzése.....	67
2.2.3.	A katalitikus reakció kivitelezése.....	67
2.3.	Kísérleti eredmények és értékelésük.....	69
III.	GRAFIT ALAPÚ KATALIZÁTOROK.....	76
1.	Grafit-rétegvegyületek alkalmazása katalizátorként.....	76
1.1.	Irodalmi áttekintés.....	76
1.2.	Kísérleti rész.....	79
1.2.1.	A katalizátorok előállítása.....	79
1.2.2.	A katalizátorok műszeres jellemzése.....	79
1.2.3.	A katalitikus reakció kivitelezése.....	80
1.3.	Kísérleti eredmények és értékelésük.....	81

2.	Grafit-oxid alkalmazása hordozóként.....	91
2.1.	Irodalmi áttekintés.....	91
2.2.	Kísérleti rész.....	94
2.2.1.	A katalizátorok előállítás.....	94
2.2.1.1.	Pd/grafit-oxid szintézise kationos tenzid jelenlétében.....	94
2.2.1.2.	Pd/grafit-oxid szintézise kationcserével.....	94
2.2.2.	A minták műszeres jellemzése.....	95
2.2.3.	A katalitikus reakció kivitelezése.....	95
2.3.	Kísérleti eredmények és értékelésük.....	96
2.3.1.	Organofil Pd/GO szerkezete és katalitikus tulajdonságai.....	96
2.3.2.	Ioncserével előállított Pd/GO ₁ szerkezete és katalitikus tulajdonságai.....	101
IV.	MEZOPÓRUSOS KATALIZÁTOROK.....	108
1.	Irodalmi áttekintés.....	108
2.	Kísérleti rész.....	110
2.1.	A katalizátorok előállítás.....	110
2.1.1.	Pd-MCM-41 előállítás ismert módszerrel.....	110
2.1.2.	Pd-MCM-41 előállítás az A szintézismódszerrel.....	110
2.1.3.	Pd-MCM-41 előállítás a B szintézismódszerrel.....	111
2.1.4.	MCM-41 előállítás.....	111
2.1.5.	Hordozós Pd katalizátorok előállítás.....	111
2.1.6.	Pt-MCM-41 előállítás.....	112
2.2.	A minták műszeres jellemzése.....	112
2.3.	A katalitikus reakció kivitelezése.....	113
3.	Kísérleti eredmények és értékelésük.....	114
3.1.	A Pd-MCM-41 minták szerkezete.....	114
3.1.1.	Pd-MCM-1 és Pd-MCM-2.....	114
3.1.2.	Pd-MCM-3 és Pd-MCM-4.....	117
3.1.3.	Pt-MCM-41.....	121
3.2.	Katalitikus hidrogénezési reakciók.....	124
3.2.1.	Pd-MCM-1 és Pd-MCM-2 katalizátorok.....	124
3.2.1.1.	Terminális alkinek hidrogénezése.....	124
3.2.1.2.	Belső alkinek hidrogénezése.....	127
3.2.2.	Hordozós Pd katalizátorok.....	129

3.2.2.1. Terminális alkinek hidrogénezése.....	129
3.2.2.2. Belső alkinek hidrogénezése.....	130
3.2.3. Pd-MCM-3 és Pd-MCM-4 katalizátorok.....	132
3.2.4. Pt-MCM-41 katalizátor.....	135
3.2.4.1. Alkének hidrogénezése.....	135
3.2.4.2. Alakszelektivitás alkének hidrogénezési reakciójában.....	137
3.2.4.3. Alkinek hidrogénezése.....	138
3.2.4.4. Alakszelektivitás alkinek hidrogénezési reakciójában.....	138
V. ÖSSZEFOGLALÁS.....	140
VI. IRODALOM.....	145
Köszönetnyilvánítás.....	157

BEVEZETÉS

A szerves intermedierek előállítására alkalmazott homogén fémkomplexek jelentős katalitikus aktivitással és szelektivitással rendelkeznek, ezenkívül működésük mechanizmusa pontosan meghatározható. A fémkomplexek azonban általában levegőre érzékenyek, és a reakcióelegyből nehezen távolíthatók el, ezért gyakorlati célokra kevésbé alkalmazhatók. Ezzel szemben a heterogén fémkatalizátorok könnyen kezelhetők, és a reakcióelegyből kiszűrhetők, amely megkönnyíti laboratóriumi és ipari felhasználásukat. A legkedvezőbb esetekben a katalizátorok mindkét csoport előnyös tulajdonságaival rendelkeznek.

A heterogenizált fémkatalizátorok szintézisének ismert módszere a fémkomplexek rétegszerkezetű hordozóba történő beépítése. A hordozó jelenléte egyrészt kiküszöböli a homogén fémkomplexeknél felmerülő gyakorlati problémákat, másrészt interlamelláris reakciók esetében szabályozza a reaktánsok közötti fizikai-kémiai kölcsönhatásokat, és ezáltal megnöveli a katalizátor szelektivitását.

A heterogén katalitikus reakciókban felhasznált nagydiszperzitású átmenetifém- és nemesfém nanorészecskék stabilizálására általában kationos tenzidet alkalmaznak, amely megakadályozza a redukált fémrészecskék aggregációját. A szabályozott méretű fém nanorészecskék rétegszerkezetű, ill. mezopórusos hordozóban történő immobilizálása új típusú heterogén katalizátorok előállítását teszi lehetővé, amelyek a hordozó nagyfokú szerkezeti rendezettsége miatt alakszelektív tulajdonsággal is rendelkezhetnek.

A szerves vegyületek katalitikus reakcióiban általában termékelegy képződik, ezért a katalizátor hatékonyságát aktivitásán kívül szelektivitása is alapvetően meghatározza. Ennek megfelelően az új típusú katalizátorok kifejlesztése elsősorban arra irányul, hogy a katalitikus reakció főterméke lehetőleg 100%-os szelektivitással képződjön.

A fentiek értelmében munkánk célja az volt, hogy kibővítsük a rétegszerkezetű és mezopórusos anyagok katalitikus alkalmazásainak körét. Új típusú heterogén fémkatalizátorokat állítottunk elő, amelyek szerves vegyületeket enyhe körülmények között is magas konverzióval alakítanak terméké. Hordozóként kationos és anionos agyagásványokat, grafitot, grafit-oxidot és MCM-41-et használtunk fel. Olyan katalizátorok előállítására törekedtünk, amelyek jelentős aktivitásuk mellett alakszelektív tulajdonsággal rendelkeznek, vagy szelektivitásuk megközelíti a Lindlar katalizátorét. Megvizsgáltuk a minták szerkezetét és aktív fémrészecskéik elrendeződését, katalitikus tulajdonságaikat pedig különböző szerves vegyületek átalakulásaiban, főként alkének és alkinszármazékok folyadékfázisú hidrogénezési reakcióiban tanulmányoztuk.

I. KATIONOS AGYAGÁSVÁNY ALAPÚ KATALIZÁTOROK

1. MONTMORILLONIT HORDOZÓS KATALIZÁTOROK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS KATALITIKUS ALKALMAZÁSA

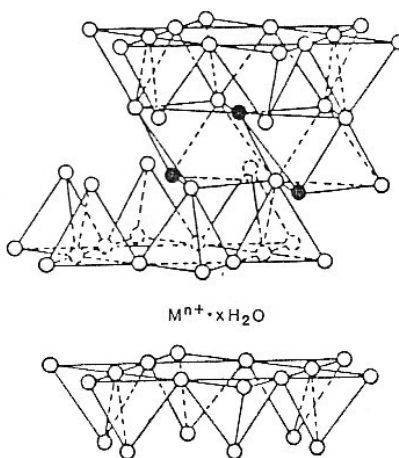
1.1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

1.1.1. Az agyagásványok szerkezete

A szmektit agyagásványok természetes előfordulású, rétegszerkezetű alumínium-szilikátok, amelyek részecskemérete 2 μm , fajlagos felülete 20-760 m^2g^{-1} [1,2]. A szmektitek sajátos tulajdonságai széleskörű felhasználásukat teszik lehetővé. Réteges szerkezetük révén alkalmasak energia tárolására, továbbá nagy energiájú intermedierek stabilizálására [1]. Redoxreakciókban katalizátorként működhetnek, ezenkívül fotokatalizátorok alkotóelemei is lehetnek [1,3]. Jelentős felületi savasságuk következtében szerves szintetikus reakciókban katalizátorként használhatók. Pl. a Brönsted savas centrumokat tartalmazó, iparilag módosított K10 agyagásványok hatékony katalizátoroknak bizonyultak alkánok krakkolásában és vázizomerizációs reakcióiban [2,4], továbbá a ciklohexadién-fenol átrendeződésben [5] és Diels-Alder típusú cikloaddációs folyamatokban [6]. A Lewis savas centrumokat tartalmazó agyagásványok szintén elősegítik a Diels-Alder reakciókat [6,7], valamint hatásosan alkalmazhatók Friedel-Crafts alkilezési és acilezési reakciókban [8]. A savas centrumokat tartalmazó szmektitek jelentős ipari alkalmazása az olajsav dimerizációja [9].

Az agyagásványokban található Al^{3+} kationokat oktaédes elrendeződésű oxigénatomok veszik körül, a kialakuló AlO_6 egységekből oktaédes rétegek épülnek fel. Hasonlóképpen jönnek létre tetraédes rétegek SiO_4 egységekből. A szmektit agyagásványok elsődleges szerkezete párhuzamosan elrendeződő szilikát-, és alumínátrétegekből áll. A montmorillonit agyagásványokban egy oktaédes réteg két tetraédes réteg között helyezkedik el, ezért 2:1 típusú rétegszilikátoknak tekinthetők [1,2]. A szmektitek másodlagos szerkezete az egyes rétegekben található kationok izomorf helyettesítése révén jön létre. A tetraédes rétegekben a Si^{4+} kationok egy részét Al^{3+} kationok helyettesíthetik, míg az oktaédes rétegekben az Al^{3+} ionokat helyettesíthetik Mg^{2+} , Fe^{2+} vagy Zn^{2+} kationok [1,10]. Az alacsonyabb vegyértékű kationokkal történő izomorf helyettesítés révén az egyes rétegeken negatív töltésfelesleg alakul ki, amelyet a rétegek között elhelyezkedő szerves kationok (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) pozitív

töltése ellensúlyoz. A rétegek közötti kationok hatására alakul ki az agyagásványok harmadlagos szerkezete. Az agyagásványok ioncserélő képessége azon alapul, hogy a rétegek közötti kationok szabadon mozognak, ezért könnyen kicserélhetők más jellegű kationokra, amelyek szerves molekulák, vagy hosszú szénláncú kvaterner ammóniumsók is lehetnek [1,11]. Az utóbbi esetben szerves agyagásvány-komplexek jönnek létre, amelyek a lamellák megnövekedett távolsága miatt képesek arra, hogy interlamelláris térükben szerves molekulákat adszorbeáljanak. Ezáltal jelentősen megnő az agyagásvány adszorpciós kapacitása [11]. Az agyagásvány organokomplexek kialakulása tovább bővíti a szmektitiek katalitikus alkalmazásainak körét [1,11,12].



1. ábra

Szmektit agyagásvány szerkezete

A szmektit agyagásványok (1. ábra) egyik legjellemzőbb tulajdonsága intrakristályos duzzadókéességük, amely azon alapul, hogy a rétegek közötti interlamelláris térbe poláros anyagokat, elsősorban vizet és szerves folyadékokat vehetnek fel [13]. Ennek következtében a rétegek eltávolodnak egymástól, periódustávolságuk megnő, ezáltal az ásvány megduzzad. A duzzadókéesség mértékét a rétegek közötti molekulára jellemző adszorpciós erő, valamint a vele ellentétesen ható Coulomb-erő nagysága határozza meg. [13]. Az agyagásványok bázislaptávolságát röntgendiffrakciós mérésekkel határozzák meg [1,10,13]. Dehidratált ásványok esetében a bázislaptávolság értéke 1 nm, amely azonban a rétegek közötti vízmolekulák mennyiségétől függően többszörösére nőhet (2-5 nm) [1].

A szmektitiek egyik legjellemzőbb képviselője a montmorillonit, amely jelentős duzzadókéessége és ioncsere-kapacitása miatt katalizátorhordozóként történő felhasználásra

különösen alkalmas [1,2]. A katalizátorok előállításának egyik általánosan elterjedt módszere kationos fémkomplexeknek az agyaglamellák közé történő beépítése [14-16]. A fémkomplexek immobilizálása révén kialakuló heterogén katalizátorok számos szerves katalitikus reakcióban a homogén katalizátoroknál előnyösebben alkalmazhatók [2,14-16]. További lehetőséget jelent az ún. kitámasztott agyagásványok előállítása nagyméretű kationok beépítése révén, amelyek a lamellákat oszlopszerűen támasztják meg [2,17,18]. Ennek következtében a zeolitokéhoz hasonló porózus szerkezet alakul ki. A kitámasztott agyagásványok pórusmérete azonban a zeolitokéhoz képest lényegesen nagyobb, ezért ilyen jellegű katalizátorokon nagyméretű molekulák reakciói is végbemehetnek [2].

A fenti módszerek közül különösen jelentősnek bizonyult a palládiumkomplexek montmorillonit agyagásvány rétegek közti terében történő immobilizálása [19-22]. Az ilyen módon heterogenizált Pd-komplexeket elsősorban telítetlen vegyületek katalitikus hidrogénezési reakcióiban alkalmazták [20-22].

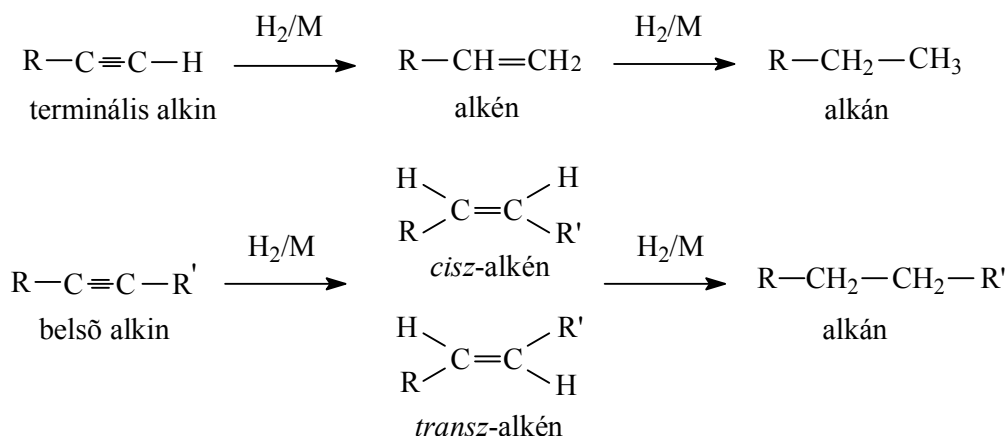
Az utóbbi években számos tanulmány foglalkozott heterogén katalitikus reakciókban alkalmazható, nagydiszperzitású átmenetifém- és nemesfémrészecskék előállításával és stabilizálásával [23-25]. A szabályozott méretű fém nanorészecskék hatékony katalitikus alkalmazásainak követelményeit Turkevich az alábbiakban foglalta össze [26]:

1. a fémrészecskék mérete és alakja egységes legyen,
2. hordozón történő adszorpciójuk során aggregáció ne menjen végbe,
3. a hordozón rögzített fémrészecskék hozzáférhetőek legyenek a reaktánsok számára.

A fémrészecskék stabilizálására leggyakrabban kationos tenzideket (tetraalkilammóniumsók) alkalmaztak [23-25, 27,28], ezenkívül hatékony eljárásnak bizonyult a kolloid Pd-részecskék mikroemulziókban történő előállítása [29]. Kationos tenziddel stabilizált, 1.3-2 nm méretű Rh-nanorészecskék szénhordozón történő adszorpciója esetében megállapították, hogy a részecskéket körülvevő tenzidmolekulák jelenléte megakadályozta a fémrészecskék nemkívánatos aggregációját [24]. A kiindulási fémvegyületek redukcióját változatos módon végezték, pl. tetraalkilammónium triorganoboráttal [23,24], hidrogénnel [26], hidrazinnal [30], nátrium-bórhidriddel [28], nátrium-formiáttal, vagy nátrium-citráttal, amelyet stabilizáló vegyületként is felhasználtak [26]. Újszerű eljárást jelentett az ultrahang alkalmazása kationos, anionos, valamint polimerrel stabilizált Pd-vegyületek esetében [31,32]. Hasonlóképpen eredményesnek bizonyult az a módszer, amelyet Esumi és munkatársai dolgoztak ki polivinil-pirrolidonnal stabilizált palládiumvegyületek alifás és aromás alkoholokkal végzett redukciójára. Az utóbbi esetben az alkoholt oldószerként és redukálószerként egyaránt alkalmazták [33].

1.1.2. Alkinek hidrogénezése

Az alkinek katalitikus hidrogénezési reakcióját szerves intermedierek és biológiailag aktív vegyületek előállítására, valamint ipari polimerizációs folyamatok megvalósítására alkalmazzák [34-37]. Az alkinkötés részleges hidrogénezésének főterméke terminális alkinek esetében alkén, belső alkinek esetében pedig *cisz*-alkén (2. ábra) [34].



2. ábra

Terminális és belső alkin katalitikus hidrogénezési reakciója

A belső alkinek hidrogénezési reakciójának *cisz* sztereoszelektivitása a reakciótermékek szelektivitásának (S) ismeretében az $S_{\text{cisz}} = S_{\text{cisz}} + S_{\text{transz}} + S_{\text{alkán}}$ összefüggésből számítható. A *cisz*-alkének előállításának leghatékonyabb katalizátorai jelentős katalitikus aktivitással és *cisz* sztereoszelektivitással rendelkeznek, az alkének hidrogénezését azonban nem segítik elő.

Az alkinek szelektív hidrogénezési reakciójában számos átmenetifém katalizátor (Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Ni) alkalmazható, amelyek közül a Pd szelektivitása a legmagasabb [34-37]. A Pd nagyfokú szelektivitása elsősorban termodinamikai okokra vezethető vissza: az alkinkötés fokozottan elektrofil jellege és gátolt rotációja miatt erősebben adszorbeálódik a katalizátor aktív centrumain, mint a részleges hidrogénezéssel képződő alkén [35,38,39]. Ennek következtében az acetilénkötést tartalmazó reaktáns a képződő alkénmolekulákat a katalizátor felületéről leszorítja, további adszorpciójukat pedig megakadályozza. Az alkén túlhidrogénezési reakciója tehát - amely nemkívánatos alkán melléktermék képződését eredményezi - , mindaddig nem mehet végbe, amíg az alkin reaktáns teljes mértékben át nem alakul. Ezért a túlhidrogénezési reakció szempontjából a reaktáns katalizátorméregnek tekinthető [35,38].

A fenti reakciókban a Pd-ot általában hordozós heterogén katalizátor formájában alkalmazzák [34-37]. A leghatékonyabb a Lindlar katalizátor, amely ólom-acetáttal és kinolinnal mérgezett Pd/CaCO₃. A hagyományos hordozós katalizátorokhoz képest a Lindlar katalizátor csökkent katalitikus aktivitással, és rendkívül magas *cisz* sztereoszelektivitással rendelkezik [34,37,38].

A *cisz* sztereoszelektivitást a reaktáns szerkezete, és a funkciós csoportok jellege is befolyásolhatja. Egyes funkciós csoportok ugyanis a katalizátor közreműködése nélkül is kiválthatják az alkénkomponens izomerizációját [38]. Ezenkívül jelentős a katalizátorhordozó szerepe, amely meghatározza a katalitikusan aktív fématomok távolságát [34,36]. Az alkén képződésének szelektivitását kedvezően változtatja meg a katalizátor diszperzitásának növelése [35,40].

A fentiek ismeretében célul tűztük ki kationos tenziddel stabilizált, monodiszperz Pd nanorészecskék előállítását és immobilizálását rétegszerkezetű montmorillonit agyagásványban, továbbá a Pd-montmorillonit (Pd-M) minták katalitikus aktivitásának és szelektivitásának tanulmányozását alkinszármazékok folyadékfázisú hidrogénezési reakcióiban. Olyan katalizátorok előállítására törekedtünk, amelyek aktivitását nem szükséges mérgezéssel csökkenteni, ennek ellenére szelektivitásuk megközelíti a Lindlar katalizátorét.

1.2. KÍSÉRLETI RÉSZ

1.2.1. A katalizátorok előállítása

1.2.1.1. Pd-montmorillonitok

A katalizátorok előállításához felhasznált tetradecil-trimetilammónium-bromid ($C_{14}TAB$) kationos tenzid Sigma termék, míg a $Pd(acac)_2$ prekursor Aldrich termék volt.

A $C_{14}TAB$ kationos tenzid vizes oldatához mágneses keverés közben 0.5-3% $Pd(acac)_2$ prekursor kloroformos oldatát adtuk. A $C_{14}TAB$ vizes oldatának koncentrációja a kritikus micellaképződési koncentrációt ($cmc = 3,9$ mmol, 298 K) jelentősen meghaladta. A kapott kolloid oldat 55%-os vizes hidrazinoldattal történő redukációjának hatására sötétbarna Pd szol képződött, amelyet intenzív keverés közben 0,1-2% Na-montmorillonit szuszpenzióhoz adtunk. A keverést 24 órán át folytattuk, majd a reakcióelegyet Sorwall centrifugával 30 percig centrifugáltuk. A kationos tenzid feleslegét etanolos, majd toluolos mosással, valamint ezt követő centrifugálással távolítottuk el. A kapott Pd-montmorillonit (Pd-M1, Pd-M2) mintákat levegőn szárítottunk, majd vákuum exszikkátorban tároltuk.

1.2.1.2. Szabályozott méretű részecskéket tartalmazó Pd-montmorillonitok

Az anyagok előállítása micellás rendszerben, K_2PdCl_4 prekursor felhasználásával történt, amelyet $C_{14}TAB$ kationos tenzid vizes oldatában oldottunk fel. A részecskeméret szabályozását a prekursor és a tenzid koncentrációjának változtatása révén végeztük [53]. A Pd-M minták a 2.1. pontban leírt módon, hidrazinnal redukált stabil Pd szol Na-montmorillonit szuszpenzióhoz történő hozzáadása, majd azt követő kationcsere révén alakultak ki. A fenti módon olyan organofil anyagokat állítottunk elő (Pd-M3, Pd-M4, Pd-M5), amelyek Pd-tartalma azonos volt, és csak a részecskék méreteloszlásában különböztek egymástól [53,54].

1. 2.2. A minták műszeres jellemzése

A minták fémtartalmának meghatározását UVIKON 930 spektrofotométerrel, 600 nm hullámhosszúságú fényel végeztük. A Pd-szol turbiditását az adszorpció előtt és után kalibrációs görbe segítségével határoztuk meg, amely a turbiditás és a Pd-koncentráció között lineáris összefüggést mutatott [41].

A fémtartalom meghatározásának másik módszere az induktív csatolású plazma atomemissziós spektroszkópia (ICP-AES) alkalmazása volt. A Pd-M minták királyvíz ($\text{HNO}_3:\text{HCl} = 1:3$) és 0.5 M $(\text{NH}_4)\text{HF}_2$ 1:2 arányú elegyével történő feltárása után a méréseket Jobin Yvon 24 ICP-AES spektrométerrel, 229.7 nm hullámhosszúságú fényel végeztük. A minták fémtartalmát az emissziós intenzitásokból kalibrációs görbe segítségével határoztuk meg.

A röntgendiffrakciós vizsgálatokat Philips röntgendiffraktométerrel, $\text{CuK}\alpha$ sugárzás alkalmazásával végeztük (40 kV, 35 mA, $\lambda=0.154$ nm). A minták d_L bázislaptávolságának értékét az elsőrendű (001) Bragg reflexiók alapján, PW 1877 program segítségével határoztuk meg.

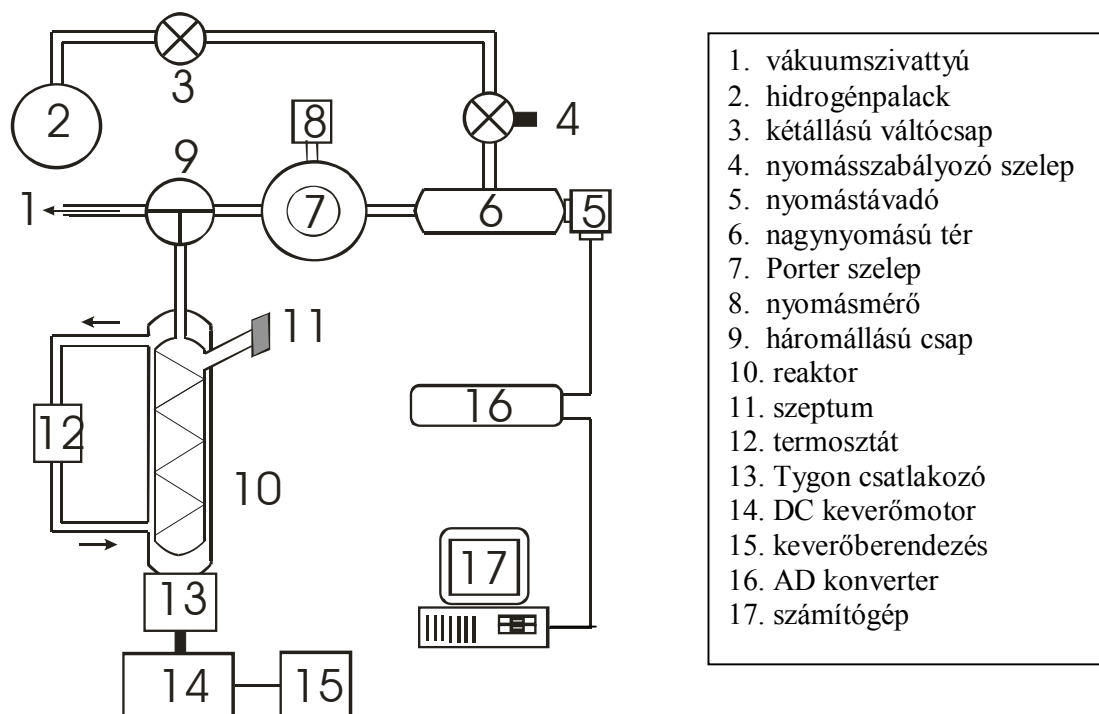
A minták fémtartalmának jellemzése Megaview II digitális kamerával felszerelt Philips CM-10 transzmissziós elektronmikroszkóppal, LaB_6 katód és 100 kV gyorsító feszültség alkalmazásával történt. A mintákat etanolban diszpergáltuk, a kapott híg szuszpenziót Formvar borítású rézlemezre cseppentettük, majd az oldószert elpárologtattuk. Az átlagos részecskeméretet (d) legalább 200 részecske figyelembevételével határoztuk meg ($\sum n_i d_i / \sum n_i$). A minták diszperzitását (D) az átlagos részecskeméretből a $D=0.885/d$ összefüggés alapján számítottuk [42].

A H_2 szorpciós vizsgálatokat Micromeritics Gemini 2375 automatizált gázsorpciós berendezéssel végeztük [55]. A mintákat 67 kPa H_2 -ben, 373 K hőmérsékleten, 1 óráig kezeltük elő, majd 413 K-en leszívattuk. A mérések kivitelezése 313 K-en, a hidrogénnyomás fokozatos növelésével történt. A H_2 szorpciós izotermákból a nulla nyomásra extrapolált H/Pd arányok alapján meghatároztuk a Pd részecskék diszperzitását, továbbá tanulmányoztuk a mintákon végbemenő H_2 -abszorpciót (a β -hidridfázis képződését).

1.2.3. A katalitikus reakció kivitelezése

Az összehasonlító vizsgálatok céljára alkalmazott Lindlar (5% Pd/CaCO₃, Pb) katalizátor, valamint a reaktánsok Aldrich termékek voltak. Az oldószerként alkalmazott tetrahydrofuran (THF), toluolt és hexánt frissen desztilláltuk, tisztaságukat gázkromatográfiás vizsgálatokkal ellenőriztük.

A katalitikus vizsgálatokat automatizált folyadékfázisú hidrogénező berendezésben végeztük (3. ábra). A mérésekhez 10 mg katalizátort használtunk fel, amelyet termosztált üvegreaktorba helyeztünk. A reaktort vákuumpumpával leszívattuk, majd hidrogéngázzal többször átöblítettük. A katalizátor előkezelése 10⁵ Pa nyomású statikus hidrogénben, 60 percig történt. Ezután a mintához 1 cm³ oldószert adtunk, majd 45 percen át kevertettük. A hidrogénezési reakciót a reaktáns beadagolása után indítottuk el. A gáz-folyadék diffúziós gátlás hatásának kiküszöbölése érdekében a reakció során intenzív keverést alkalmaztunk (1400 fordulat/perc). A reakció hőmérsékletét termosztáttal szabályoztuk. A szubsztrát: Pd arány (S: Pd, mol/mol) értéke a különböző reaktánsok esetében 1000-10000 volt. A reakciókat 10⁵ Pa nyomáson végeztük, a nyomás állandó értékét a hidrogénező berendezés nagynyomású részéhez kapcsolódó nyomásszabályozó biztosította.



3. ábra

A folyadékfázisú hidrogénező berendezés

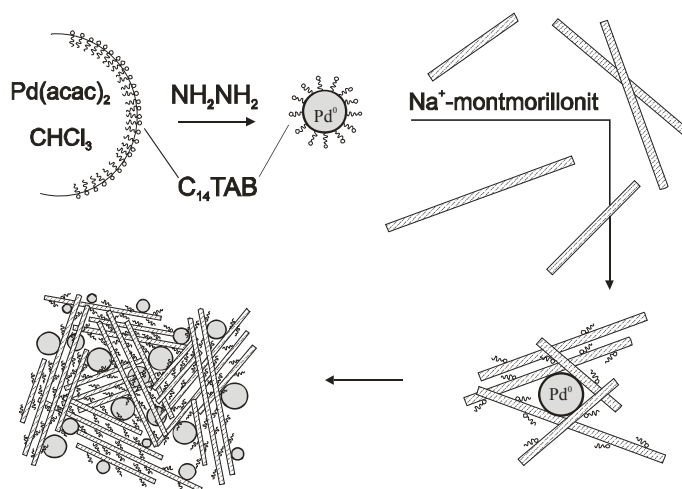
A nagynyomású térhez kötött nyomástávadót számítógéphez csatlakoztattuk, amely folyamatos adatgyűjtés révén lehetővé tette a reakció során fellépő hidrogénfogyás követését. A reakcióelegyből a katalizátort redős szűrőn történő szűréssel távolítottuk el. A reakciótermékeket HP 5970 GC-MS berendezéssel azonosítottuk, a termékelegy összetételét lángionizációs detektorral felszerelt HP 5890 gázkromatográfjal, DB-1 kapillárkolonna segítségével határoztuk meg. A minták katalitikus aktivitását az egy felületi fématomon 1 s alatt átalakult reaktánsmolekulák számával (turnover frekvencia, TOF) jellemeztük, amelyet a katalizátorok diszperzitásának ismeretében a kezdeti reakciósebességekből számoltunk ki.

1.3. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

1.3.1. Pd-montmorillonitok

1.3.1.1. A minták szerkezete

A katalizátor előállítására organofil Pd-montmorillonit komplex kialakulásán alapult (4. ábra), tekintettel arra, hogy a Pd(acac)₂ prekursor kloroformban jól oldódik, vízben azonban gyakorlatilag oldhatatlan. A C₁₄TAB tenzid alkalmazása azáltal segíti elő a prekursor vizes oldatban történő alkalmazását, hogy megnöveli a kloroform vízdoldékonyságát. Ha ugyanis a tenzid koncentrációja a kritikus micellaképződési koncentrációt meghaladja, akkor a kloroformban előzőleg feloldott prekursor vizes oldatban szolubilizáció révén koloid micellákat képez. Ennek következtében C₁₄TAB molekulák jelenlétében stabil koloid oldat alakul ki.



4. ábra

Pd-montmorillonit képződése micellás rendszerben

A 4. ábrán látható, hogy a kloroformban feloldott Pd(acac)₂ apoláros rendszer, amely a vizes oldatban képződő micellák belsejében, apoláros magjában helyezkedik el. A prekursor UV spektruma arra utal, hogy a prekuzormolekulák a tenzidmolekulákkal adduktumot képeznek [25,32]. Vizes hidrazinoldat hatására végbement a koloid micellák belsejében elhelyezkedő prekuzormolekulák redukciója, amelynek következtében kationos tenziddel stabilizált, redukált Pd nanorészecskék (Pd⁰) alakultak ki. A részecskék aggregációját a felületükön adszorbeált tenzidmolekulák szterikus és elektrosztatikus stabilizáló hatása megakadályozta.

A Pd-M minta a redukált Pd szol vizes Na-montmorillonit szuszpenzióhoz történő hozzáadása révén jött létre. Ennek során végbement a Na-montmorillonit kationos tenzidmolekulákkal történő ioncseréje, amely organofil alkilammónium-montmorillonit

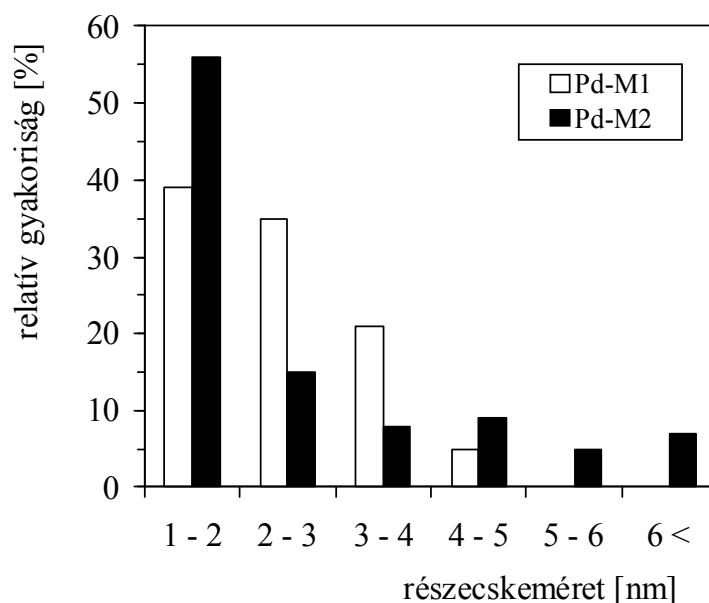
képződését eredményezte, miközben a felszabaduló Pd részecskék megkötődtek az agyaglamellák felületén (3. ábra). A kationos tenzidmolekulák tehát meghatározó szerepet töltek be a katalizátor előállításában, mivel a Pd részecskék stabilizálását és a montmorillonit hordozó ioncseréjét egyidejűleg biztosították. Ezáltal az eredetileg hidrophil jellegű hordozó hidrofób tulajdonságú anyaggá változott.

További vizsgálatok céljára két, különböző fémtartalmú Pd-M mintát választottunk, amelyek jellemző adatait az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat
Organofil Pd-montmorillonit katalizátorok jellemzése

Minta	Pd [%] UV-VIS	Pd [%] ICP-AES	d [nm] TEM	D
Pd-M1	0.09	0.11	2.42	0.36
Pd-M2	0.51	0.42	3.68	0.24

A minták különböző módszerrel meghatározott fémtartalma alapján a tényleges Pd tartalmat a Pd-M1 minta esetében 0.1%-nak, míg a Pd-M2 minta esetében 0.46%-nak tekintettük.



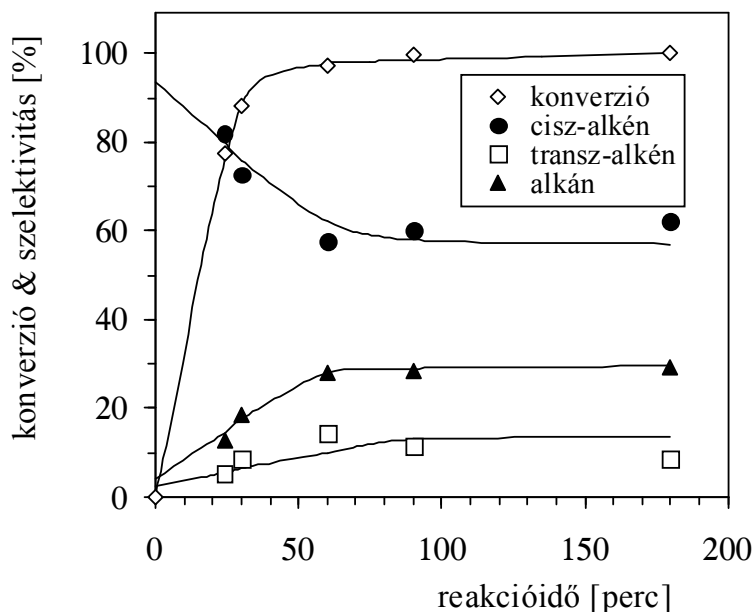
5. ábra

A Pd-M1 és Pd-M2 minták méreteloszlása

Elektronmikroszkópos vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy a minták gömbszimmetrikus, 1.5-6 nm méretű Pd nanorészecskéket tartalmaztak, amelyek elsősorban az agyaglamellák külső felületén helyezkedtek el. A Pd részecskék méreteloszlását az 5. ábra mutatja be. Mindkét minta Pd részecskéi viszonylag szűk mérettartományban találhatók. A Pd-M1 minta részecskéinek túlnyomó része 1-4 nm átmérőjű, míg a Pd-M2 esetében megjelentek az 5 nm-nél nagyobb Pd kristallitok is, amely csökkentette a részecskék aktív felületét (1. táblázat). Ugyanakkor a Pd-M2 esetében jelentősen megnőtt az 1-2 nm-es részecskék relatív gyakorisága, amely azt mutatta, hogy a kationos tenzidmolekulák stabilizáló hatása a magasabb fémtartalom esetén is érvényesült, sőt még nagyobb hatásúnak bizonyult, mint a kisebb fémtartalom esetében.

1.3.1.2. 1-Fenilbut-1-in hidrogénezése

Organofil jellegük miatt a Pd-M minták a folyadékfázisú hidrogénezési reakciókban alkalmazott szerves oldószerekben [43] jól diszpergálhatók. Az 1-fenilbut-1-in hidrogénezési reakcióját tetrahidrofuránban (THF) tanulmányoztuk, amelyben a montmorillonit jelentős mértékű duzzadása ment végbe [44]. A reakttáns belső alkinkötést tartalmaz, tehát a Pd



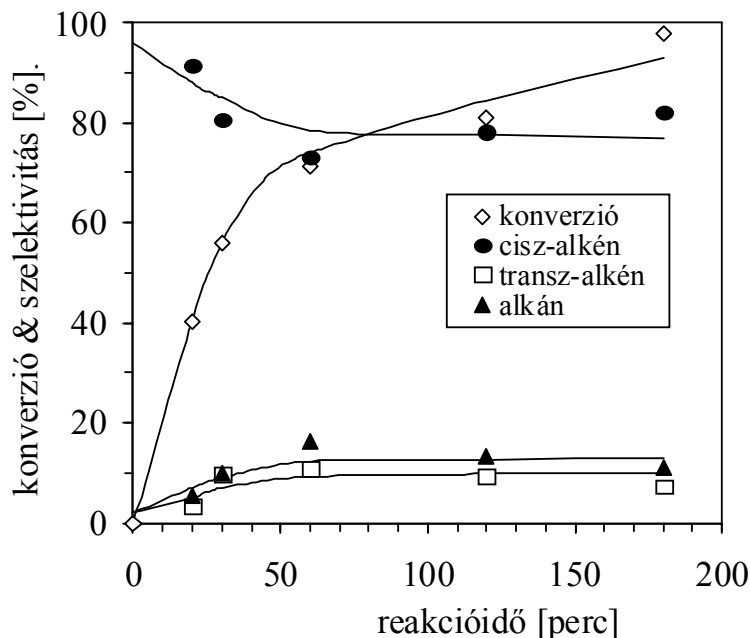
6. ábra

1-Fenilbut-1-in átalakulása Pd-M1 katalizátoron

m = 10 mg, T = 298 K, p = 10⁵ Pa, oldószer: 1 cm³ THF, S: Pd = 2500

katalizátorok tulajdonságainak ismeretében a reakció várhatóan sztereoselektív, és főtermékként *cisz*-alkén, melléktermékként pedig *transz*-alkén és alkán keletkezését eredményezi

[34,35,45,46]. Pd-M1 katalizátor esetében az átalakulás konverzióját és a termékösszetételt a 6. ábra mutatja be. A reakcióban a Pd-M1 minta jelentős katalitikus aktivitást mutatott. A teljes konverzió elérése után a termékösszetétel jelentősen már nem változott. A reakció főterméke a *cisz*-alkén volt, amelynek aránya a reakcióidő növelésével csökkent. A legkisebb mennyiségben a *transz*-alkén képződött. A *cisz*-alkén sztereoszelektivitása a 30-60 perc tartományban közelítőleg olyan mértékben csökkent (14%), amennyire az alkán szelektivitása megnőtt (12%). Eszerint az alkán elsősorban a *cisz*-izomer hidrogénezése révén képződött.



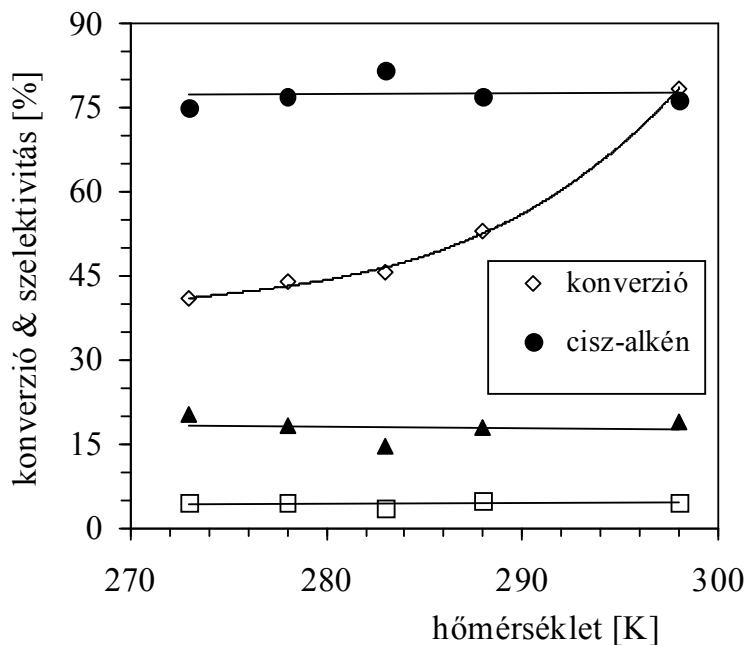
7. ábra

1-Fenilbut-1-in átalakulása Pd-M2 katalizátoron

$m = 10$ mg, $T = 298$ K, $p = 10^5$ Pa, oldószer: 1 cm^3 THF, S: Pd = 2500

A 7. ábra az 1-fenilbut-1-in hidrogénezési reakcióját mutatja be Pd-M2 katalizátoron, THF oldószerben. Az átalakulás konverziója a Pd-M1 mintára kapott értékeknél alacsonyabb, a *cisz*-alkén képződésének sztereoszelektivitása azonban magasabb volt. A termékek szelektivitása a reakcióidő függvényében mindkét katalizátor esetében hasonlóan változott (6. ábra), az alkán szelektivitása azonban Pd-M2 katalizátor alkalmazása esetén lényegesen alacsonyabbnak bizonyult.

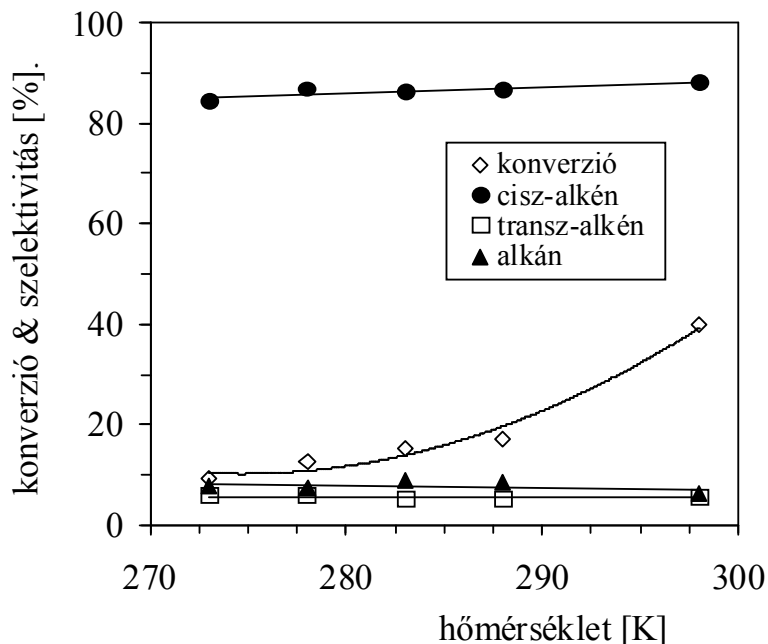
Irodalmi adatok szerint alkinek hidrogénezési reakciójában a hőmérséklet csökkentése, valamint apoláros oldószer alkalmazása megnövelte a *cisz*-alkénre vonatkoztatott sztereoszelektivitást [34]. A fentiek alapján megvizsgáltuk a reakció hőmérsékletfüggését hexán oldószerben, 60 perc reakcióidő esetén. Az eredmények a 8. és a 9. ábrán láthatók.



8. ábra

1-Fenilbut-1-in átalakulása Pd-M1 katalizátoron a hőmérséklet függvényében
 $m = 10 \text{ mg}$, $p = 10^5 \text{ Pa}$, $t = 60 \text{ perc}$, oldószer: 1 cm^3 hexán, S:Pd = 2500

A hexán alkalmazása mindkét esetben csökkentette az átalakulás konverzióját (6,7. ábra), egyidejűleg azonban megnövelte a *cisz*-alkén képződésének sztereoszelektivitását. A Pd-M2 katalizátor esetében a *cisz*-alkén képződés magas sztereoszelektivitása a teljes hőmérséklettartományban változatlanak bizonyult (86-88%). A konverzió csökkenése úgy értelmezhető, hogy hexánban az agyaglamellák szerkezete lényegesen aggregáltabb, mint THF esetében [44], ezért csökkent a reaktánsmolekulák számára hozzáférhető Pd atomok mennyisége. A *transz* sztereoszelektivitásra mindkét katalizátor esetében hasonló értékeket határoztunk meg, az alkán képződésének szelektivitása azonban a Pd-M2 katalizátoron lényegesen alacsonyabb volt. Eszerint a Pd-M2 hatékonyabb katalizátor volt az átalakulásban. A kezdeti reakciósebességeket és az azonos konverzióhoz tartozó szelektivitásokat a 2. táblázatban foglaltuk össze.



9. ábra

1-Fenilbut-1-in átalakulása Pd-M2 katalizátoron a hőmérséklet függvényében

$m = 10$ mg, $p = 10^5$ Pa, $t = 60$ perc, oldószer: 1 cm^3 hexán, $S:\text{Pd} = 2500$

2.táblázat

1-Fenilbut-1-in átalakulása Pd-M1 és Pd-M2 katalizátoron

Katalizátor	Oldószer	Konverzió [%]	R [$\text{cm}^3 \text{ H}_2/\text{perc}\cdot\text{g Pd}$]	$S_{\text{alkén}}$ [%]	$S_{\text{cisz}}/S_{(\text{cisz}+\text{transz})}$
Pd-M1	THF	78	16814	84	0.929
Pd-M1	Hexán	79	7913	81	0.938
Pd-M2	THF	40	11504	94	0.936
Pd-M2	Hexán	40	3468	94	0.936

A kezdeti sebességek értéke alapján megállapítható, hogy a Pd részecskék méretének növekedése a katalitikus aktivitást csökkentette. A hidrogénezési reakció során képződő *transz*-alkén kialakulhat a *cisz* sztereoizomer izomerizációjával, de kezdeti termék is lehet [34,46]. Vizsgálati eredményeink szerint a Pd-M katalizátorokon a *transz*-alkén mindkét módon keletkezhet [46], bár Pd-M2 esetében a *cisz*→*transz* izomerizáció előfordulása kevésbé

jellemző. Ez feltehetően a kisméretű, 1-2 nm-es Pd kristallitok jelentős mennyiségére vezethető vissza. A reakció hőmérsékletfüggése alapján az Arrhenius összefüggés szerint meghatároztuk az átalakulás aktiválási energiáját, amelynek értéke Pd-M1 katalizátorra 91.5 kJmol⁻¹, Pd-M2 mintára 88.5 kJmol⁻¹ volt. Ezek viszonylag magas értékek, amelyek feltehetően magukba foglalják a reaktáns adszorpció hőjét teljes felületi borítottság esetén [47].

A minták katalitikus tulajdonságait az oldószer jellege is befolyásolta. Hexánban a montmorillonit hordozó nem duzzadt, THF oldószerben azonban végbement a montmorillonit duzzadása és dezaggregációja, amely megnövelte a reaktánsok számára hozzáférhető aktív Pd részecskék mennyiségét, annak ellenére, hogy a részecskék túlnyomó részben az agyaglemezek külső felületén helyezkedtek el. Az egyes katalizátorok *cisz* sztereoszelektivitásának értékét azonban az oldószer jellege alapvetően nem változtatta meg. Az utóbbi értékek hasonlóak bizonyultak azokhoz, amelyeket korábban fenilacetilén hidrofil Pd-montmorillonit katalizátoron végbemenő hidrogénezésére ismertettek [21]. A Pd-M minták katalitikus aktivitása azonban a hidrofil katalizátorokénál lényegesen magasabbnak bizonyult. Eszerint megállapítható, hogy alkinek szelektív hidrogénezési reakcióiban a hidrofób montmorillonit hordozós Pd részecskék a hidrofil jellegű, Pd tartalmú mintáknál hatékonyabb katalizátorok voltak.

A Pd-M minták katalitikus tulajdonságait összehasonlítottuk a Lindlar katalizátoréval, amelyet alkinek szelektív hidrogénezési reakcióiban napjainkban is a leghatékonyabb katalizátornak tekintenek [37,38,48]. A kísérleti eredmények a 3. táblázatban láthatók.

A konverziók értéke minden hőmérsékleten hasonlóan bizonyult, a Pd-M2 mintára meghatározott *cisz* sztereoszelektivitások pedig jól megközelítették a Lindlar katalizátorra kapott értékeket. A Lindlar Pd esetében alkalmazott S:Pd arány egy nagyságrenddel alacsonyabb volt, tehát a reakcióban lényegesen kisebb mennyiségű Pd-M2 alkalmazásával a Lindlar katalizátoréhoz hasonló katalitikus teljesítmény érhető el.

1-Fenilbut-1-in hidrogénezése Pd-M2 és Lindlar katalizátoron

T [K]	Konverzió, szelektivitás [%] Lindlar Pd ^a				Konverzió, szelektivitás [%] Pd-M2 ^b			
	Konv	S _{cisz}	S _{transz}	S _{cisz} /S _(cisz+transz)	Konv	S _{cisz}	S _{transz}	S _{cisz} /S _(cisz+transz)
278	10	93	3	0.969	13	87	6	0.925
283	17	93	3	0.969	15	86	5	0.945
298	42	92	5	0.948	41	88	6	0.936

^a oldószer: hexán, S:Pd = 250, reakcióidő: 60 perc

^b oldószer: hexán, S:Pd = 2500, reakcióidő: 60 perc

1.3.1.3. 1-Fenilpent-1-in hidrogénezése

A *cisz*-alkének optimális előállítási körülményeinek megállapítása céljából megvizsgáltuk a konverzió és a szelektivitás változását a szubsztrát:Pd arány függvényében az 1-fenilpent-1-in hidrogénezési reakciójában.

A legmagasabb konverziót és *cisz*-sztereoszelektivitást Pd-M1 katalizátoron S:Pd=7500-10000; Pd-M2 mintán pedig S:Pd=5000-7500 esetében tapasztaltuk. Az utóbbi esetben kedvezőbbnek bizonyult az S:Pd=5000 arány alkalmazása, amely magasabb konverziót eredményezett. A Pd-M minták jelentős katalitikus aktivitását igazolja, hogy a fenti S:Pd arányok lényegesen magasabbak voltak azoknál, amelyeket korábban más módszerrel előállított Pd-montmorillonitok esetében alkalmaztak [21,22,49].

A folyadékfázisú hidrogénezési reakciókban az oldószer jellege jelentősen befolyásolja a hordozós fémkatalizátorok aktivitását [43]. Ez a megállapítás különösen érvényes a jelentős duzzadóképeséggel rendelkező montmorillonit hordozós katalizátorokra [1,20], amint ezt korábbi vizsgálataink [12,44], továbbá az 1-fenilbut-1-in hidrogénezési reakciójára kapott eredményeink is alátámasztották (2. táblázat). A fentiek értelmében tanulmányoztuk az 1-fenilpent-1-in hidrogénezési reakciójának oldószerfüggését THF, toluol és hexán alkalmazása esetén. Az eredményeket a 4. táblázatban foglaltuk össze.

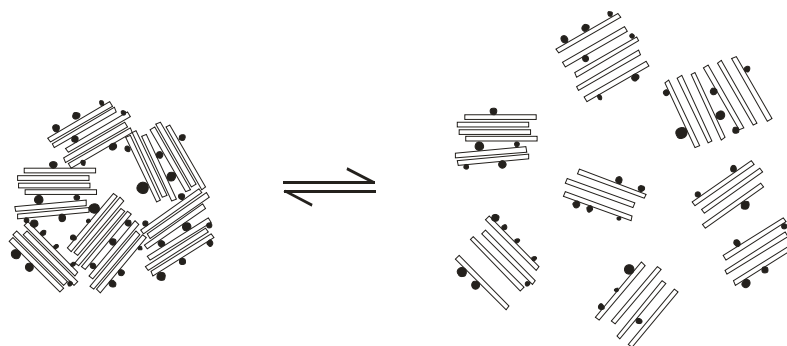
1-Fenilpent-1-in hidrogénezése Pd-M katalizátorokon

Katalizátor ^a	Oldószer	d _L [nm]	R [cm ³ H ₂ /perc·g Pd]	TOF [s ⁻¹]	Konverzió ^a [%]	S _{cisz} [%]	S _{transz} [%]	Y ^b
Pd-M1 ^c	THF	3.72	38114	7.68	61	86	3	0.966
Pd-M1 ^c	Toluol	3.97	29264	5.89	67	85	4	0.955
Pd-M1 ^c	Hexán	1.86	11375	2.29	47	80	4	0.952
Pd-M2 ^d	THF	3.72	15718	4.75	72	86	3	0.966
Pd-M2 ^d	Toluol	3.97	14283	4.31	71	85	4	0.955
Pd-M2 ^d	Hexán	1.86	3581	1.08	41	81	4	0.953

^a reakcióidő: 60 perc ^bT = 298 K ^cY = S_{cisz} / S_(cisz+transz) ^dS: Pd = 10000 ^eS: Pd = 5000

THF és toluol oldószerekben a montmorillonit nagymértékű duzzadása ment végbe. Ennek megfelelően a kezdeti sebességek, turnover frekvenciák és konverziók értéke a hexánban meghatározott értékeket lényegesen meghaladta. Hasonlóképpen, a *cisz* sztereoszelektivitások értéke THF és toluol oldószerekben egyaránt magasabb volt, mint hexánban. Az átalakulásban tehát a THF és a toluol oldószerként egyaránt kedvezően alkalmazható. Hexánban a hordozó duzzadása nem ment végbe, ezáltal jelentősen csökkent a katalitikus aktivitás, ez azonban nem befolyásolta lényegesen a főtermék szelektivitását. Mivel a túlhidrogénezett termék képződésének szelektivitása kismértékben megnőtt, a *transz* termék szelektivitása viszont alapvetően nem változott, ezért a hexánban meghatározott sztereoszelektivitások értéke a toluolban, ill. THF-ban kapott értékektől lényegesen nem különbözött. Az oldószernek a Pd-M minták szerkezetére gyakorolt hatását a 10. ábra mutatja be. A bal oldalon feltüntetett kompakt szerkezet hexánban, míg a jobb oldalon látható elrendeződés THF-ben, ill. toluolban alakult ki. A montmorillonit duzzadása jelentős dezagregáció kíséretében ment végbe, ezáltal csökkent az agyaglamellák rendezettsége, miközben távolságuk megnőtt. Ennek hatására megnőtt a reaktáns számára hozzáférhető aktív centrumok száma, amely kedvezően befolyásolta a katalitikus aktivitást. A termékek szelektivitásának

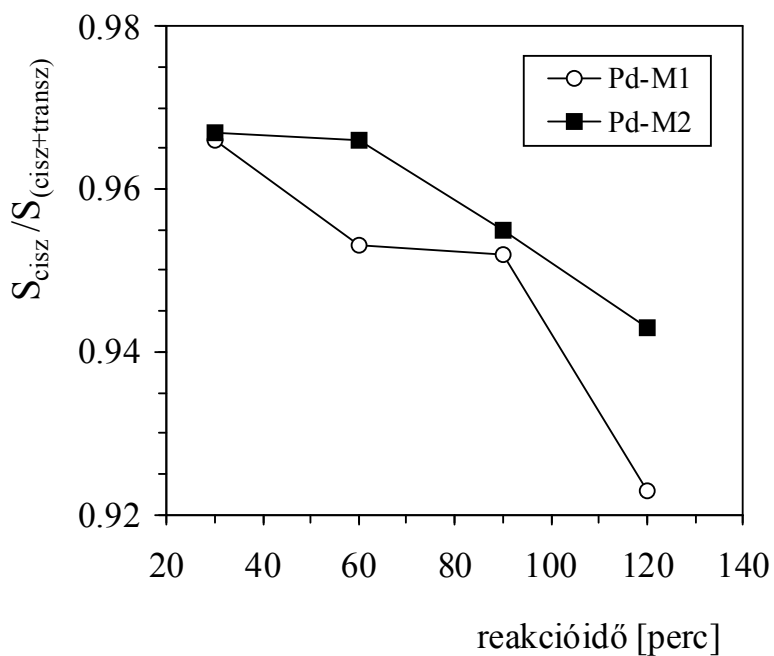
dc_13_10²⁰



10. ábra

Oldószerben diszpergált Pd-montmorillonit szerkezete

konverziófüggése alapján valamennyi reakciótermék elsődleges terméknek tekinthető [50-52], az alkán pedig részben a *cisz* izomer hidrogénezése révén alakult ki [34].



11. ábra

Az $S_{cisz}/S_{(cisz+transz)}$ arány változása a reakcióidő függvényében Pd-M1 és Pd-M2 katalizátoron

A 11. ábrán a *cisz* izomerre vonatkoztatott sztereoselektivitások értékeit ábrázoltuk a reakcióidő függvényében. A legmagasabb értékeket a reakció kezdetén mértük, a csökkenés pedig arra utal, hogy a *cisz* sztereoizomer hidrogénezése a *transz* izomernél gyorsabban ment végbe. Az átalakulás optimális reakcióideje - a legmagasabb *cisz* sztereoselektivitáshoz

tartozó reakcióidő - mindkét minta esetében 30 perc volt, ill. Pd-M2 esetében 60 perc, ha a konverzió értékét is tekintetbe vesszük.

A katalizátorok hatékonyságát összehasonlítottuk a Lindlar katalizátoréval, az adatokat az 5. táblázatban foglaltuk össze.

5. táblázat

1-Fenilpent-1-in hidrogénezése Pd-M és Lindlar katalizátorokon

Katalizátor	Oldószer	S:Pd	R [cm ³ H ₂ /min·g Pd]	S _{cisz} [%]	S _{transz} [%]	Y ^a
Pd-M1 ^b	THF	7500	22921	86	3	0.966
Pd-M2 ^b	THF	5000	14845	88	3	0.967
Lindlar Pd ^b	THF	500	4096	93	3	0.969
Pd-M1 ^c	Hexán	10000	11375	82	4	0.953
Pd-M2 ^c	Hexán	5000	3581	84	4	0.954
Lindlar Pd ^c	Hexán	500	3319	92	4	0.968

$$^a Y = S_{cisz} / S_{(cisz + transz)}$$

^b konverzió: 32%

^c konverzió: 60%

THF-ben a Pd-M mintákra kapott kezdeti sebességek lényegesen magasabbak voltak, mint a Lindlar katalizátor esetében, míg hexán alkalmazása esetén a Pd-M2 minta és a Lindlar katalizátor aktivitása jelentősen csökkent. A *cisz* sztereoselektivitások azonban a THF-ben kapott értékekhez hasonlóan bizonyultak, és jelentős különbséget a *transz* sztereoselektivitásokban sem mutattunk ki. Összességében tehát megállapítható, hogy a fenti reakcióban a Pd-M minták katalitikus aktivitása a Lindlar katalizátorénál lényegesen magasabb volt, *cisz* sztereoselektivitásuk pedig megközelítette a Lindlar katalizátorét.

1.3.2. Szabályozott méretű nanorészecskéket tartalmazó Pd-montmorillonitok

1.3.2.1. A katalizátorok szerkezete

Megállapítottuk, hogy a Pd-montmorillonit minták részecskemérete a prekursor, ill. a tenzid koncentrációjával arányosan nőtt. A tenzidkoncentrációnak a részecskeméretre gyakorolt hatása úgy értelmezhető, hogy a micellák jelenléte csökkentette a tenzid adszorpciójának sebességét a redukció folyamán képződő Pd részecskék felületén. A minták fémtartalma ICP-AES mérések alapján 0.15%-nak bizonyult, jellemző adataikat a 6. táblázat tartalmazza.

6. táblázat

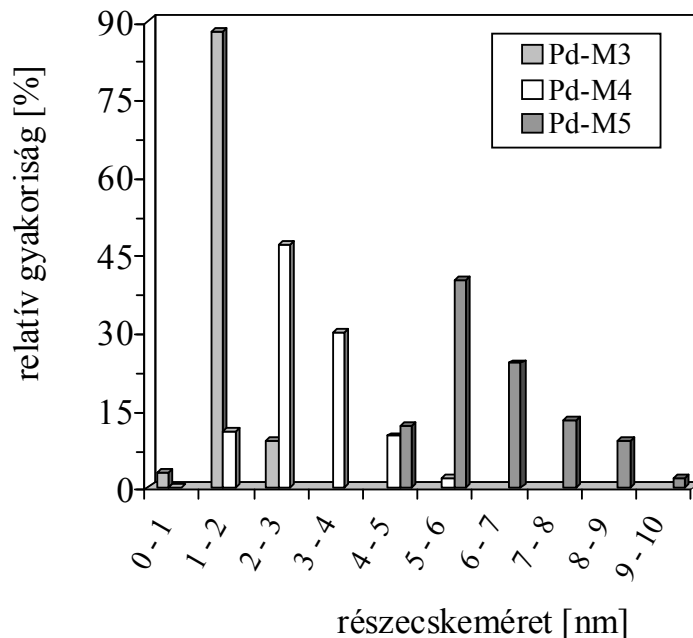
Pd-montmorillonit minták előállítása és jellemzése

Minta	K ₂ PdCl ₄ [mmol]	C ₁₄ TAB [mmol]	d [nm] ^a TEM	D ^b
Pd-M3	0.40	39	1.5	0.59
Pd-M4	0.80	78	3.0	0.30
Pd-M5	2.75	117	6.2	0.14

^a átlagos részecskeméret

^b Pd diszperzitás, $D=0.885/d$ [41]

Elektronmikroszkópos vizsgálatokkal kimutattuk, hogy a Pd nanorészecskék az agyaglemezek külső felületén helyezkedtek el. A részecskeméret növekedésének hatására a részecskék mérettartománya kiszélesedett (12. ábra), ennek ellenére érvényesült a tenzidmolekulák stabilizáló hatása, mivel 10 nm-nél nagyobb részecskék előfordulását nem tapasztaltuk. A Pd-M3 mintán képződő részecskék mérete jellemzően 1-2 nm volt, az átlagos részecskeméret 1.5 nm-nek adódott. A Pd-M4 mintán található részecskék mérete 1-6 nm, átlagos részecskeméretük 3 nm volt. Pd-M5 esetében 4-10 nm méretű krisztallitok előfordulását tapasztaltuk, és az átlagos részecskeméretet 6.2 nm-nek találtuk.

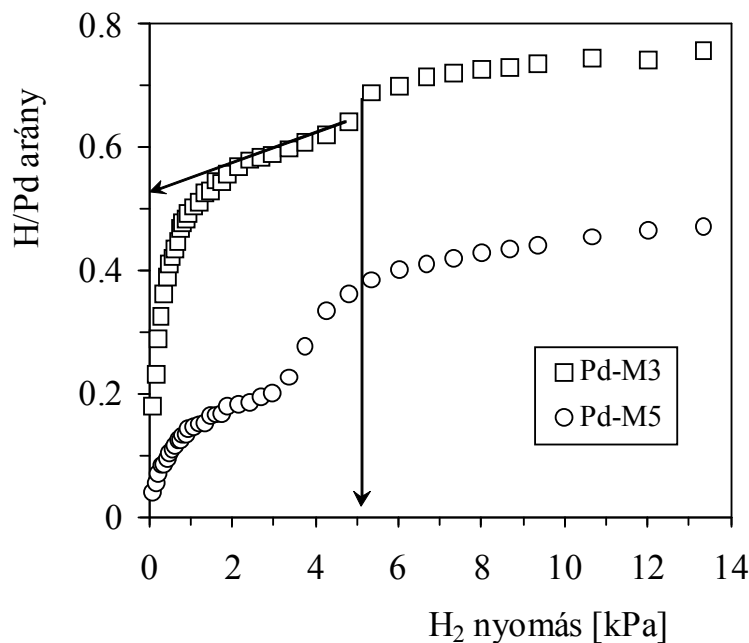


12. ábra

Pd-montmorillonit minták méreteloszlása

A Pd felületén végbemenő H₂ kemiszorpció gyakori kísérőjelensége a disszociatíven adszorbeált hidrogén abszorpciója, amely a kritikus hőmérséklet (573 K) alatt nem-stöchiometrikus hidridfázisok képződését okozza [56,57]. Alacsony hidrogénkoncentrációnál α -hidridfázis jön létre, amely a tiszta Pd-rácshoz hasonló tulajdonságokkal rendelkező, ideális viselkedésű, rendezetlen szilárd oldat [56-58]. A hidrogénkoncentráció növekedése β -hidridfázis képződését eredményezi, amely az α -hidridtől eltérően nemideális tulajdonságú, rendezetlen intersticiális oldat. Az $\alpha \rightarrow \beta$ fázisátalakulás viszonylag szűk nyomástartományban, hiszterézis előfordulásával megy végbe [56-59]. A Pd-M minták hidrogénzorpció izotermája a 13. ábrán látható.

Mindkét izoterma két jellegzetes lépcsős szakaszból áll. Az első szakasz az erős és gyenge kemiszorpció egyidejű előfordulásával, és kis mennyiségű α -hidridfázis keletkezésével hozható összefüggésbe [59,60], a második pedig a β -hidridfázis kialakulásának tulajdonítható. Az első lépcső magassága Pd-M3 mintára lényegesen nagyobbak bizonyult, amely a minta kisebb részecskeméretével kapcsolatos. A 12. ábra alapján meghatározott diszperzitások értéke Pd-M3 esetében 0.53, Pd-M5 mintára 0.13, amely az átlagos részecskeméretből számított



13. ábra

A Pd-M3 és Pd-M5 hidrogénabszorpciós izotermája 313 K hőmérsékleten

adatokkal (6. táblázat) jó egyezést mutat [56,61]. A β -hidridfázis képződését az α/β áttörési nyomás helyzete határozza meg [55], amelynek értéke Pd-M3 esetében 5.07 kPa, Pd-M5 esetén 3.7 kPa volt. Ezek az értékek összhangban állnak korábbi irodalmi adatokkal, amelyek szerint szénhordozós Pd katalizátorok esetében az áttörési nyomás a részecskeméret csökkenésével nőtt [62]. A szorpciós izoterma második lépcsője a Pd-M5 mintára lényegesen magasabb volt. Ennek oka feltehetően a Pd részecskék nagyobb mérete, amely a β -hidridfázisban több hidrogén abszorpcióját teszi lehetővé [56]. Alkinszármazékok hordozós Pd katalizátorokon végmenő hidrogénezési reakcióiban a β -hidridfázist általában úgy tekintik, mint a túlhidrogénezést elősegítő hidrogénforrást, amely csökkenti az alkén képződésének szelektivitását [58,63]. A fentiek alapján a hidrogén abszorpciójának mértéke várhatóan a Pd-M katalizátorok szelektivitását is befolyásolja. Felmerül a kérdés, hogy a folyadékfázisú hidrogénezés reakciókörülményei között az oldószerben levő hidrogénkoncentráció elegendő-e a β -hidridfázis képződéséhez. Irodalmi adatok szerint a H₂ oldékonysága szerves oldószerben kb. 4 mmol, amely egy nagyságrenddel kisebb, mint a vele egyensúlyban levő gázfázisú H₂ koncentrációja [43]. Ebből következik, hogy a folyadékfázisban levő H₂ koncentrációja a 12. ábráról meghatározható áttörési nyomást lényegesen meghaladta, tehát elegendő a β -hidridfázis képződéséhez.

1.3.2.2. Fenilacetilén hidrogénezése

A fenilacetilén hidrogénezési reakcióját korábban hordozós katalizátorokon [63,64] és agyagásványba beépített Pd részecskéken [21] tanulmányozták. Megállapították, hogy a reakció nulladrendű, tehát sebessége nem függ az alkin reaktáns koncentrációjától [63,64]. Esetünkben az S:Pd arány változtatása a reaktáns konverzióját és a termékek szelektivitását jelentősen befolyásolta. A reakcióban főtermékként képződő sztirol szelektivitására a legmagasabb értéket S:Pd=2000 esetén kaptuk. A kísérleti eredményeket a 7. táblázatban foglaltuk össze.

7. táblázat

Pd-M katalizátorok összehasonlító vizsgálata fenilacetilén hidrogénezési reakciójában

Katalizátor	d [nm]	D ^a	R ^b [cm ³ H ₂ /perc·gPd]	TOF ^b [s ⁻¹]	Konverzió ^c [%]	S _{sztirol} ^c [%]
Pd-M3	1.5	0.59	1266	0.16	68.1	100
Pd-M4	3.0	0.30	987	0.24	53.8	100
Pd-M5	6.2	0.14	304	0.15	31.3	100

^a D = 0.885/d ^b m = 10 mg, T = 298 K, p = 10⁵ Pa, S:Pd = 2000, oldószer: toluol

^c t = 65 perc

A legnagyobb katalitikus aktivitást a Pd-M3 mintára tapasztaltuk. A Pd részecskék méretének növekedése a kezdeti sebesség csökkenését eredményezte, a TOF értékekben azonban számottevő különbség nem látható, amely arra utal, hogy a minták kezdeti fajlagos aktivitása hasonló volt. A reakció előrehaladásával azonban a minták aktivitása már különbséget mutatott, amely a konverzióértékekből állapítható meg. Ennek ellenére a sztirol képződésének szelektivitását minden esetben 100%-nak találtuk, tehát túlhidrogénezés nem ment végbe. Gyakorlati szempontból a leghatékonyabb katalizátornak a legnagyobb diszperzitású Pd-M3 minta bizonyult. Irodalmi adatok szerint az alkinek hidrogénezése közepes, ill. nagy diszperzitású katalizátorokon szerkezetérzékeny reakció [35], a 7. táblázatban megadott TOF értékek azonban ezt nem támasztották alá. Korábbi vizsgálatokkal [65] ellentétben azt tapasztaltuk, hogy a Pd diszperzitásának növekedése magasabb kezdeti sebességet eredményezett [66]. Ez arra vezethető vissza, hogy a részecskeméret növekedése

miatt megváltozott a reaktánsok számára hozzáférhető aktív felületi atomok aránya [35]. A Pd-M3 mintán túlnyomó részben alacsony koordinációjú aktív helyek (élek, csúcsok, lépcsők) fordulnak elő [67], amelyek a reakcióban a nagymértékben koordinált terasz-atomoknál lényegesen nagyobb aktivitással rendelkeznek [35]. A nagyobb méretű Pd részecskékre megállapított konverziócsökkenés tehát az alacsony koordinációjú fématomok számának csökkenésével hozható összefüggésbe.

Az átalakulás hőmérsékletfüggése alapján meghatároztuk a reakció látszólagos aktiválási energiáját, amely Pd-M3 esetében 43.4 kJmol^{-1} , a Pd-M4 mintára pedig 51.34 kJmol^{-1} volt. A Pd-M5 katalizátorra magasabb értéket, 70.43 kJmol^{-1} -t kaptunk, amely feltehetően arra vezethető vissza, hogy a terasz-atomokon megnőtt a disszociatív hidrogénadszorpció energiagátja [68]. Az aktiválási energiák értékei összhangban állnak a 7. táblázatban szereplő adatokkal.

Az S:Pd arány 2000-ről 800-ra történő csökkentése jelentősen megnövelte a Pd-M4 és Pd-M5 minta aktivitását, szelektivitásuk azonban változatlan maradt (100%). Eszerint a reakcióban kizárható a β -hidridfázis közreműködése: a Pd tömbfázisában található hidrogén nem vesz részt a reakcióban, tehát katalitikusan inaktívnak tekinthető. A Pd-M3 esetében azonban az S:Pd arány csökkentése túlhidrogénezés előfordulását eredményezte, amely csökkentette a sztírol képződésének szelektivitását.

1.3.2.3. Okt-4-in hidrogénezése

Az okt-4-in hidrogénezési reakciójára meghatározott adatok a 8. táblázatban találhatóak. Pd-M3 és Pd-M4 esetében a kezdeti sebességek és a TOF értékek jelentős különbsége ellenére a 60 perc reakcióidőnél meghatározott konverzió értéke azonos volt. A Pd-M5 mintára kapott kezdeti sebesség és konverzió az előbbieknél lényegesen alacsonyabbnak bizonyult, amely a 4 nm-nél nagyobb méretű részecskék megnövekedett számával hozható összefüggésbe. Az okt-4-in reakciójában tapasztalt aktivitáscsökkenés a fenilacetilén átalakulásához képest nagyobb mértékű volt, amely a reaktánsmolekulák különböző méretére és kémiai szerkezetére vezethető vissza. A fenti különbségek ellenére a *cisz*-alkén képződés sztereoselektivitása

Pd-M katalizátorok összehasonlító vizsgálata okt-4-in hidrogénezési reakciójában

Katalizátor	R ^a [cm ³ H ₂ /perc · gPd]	TOF ^a [s ⁻¹]	Konverzió ^b [%]	S _{cisz-okt-4-én} ^b [%]	S _{transz-okt-4-én} ^b [%]	S _{oktán} ^b [%]
Pd-M3	7205	0.89	23.9	89.5	3.3	7.2
Pd-M4	1767	0.43	23.8	91.5	2.0	6.5
Pd-M5	707	0.36	4.2	90.9	3.2	5.9

^a m = 10 mg, T = 298 K, p = 10⁵ Pa, S:Pd = 1000, oldószer: toluol ^b t = 60 perc

mindegyik mintára magas érték volt (89-91.5%), míg az oktán képződésének szelektivitása a részecskemérettel alapvetően nem változott. Eszerint –a fenilacetilén átalakulásához hasonlóan – a β-hidridfázis nem vett részt a túlhidrogénezési reakcióban. Az okt-4-in reakciójában csak kis mennyiségű alkán képződött, tehát a *cisz*-alkén adszorpciója a Pd felületén nem volt jelentős [34]. A fentiek szerint az okt-4-in hidrogénezési reakciójában a minták mérsékelten aktív és nagymértékben sztereoszektív katalizátoroknak bizonyultak. Katalitikus aktivitásuk a részecskemérettel jelentősen változott, a Pd diszperzitása azonban szelektivitásukat alapvetően nem befolyásolta.

2. AGYAGÁSVÁNYBAN IMMOBILIZÁLT PLATINA NANORÉSZECSKÉK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS ALKALMAZÁSA

2.1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Az optikailag tiszta királis vegyületek a gyógyszeripar, a szintetikus vegyipar, az élelmiszeripar és a mezőgazdaság fontos alapanyagai [69,70]. Előállításukra számos módszert dolgoztak ki, amelyek közül különösen jelentősnek bizonyult az aszimmetrikus katalizátorok felhasználása [70-74]. Az utóbbiak közül a heterogén katalizátorok a homogén katalizátoroknál előnyösebben alkalmazhatók, mivel stabilabbak, könnyebben kezelhetők, és a reakcióelegyből visszanyerhetők, ezáltal többször felhasználhatók [70]. A heterogén aszimmetrikus katalizátorok előállításának egyik sikeresen alkalmazott módja a katalitikusan aktív helyek királis molekulákkal történő módosítása. Az egyik legszélesebb körben tanulmányozott katalitikus rendszer az α -ketoészterek hidrogénezése cinkona alkaloidokkal módosított Pt katalizátorokon, amelyet felfedezőjéről Orito reakciónak neveztek el [75]. A rendkívül kedvezően alkalmazható Pt-cinkona alkaloid rendszer felfedezése óta intenzív kutatásokat folytatnak új típusú, enantioszelektív Pt alapú katalizátorok előállítása céljából. Az általánosan elterjedt hordozós katalizátorok összehasonlítása alapján az Al_2O_3 , a SiO_2 és a szén hordozókhoz képest kevésbé előnyösnek bizonyult a zeolitok felhasználása [75-77]. Királis módosítóként leggyakrabban cinkonidint és dihidrocinkonidint alkalmaztak [70]. Az irodalomban számos tanulmány foglalkozik metil-, vagy etil-piruvát cinkona alkaloidokkal módosított Al_2O_3 , vagy SiO_2 hordozós Pt katalizátorokon végbemenő enantioszelektív hidrogénezési reakciójának vizsgálatával [78-80]. Az eredeti Orito reakcióban a királis katalizátort az alkaloid oldatának a fémkatalizátorral történő elegyítésével és kevertetésével állították elő [75]. Hasonlóan elterjedt eljárás az alkaloid oldatának a reakcióelegyhez *in situ* történő hozzáadása [76]. Mindkét módszerrel magas optikai termelés érhető el. Kimutatták, hogy a Pt-cinkona alkaloid rendszer hatékonyságát jelentősen befolyásolta a hordozós Pt katalizátor szerkezete, a királis módosító koncentrációja, valamint az oldószer jellege [70-72]. Az Orito reakció szerkezetérzékeny tulajdonsága miatt az átalakulásban meghatározó jelentőségűnek bizonyult a Pt diszperzitása [76]. A legmagasabb optikai hozamokat 3 nm-es Pt részecskék alkalmazásával érték el [81]. A katalitikus teljesítményt a részecskeméreten kívül a Pt kristallitok morfológiája és a katalizátor pórusméret-eloszlása is befolyásolta [76]. Hasonló diszperzitású Pt katalizátorok esetében a hordozó pórusméretének növelése magasabb

konverziót és optikai hozamot eredményezett [82]. Az oldószerek közül a legkedvezőbbnek az etanol, toluol, és az ecetsav alkalmazása bizonyult [70,83].

Annak ellenére, hogy az agyagásványok régóta ismert katalizátorhordozók, továbbá duzzadókéességük és ioncsere-kapacitásuk révén a zeolitoknál kedvezőbb tulajdonságokkal rendelkeznek, az irodalomban viszonylag kevés példát találhatunk agyagásvány alapú királis fémkatalizátorok szintézisére és felhasználására. Erre a célra főként a szmektit agyagásványok körébe tartozó montmorillonit, hektorit és bentonit hordozókat alkalmazták [84-86]. A K10 montmorillonit hordozón ioncserével, cinkonidin módosító jelenlétében előállított Pt részecskék aktív és enantioszelektív katalizátoroknak bizonyultak etil-piruvát aszimmetrikus hidrogénezési reakciójában [87,88].

A fentiek alapján célul tűztük ki agyagásvány hordozóban immobilizált Pt nanorészecskék előállítását királis módosító jelenlétében, valamint a minták katalitikus tulajdonságainak tanulmányozását kemoszelektív és enantioszelektív hidrogénezési reakciókban.

2.2. KÍSÉRLETI RÉSZ

2.2.1. A katalizátorok előállítása

2.2.1.1. Pt-montmorillonit és Pt-Optigel katalizátorok

A minták előállításához Na-montmorillonit és Optigel (szintetikus Na-hektorit) hordozókat használtunk fel. A dihidrocinkonidin hidrokloridját (DHCd·HCl) híg sósavval történő reakcióval állítottuk elő. A DHCd·HCl oldatát mágneses keverés közben a megduzzadt agyagásvány 0.5%-os vizes szuszpenziójához csepegtettük, majd a keverést három napig folytattuk. A szilárd anyagot desztillált vízzel többször mostuk és centrifugáltuk, utána levegőn szárítottuk. A módosított agyagásvány (DHCd-agyag) vizes szuszpenziójához enyhe melegítés és intenzív keverés közben hozzáadtuk a H_2PtCl_6 prekursor híg etanolos oldatát. Az elegyet 12 órán át refluxáltuk, majd leszűrtük és etanollal többször átmostuk. A prekursor redukcióját etanolban, NaBH_4 redukálószerrel, 273 K-en végeztük. A terméket centrifugáltuk, mostuk, végül levegőn szárítottuk. A vizsgált Pt-montmorillonit (Pt-M) és Pt-Optigel (Pt-O) minták fémtartalma ICP-AES analízis alapján 2%-nak bizonyult.

2.2.1.2. Pt-bentonit katalizátorok

A minták előállítása során hordozóként Na-bentonitot (B), prekuzorként $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ komplexet, királis módosítóként pedig cinkonidinből előállított cinkonidin-dihidrokloridot ($\text{CD}\cdot 2\text{HCl}$) alkalmaztunk.

A desztillált vízben szuszpendált hordozót 298 K-en, 4 órán át duzzasztottuk, majd hozzáadtuk a prekursor 1%-os vizes oldatát, és az elegyet 20 órán át kevertettük. Az anyagot desztillált vízzel többször mostuk, centrifugáltuk, majd vákuumban 383 K-en szárítottuk. A Pt^{2+} -tartalmú, ioncserélt bentonitot két részre osztottuk, és a prekursor redukcióját a királis módosítóval történő ioncsere előtt, ill. utána is elvégeztük. Az ioncserét $\text{CD}\cdot 2\text{HCl}$ vizes oldatával történő kevertetéssel, a redukciót NaBH_4 etanolos oldatával, 273 K-en hajtottuk végre. A szuszpenziót 2 órán át kevertettük, majd a keverést 298 K-en, 13 órán át folytattuk. A terméket centrifugáltuk, desztillált vízzel mostuk, majd vákuumban 383 K-en szárítottuk. A továbbiakban két mintát vizsgáltunk, amelyek előállítása csak a szintézislépések sorrendjében különbözött egymástól. A Pt/B1 minta redukcióját a királis módosítóval történő ioncsere előtt,

a Pt/B2 mintát pedig utána végeztük el. Összehasonlítás céljára királis módosító nélküli Pt/bentonit (Pt/B0) mintát alkalmaztunk.

2.2.2. A minták műszeres jellemzése

Az anyagok szerkezetvizsgálatát röntgendiffrakciós és elektronmikroszkópos mérésekkel, az 1.2.2. fejezetben ismertetett módon végeztük.

2.2.3. A katalitikus reakció kivitelezése

2.2.3.1. Reakciók Pt-montmorillonit és Pt-Optigel katalizátorokon

Az etil-piruvát enantioszelektív hidrogénezési reakcióját sztatikus reaktorban, 298 K hőmérsékleten, 10^5 Pa nyomáson, intenzív keverés közben tanulmányoztuk. A mérésekhez 25 mg katalizátort használtunk fel, amelyet sztatikus hidrogénben, egy óráig kezeltünk elő. Az oldószer mennyisége 2 cm^3 , a szubsztrát:Pt arány (S:Pt) 880 volt. Az átalakulás konverzióját és az enantiomer felesleget ($ee[\%] = 100([R]-[S])/([R]+[S])$) HP 5890 gázkromatográffal, Cyclodex-B királis kapillárkolonna segítségével határoztuk meg.

2.2.3.2. Reakciók Pt-bentonit katalizátorokon

A minták katalitikus tulajdonságait ciklohex-2-én-1-on kemoszelektív és etil-piruvát enantioszelektív hidrogénezési reakciójában tanulmányoztuk. A reakciókat 25 mg katalizátor felhasználásával, 10^5 Pa nyomáson, üvegreaktorban, ill. $5 \cdot 10^6$ Pa nyomáson, acél autoklávban végeztük. Oldószerként 2-propanolt, ill. toluolt alkalmaztunk. A reakciótermékeket HP 5890 GC-HP 5970 MSD berendezéssel azonosítottuk, a termékösszetételt SRI 8610A és HP 5890 típusú gázkromatográffal, DB-5 és Cyclodex-B kapillárkolonnával határoztuk meg.

2.3. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

2.3.1. Pt-montmorillonit és Pt-Optigel katalizátorok

Röntgendiffrakciós mérések alapján megállapítottuk, hogy a DHCd·HCl módosító hatására a száraz minták bázislaptávolsága jelentősen megnőtt. Ez arra utal, hogy a DHCd módosító beépült az agyaglamellák rétegeközi terébe. Különböző oldószerekben megvizsgáltuk a DHCd-módosított agyagok duzzadókéességét, az eredményeket a 9. táblázatban tüntettük fel.

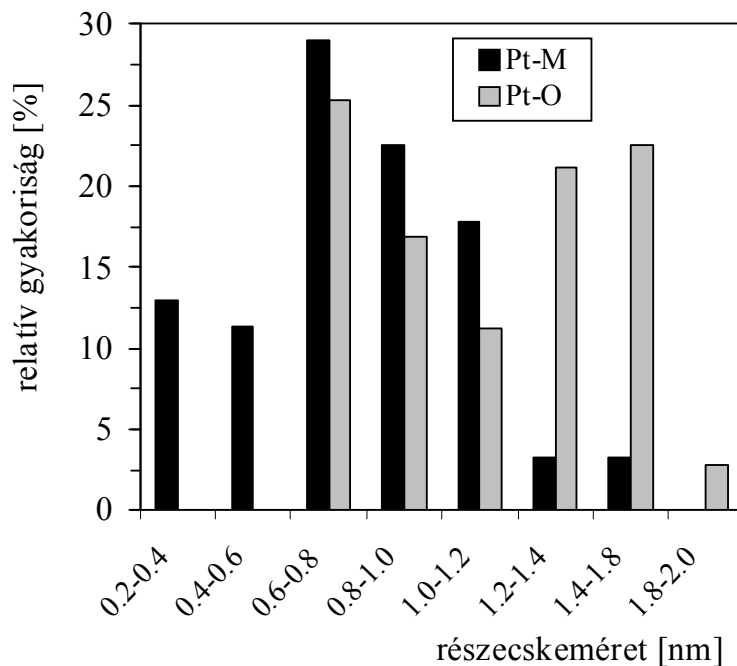
9. táblázat

Dihidrocinkonidinnel módosított agyagásványok bázislaptávolsága különböző oldószerekben

Minta	d _L [nm] száraz	d _L [nm] etanol	d _L [nm] toluol	d _L [nm] THF
DHCd-M ^a	1.55	1.77	1.67	1.67
DHCd-O ^a	1.68	1.94	1.69	1.69

^a száraz montmorillonit: d_L = 1.29 nm, száraz Optigel: d_L = 1.37 nm

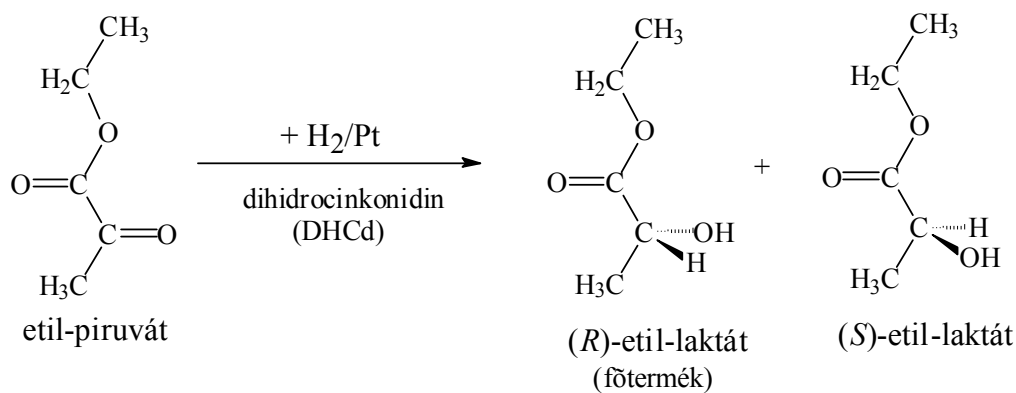
A DHCd-montmorillonit (DHCd-M) duzzadókéessége szerves oldószerekben a DHCd-Optigel (DHCd-O) mintáét jelentősen meghaladta. A legkedvezőbb hatású diszperziós közegnek az etanol bizonyult. A redukált anyagok elektronmikroszkópos vizsgálata révén kimutattuk, hogy a képződött gömbszimmetrikus, monodiszperz Pt nanorészecskék túlnyomó része az agyaglemezek külső felületén helyezkedett el. Egyidejűleg megfigyeltük az agyaglamellák kismértékű deformálódását, továbbá megnyúlt alakú Pt részecskék előfordulását, amely rétegeközi fémtartalom jelenlétére utalt [21]. A minták részecskeméret-eloszlását a 14. ábra mutatja be.



14. ábra

Pt-M és Pt-O minták részecskeméret-eloszlása

A Pt-M minta fémtartalmának monodiszperz jellegét igazolta, hogy a Pt részecskék 70%-a a 0.6-1.2 nm mérettartományba esett. Ezenkívül jelentős mennyiségben képződtek 0.2-0.6 nm átmérőjű fémkristallitok. Aggregátumok előfordulását nem tapasztaltuk. Az átlagos részecskeátmérő alacsony értéke (0.8 nm) arra utalt, hogy a Pt-M diszperzitása a más módszerrel előállított Pt-montmorillonit katalizátorokéhoz képest lényegesen magasabb volt [19,21].



15. ábra

Etil-piruvát enantioszelektív hidrogénezési reakciója Pt katalizátoron

Pt-O esetében a képződött Pt részecskék átmérője 0.6-2 nm, az átlagos részecskeméret 1.2 nm volt. A minták jelentős diszperzitása feltehetően a redukció enyhe körülményeire vezethető vissza, amelyek rövid idő alatt nagy mennyiségű Pt kristallit egyidejű képződését eredményezték. Az anyagok röntgendiffrakciós vizsgálata során a diffrakciós csúcsok kismértékű kiszélesedését állapítottuk meg, amely a szerkezeti rendezettség csökkenésére utalt. A minták katalitikus tulajdonságait etil-piruvát enantioszelektív hidrogénezési reakciójában tanulmányoztuk (15. ábra), amelyben főtermékként (R)-etil-laktát keletkezett. A kísérleti eredményeket a 10. táblázatban foglaltuk össze.

10. táblázat

Etil-piruvát enantioszelektív hidrogénezése Pt-M és Pt-O katalizátoron

Katalizátor ^a	Oldószer	Konverzió [%]	Reakcióidő [h]	ee [%]
Pt-M	Etanol	96	10	5
Pt-M	Toluol	84	22	10
Pt-M	THF	14	22	10
Pt-O	Etanol	100	30	24
Pt-O	Toluol	90	3	30
Pt-O	THF	96	22	21

^a m = 25 mg, oldószer: 2 cm³, R:Pt = 880, T = 298 K, p = 10⁵ Pa

Pt-M katalizátoron az R enantiomer mindössze 5-10%-os feleslegben keletkezett. A minta katalitikus aktivitása jelentős oldószerfüggést mutatott. A legalacsonyabb konverziót THF, a legmagasabbat etanol alkalmazása esetén határoztuk meg. Korábban hasonló oldószerfüggést állapítottak meg, amikor a fenti reakcióban katalizátorként polivinil-pirrolidonnal stabilizált Pt részecskéket használtak [72]. A 10. táblázat adatai összhangban állnak a DHCd-M mintára feltüntetett d_L értékekkel (9. táblázat). Eszerint a Pt-M mintában található katalitikusan aktív Pt kristallitok egy része a reaktánsmolekulák számára korlátozottan hozzáférhető módon, az agyaglamellák között helyezkedett el. A rétegek közti aktív helyek hozzáférhetőségét elősegítette a poláros oldószer alkalmazása, amely duzzadás révén megnövelte a hordozó bázislaptávolságát. Korábban kimutatták, hogy a fenti reakcióban a reaktáns, a királis módosító és az aktív fémfelület között erős kölcsönhatás jön létre [72], ennek természete azonban jelenleg még nem tisztázott [89]. Feltételezték egy Pt-módosító-

reaktáns átmeneti komplex kialakulását [72], más esetekben viszont a szubsztrát-módosító kölcsönhatását hangsúlyozták [90]. Agyagásványban immobilizált DHCd módosító alkalmazása során az enantioszelektív reakció szükséges feltétele a Pt kristallitok és a DHCd molekulák egyidejű jelenléte, amely Pt-M esetében könnyebben megvalósulhat a hordozó rétegek közötti térben, mint a felületén. A Pt-M mintára meghatározott enantiomer felesleg alacsony értéke tehát azzal értelmezhető, hogy a teljes fémtartalom jelentős része a hordozó felületén található, ahol DHCd molekulák kevésbé fordulnak elő. Ezért az átalakuláshoz szükséges aktív centrumok a felületen nem, vagy csak korlátozott mértékben alakulhatnak ki.

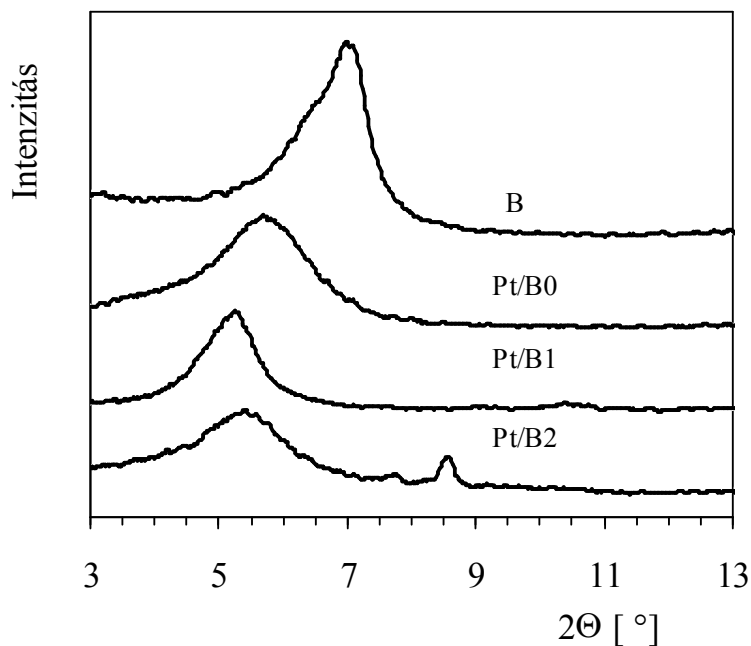
A 10. táblázat adataiból látható, hogy Pt-O mintán az előzőeknél magasabb enantiomer felesleget határoztunk meg. A legmagasabb értéket toluolban kaptuk, amelyben a reakció sebessége is jelentősen megnőtt. Ez feltehetően összefügg a diszperziós közeg H₂ koncentrációjának növekedésével [91,92]. A Pt-O mintára számottevő oldószerhatást nem mutattunk ki, amely szerint a reakciót a módosított felület kémiai környezete jelentősen nem befolyásolta [71]. A Pt-O katalitikusan aktív Pt részecskéinek jelentős része az agyaglemezek külső felületén helyezkedett el, ezért a kialakuló aktív helyek a reaktánsok számára könnyebben hozzáférhetőek voltak, mint a Pt-M esetében. A fentiek alapján a Pt-O minta agyagásvány-hordozós katalizátornak tekinthető.

Az irodalomban elfogadott megállapítás szerint az etil-piruvat katalitikus hidrogénezési reakciójának enantioszelektivitása függ a Pt részecskék méretétől [76,81]. Újabb eredmények szerint azonban a reakció az 1.4-3.9 nm mérettartományban szerkezet-érzéketlennek tekinthető [92]. Mivel a Pt-M és Pt-O minták részecskemérete csak kismértékben különbözött, ezért katalitikus viselkedésüket nagyobb mértékben befolyásolta az aktív centrumok elhelyezkedése. Az agyagásvány külső felületén található aktív centrumok hatékonyabbnak bizonyultak az átalakulásban. Eredményeink azt is igazolták, hogy a szintetikus Optigel katalizátorhordozóként kedvezően alkalmazható.

2.3.2. Pt-bentonit katalizátorok

A minták röntgendiffraktogramját a 16. ábra mutatja be. A bentonit hordozó diffrakciós csúcsa 1.26 nm-es bázislaptávolságnak felel meg. A Pt prekuzorral történő ioncserét, és a redukciót követően a csúcs intenzitása és élessége csökkent, amely kisebb mértékű szerkezeti rendezettségre utal. A csúcs helyzetének balra tolódása pedig a bázislaptávolság növekedését jelenti, amely rétegek közötti Pt részecskék képződésével hozható összefüggésbe. A királis módosítóval végzett ioncsere az agyagásvány jellemző csúcsának további eltolódását

eredményezte, amelyből arra következtethetünk, hogy a módosító beépült az agyagrétegek közé, miközben a hordozó szerkezeti rendezettsége jelentősen nem változott. A fentiek szerint - a szintézislépések sorrendjétől függetlenül - a Pt/B1 és a Pt/B2 esetében egyaránt végbement a Pd részecskék és a királis módosító beépülése az agyagásvány rétegei közé. A minták jellemző adatait a 11. táblázat tartalmazza.



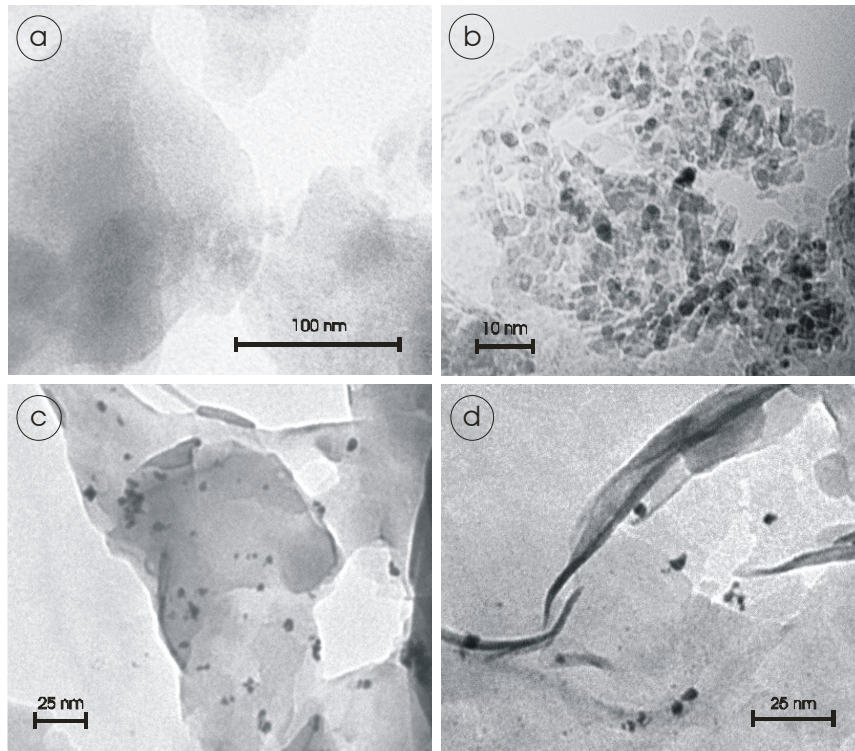
16. ábra

A Pt-bentonit minták röntgendiffraktogramja

11. táblázat

Bentonit és Pt/bentonit minták jellemzése

Minta	2θ [°]	d_L [nm] XRD	d [nm] TEM
B	7.02	1.26	---
Pt/B0	5.86	1.51	1.4
Pt/B1	5.12	1.73	1.5
Pt/B2	5.30	1.67	3.1



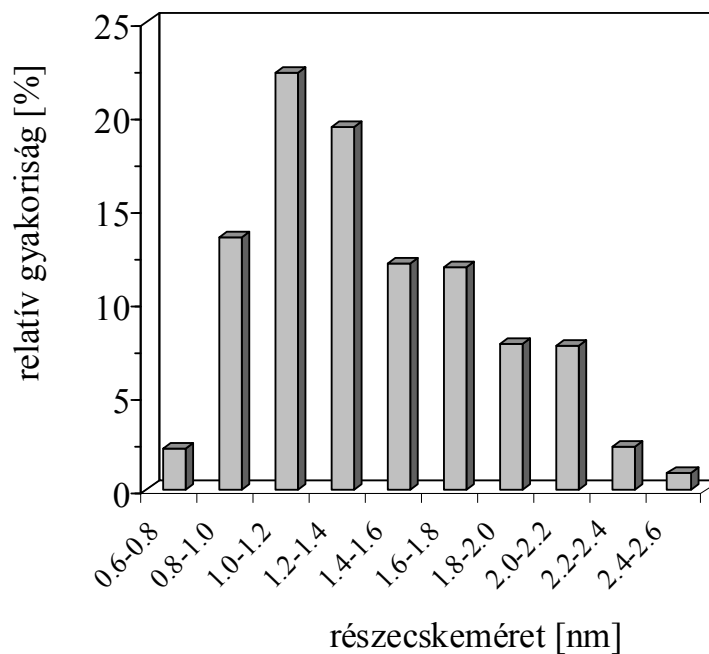
17. ábra

Bentonit hordozós minták elektronmikroszkópos felvételei

a. bentonit hordozó, b. Pt/B1, c,d. Pt/B2

A minták elektronmikroszkópos felvételein (17. ábra) felületi Pt kristallitok láthatók. A Pt/B1 mintán képződött 0.6-2.6 nm átmérőjű részecskék méreteloszlása (18. ábra) és átlagos mérete (11. táblázat) a Pt/B0 mintáéhoz nagyon hasonló volt. Rétegeközi Pt kristallitok előfordulására utal a felületi Pt részecskék korlátozott száma, valamint az a tény, hogy a legkisebb részecskék átmérője összemérhető volt a hordozó rétegtávolságával (Pt/B1 mintára 0.77 nm). A Pt/B2-re kimutatott részecskék mérettartománya szélesebbnek bizonyult (0.5-9 nm), számottevő aggregáció előfordulását azonban nem tapasztaltuk. A fentiek alapján megállapítható, hogy a redukció és a királis módosítóval végzett ioncsere lépéseinek sorrendje a redukált Pt részecskék képződését és méreteloszlását alapvetően meghatározta. Az a módszer, amelyben elsőként a redukciót végeztük el, lényegesen kisebb és egységesebb méretű részecskék képződését eredményezte. Az átlagos részecskeméretük különbsége szerint a rétegeközi Pt kristallitok mennyisége a Pt/B2 mintára volt a legalacsonyabb.

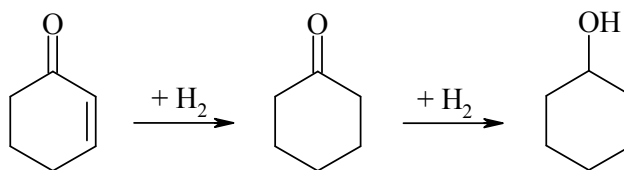
dc_13_10³⁸



18. ábra

A Pt/B1 minta részecskeméret-eloszlása

A minták katalitikus tulajdonságait elsőként a ciklohex-2-én-1-on kemoszelektív hidrogénezési reakciójában tanulmányoztuk (19. ábra). A reakcióban a főtermékként képződő ciklohexanon hidrogénezése révén ciklohexanol is keletkezett. A kísérleti eredmények a 12. táblázatban láthatók.



19. ábra

A ciklohex-2-én-1-on hidrogénezése

Annak ellenére, hogy a Pt/B0 és a Pt/B1 minták részecskeméret-eloszlása nagyfokú hasonlóságot mutatott, a Pt/B1 minta katalitikus aktivitása lényegesen magasabbnak bizonyult. Ez rétegeközi Pt részecskék és CD kationok előfordulására vezethető vissza, amelyek megnövelték a hordozó bázislaptávolságát, és ezáltal a reaktáns számára hozzáférhető rétegeközi atomok számát. A királis módosítót tartalmazó katalizátorok aktivitása a Pt/B0

Ciklohex-2-én-1-on hidrogénezése Pt/bentonit katalizátorokon

Katalizátor ^a	TOF [perc ⁻¹]	Konverzió [%]	S _{ciklohexanon} [%] ^b	S _{ciklohexanol} [%] ^c	Y ^b
Pt/B0 ^c	0.59	55	89	10	8.9
Pt/B1 ^d	0.92	79	92	5	18.4
Pt/B2 ^c	1.37	58	92	7	13.1

^a S:Pt = 900, p = 10⁵ Pa, oldószer: 2-propanol

^bY = S_{ciklohexanon}/S_{ciklohexanol}

^c reakcióidő: 24 óra

^d reakcióidő: 12 óra

mintáét jelentősen meghaladta, amely összhangban áll a 11. táblázatban feltüntetett bázislaptávolságok értékeivel.

A reakció előrehaladásával a Pt/B2 aktivitása a Pt/B1 mintáénál alacsonyabb volt, amely egyrészt a felületi Pt részecskék nagyobb méretével hozható összefüggésbe [67], másrészt a rétegek közötti fémtartalom csökkent szerepére utal. A hasonló konverziókhoz tartozó szelektivitások értéke a királis módosítót tartalmazó katalizátorok esetében magasabbnak bizonyult. Eszerint az agyaglamellák között elhelyezkedő CD molekulák gátolták a ciklohexanon adszorpcióját, és ezáltal a túlhidrogénezés előfordulását.

A továbbiakban megvizsgáltuk a Pt/B minták katalitikus viselkedését etil-piruvát enantioszelektív hidrogénezési reakciójában. Az összehasonlítás céljára alkalmazott Pt/B0 esetében a királis módosítót a reakcióelegyhez adtuk. Az eredmények a 13. táblázatban láthatók.

Etil-piruvát enantioszelektív hidrogénezése Pt/B katalizátorokon

Katalizátor ^a	Konverzió [%]	ee [%] ^b
Pt/B0 ^c	29	33
Pt/B1	24	43
Pt/B2	7	21

^a S:Pt = 1000, T = 298 K, p = 5 · 10⁶ Pa, oldószer: 2 cm³ toluol, reakcióidő: 20 óra

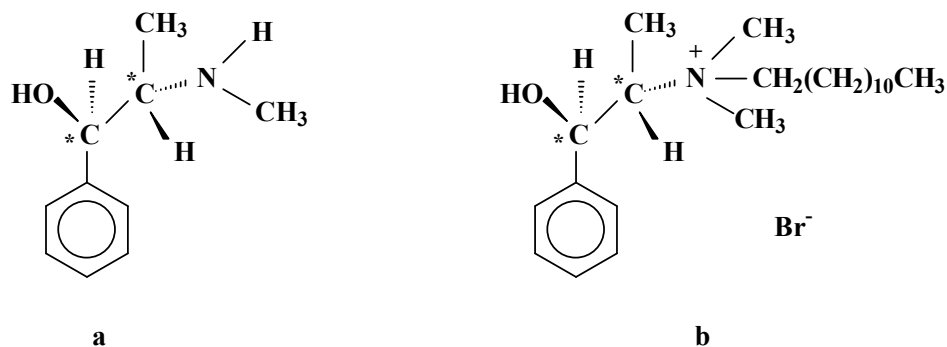
^b R enantiomer-felesleg ^c 0.005 g CD hozzáadása

A Pt/B2 mintára tapasztalt alacsony konverzió a redukált Pt kristallitok méretének növekedésével hozható összefüggésbe. Az aktív fémrészecskék főként a minta külső felületén, a királis módosító molekulái viszont alapvetően a hordozó rétegek közti terében helyezkedtek el. Ennek megfelelően az átalakulást elősegítő aktív centrumok is a minta rétegek közti terében fordultak elő. Az enantioszelektív reakció kedvezőbben ment végbe Pt/B1 katalizátoron, amely már a királis módosító alkalmazása előtt redukált Pt részecskéket tartalmazott. Ezzel szemben a Pt/B2 minta interlamelláris terében aktív helyek csak korlátozott mértékben alakultak ki, amely feltehetően a rétegek közti fémrészecskék kisebb mennyiségére és a CD módosító kisebb mértékű beépülésére vezethető vissza. Tovább csökkentheti az aktív centrumok számát, hogy a CD molekulák egy része az agyagásvány ioncsere pozícióit foglalta el. Az optikai termelések értékei alapján a Pt/B minták az etil-piruvat hidrogénezési reakciójában mérsékelt enantioszelektív katalizátoroknak tekinthetők. A Pt/B1 mintára magasabb optikai hozamot határoztunk meg, a Pt/B2 mintára kapott enantiomer felesleg alacsony értéke pedig a minta kisebb aktivitásával értelmezhető. Irodalmi adatok szerint az aszimmetrikus hidrogénezési reakció aktív centrumai a Pt részecskék felületén adszorbeált alkaloid módosítón kívül a reaktáns számára hozzáférhető, szabad Pt atomokat tartalmaznak [70,93]. A Pt kristallit felületén az alkaloid módosító és a reaktáns egyaránt párhuzamosan adszorbeálódik amely elősegíti, hogy az aktív Pt atomok a módosító kinolingyűrűjével és a reaktáns karbonilcsoportjaival optimális kölcsönhatást alakítsanak ki [70,71]. Mivel a CD molekulák jelentős része az agyagásvány ioncsere pozícióit foglalta el, a módosított aktív centrumok kialakulása várhatóan a Pt/B minták interlamelláris terében ment végbe. A Pt/B minták katalitikus tulajdonságai tehát jelentősen különböztek az agyagásvány hordozós Pt katalizátorokétól. A Pt/B katalizátorok mérsékelt enantioszelektivitása úgy is értelmezhető, hogy a rétegek közti Pt részecskék kis mérete nem tette lehetővé az alkaloid módosító és a reaktáns molekula egyidejű adszorpcióját. Ezenkívül a hordozó rétegszerkezete szterikus gátlást idézhet elő, amely transzportfolyamatok révén csökkentheti a reakció sebességét [70]. A Pt/B minták katalitikus tulajdonságait a szintézislépések sorrendje alapvetően befolyásolta: a Pt/B1 mintát, amelynek előállítása során a redukciót a királis módosítóval történő ioncsere előtt végeztük el, lényegesen hatékonyabb katalizátornak találtuk az átalakulásban. A királis módosító immobilizálása a szabad módosító alkalmazásához képest előnyösebbnek bizonyult [70-72,88,94].

3. MONTMORILLONIT HORDOZÓBAN IMMOBILIZÁLT KIRÁLIS TENZID KATALITIKUS ALKALMAZÁSA

3.1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Az enantioszelektív átalakulások közül az egyik legismertebb reakció a fémorganikus reagensek aldehidekre történő enantioszelektív addíciója, amely optikailag aktív szekunder alkoholok képződéséhez vezet [95-98]. A fémorganikus vegyületek közül a legkedvezőbbnek a dialkil-cink származékok alkalmazása bizonyult. A dialkil-cink aldehiddel végbemenő reakcióját általában királis módosító, pl. β -aminoalkohol jelenlétében végzik, amely megnöveli a Zn-C kötés polaritását, és ezáltal a dialkil-cink reakcióképességét, valamint a reakció sebességét [95-98]. Ezenkívül az optikailag aktív β -aminoalkoholok jelenléte a reakció sztereokémiáját is szabályozza [96,97,99]. A reakció aktív centrumaként feltüntetett alkil-cink aminoalkoxid monomert elsőként Noyori jellemezte [95,100]. Az alkilezési folyamat átmeneti komplexében a Zn atom a királis módosító aminocsoportjához és hidroxilcsoportjához egyaránt kapcsolódik. A kialakuló átmeneti komplexek merev szerkezetű diasztereomerek, amelyek különböző aktiválási energiával képződnek, ezért továbbalakulásuk sebessége is eltérő [95,96,100,101]. A fenti reakció ismert és részletesen tanulmányozott változata a benzaldehid dietil-cinkkel végzett enantioszelektív alkilezési reakciója királis efedrin módosító jelenlétében [96,97,102-105]. Ezt a reakciót nemcsak homogén fázisban, hanem heterogenizált homogén katalizátorok jelenlétében is vizsgálták. Az utóbbiak kedvezőbben alkalmazhatók, mivel a reakcióelegyből kiszűrhetők és többször felhasználhatók [96,98,106,107]. Az irodalomban számos módszert ismertettek királis molekulák szilárd hordozón történő immobilizálására. Hordozóként általában szilikagélt, alumínium-oxidot, zeolitokat, mezopórusos anyagokat és polimereket alkalmaztak [96-98, 106-109]. A benzaldehid és dietil-cink katalizátor nélkül végzett reakciójában 1-fenil-1-propanol enantiomerek racém elegye képződik. Az immobilizált királis katalizátor kompetitív reakcióban vesz részt, amely jelentősen befolyásolja az enantioszelektivitást [97,107]. A heterogenizált királis vegyületek hatékony katalizátornak tekinthetők, ha a homogén katalizátorokéhoz hasonló aktivitással és enantioszelektivitással rendelkeznek. A hordozó alkalmazása azonban általában a királis katalizátor aktivitásának és enantioszelektivitásának csökkenését eredményezi [97,107], bár néhány esetben ellentétes hatást is tapasztaltak [97,98,107,110].



20. ábra

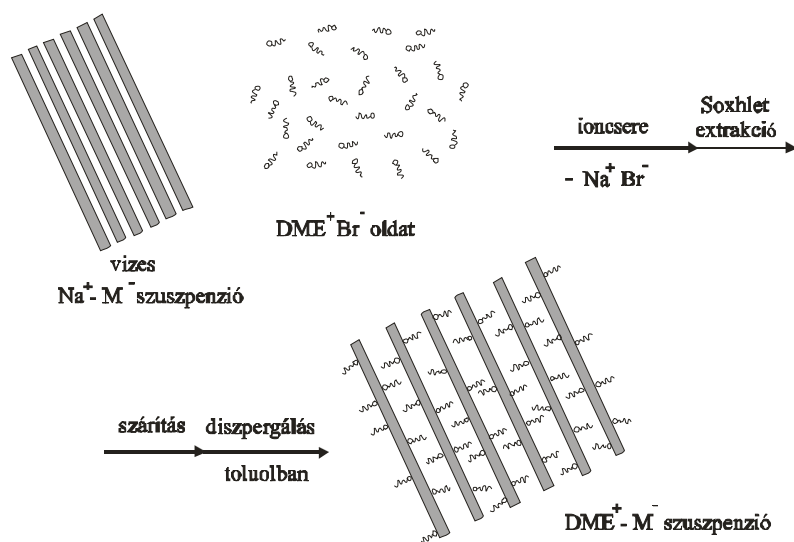
Az (1R,2S)-(-)-efedrin (a) és az (1R,2S)-(-)-N-dodecyl-N-metilefedrinium-bromid (b) királis kationos tenzid szerkezeti képlete

Az efedrinből származtatható (1R,2S)-(-)-N-dodecyl-N-metilefedrinium-bromid (DMEB) kationos tenzid szerkezetét a 20. ábra mutatja be [111]. A fentiek ismeretében elvégeztük a DMEB immobilizálását montmorillonit hordozón, majd a kapott agyagásvány organokomplexet heterogén katalizátorként alkalmaztuk benzaldehid dietil-cinkkel végbemenő enantioszelektív alkilezési reakciójában. A királis kationos tenzid katalitikus tulajdonságait azonos reakciókörülmények között homogén fázisú reakcióban is megvizsgáltuk, majd az eredményeket a heterogén fázisban kapott adatokkal összehasonlítottuk.

3.2. KÍSÉRLETI RÉSZ

3.2.1. DMEB immobilizálása montmorillonitban

A királis kationos tenzid immobilizálását ioncserével végeztük [112], DMEB és Na-montmorillonit felhasználásával, amelynek kationcsere kapacitása 0.75 meq^{-1} volt. A hidrofil agyagásványt DMEB vizes oldatában szuszpendáltuk, majd 313 K-en 2 órán át kevertettük. Ekkor végbement a Na^+ ionok tetraalkilammónium-ionokkal történő cseréje, amely hidrofób dodecilmetilfedrinium-montmorillonit (DME-M) agyagásvány organokomplex képződését eredményezte (21. ábra). Az anyagot Soxhlet extrakcióval, 2-propanolban, 48 óráig tisztítottuk, benzolból fagyasztva szárítottuk, majd felhasználásig vákuum szárítószekrényben tároltuk.



21. ábra

DME-M organokomplex képződése kationcserével

3.2.2. A heterogenizált katalizátor jellemzése

A hidrofil montmorillonit szerves kationcsere kapacitását Q-1500 D derivatográfval és TOC-1200 készülékkel határoztuk meg, amely $0.63 \pm 0.3 \text{ meq g}^{-1}$ -nak bizonyult. Ez az érték megfelelt az agyagásvány hordozóba beépült tenzidkationok mennyiségének, amely szerint a DME-M organokomplexben található királis tenzid mennyisége $0.517 \text{ mmol g}^{-1}$ volt. A N_2 szorpciós vizsgálatokat 77 K-en, Gemini 2375 automata gázszorpciós berendezéssel, a röntgendiffrakciós méréseket az 1.2.2. pontban ismertetett készülékkel végeztük. Meghatároztuk

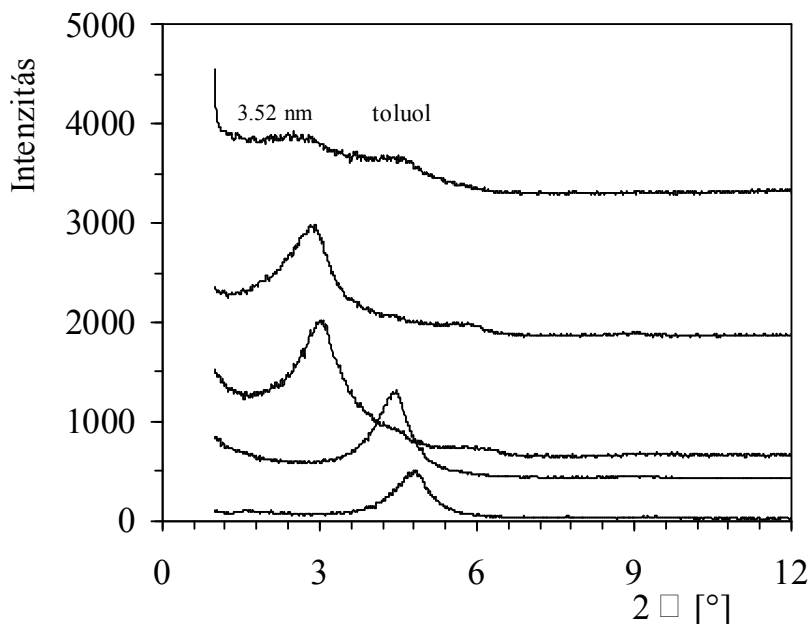
a különböző oldószerekben diszpergált DME-M minta bázislaptávolságát hexán, etanol, THF és toluol felhasználásával.

3.2.3. A katalitikus reakció kivitelezése

A dietil-cink és a benzaldehyd reakcióját termosztálható reaktorban, Ar atmoszférában, 273 K hőmérsékleten, 10^5 Pa nyomáson, benzaldehyd:dietil-cink:katalizátor = 1:3:0.05 mólarány alkalmazásával tanulmányoztuk. Felhasználás előtt a katalizátort vákuum szárítószekrényben, 393 K-en 18 óráig szárítottuk. A minta bemérése és az Ar gáz bevezetése után a reaktorba 0.5 cm^3 toluolt adagoltunk. A kapott szuszpenziót a reakcióhőmérsékletre hűtöttük, majd 60 percen át kevertettük. Ezután hozzáadtuk 0.8 cm^3 dietil-cink 1.1 mol dm^{-3} hexános oldatát, majd a keverést további 15 percen át folytattuk. A reakciót frissen desztillált benzaldehyd beadagolásával indítottuk el, majd intenzív keverést alkalmaztunk. A reakció leállítása után a termékelegyhez 2 cm^3 2 mol dm^{-3} sósavat adtunk, majd az oldatot diklórmétánnal extraháltuk. Az elegyet redős szűrőn leszűrtük, és az oldószert gyorsbepárlóval eltávolítottuk. A reakciótermékek azonosítását HP 5978 GC-MS berendezéssel, a termékösszetétel meghatározását HP 5890 gázkromatográffal, Cyclodex B kapillárkolonna felhasználásával végeztük.

3.3. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

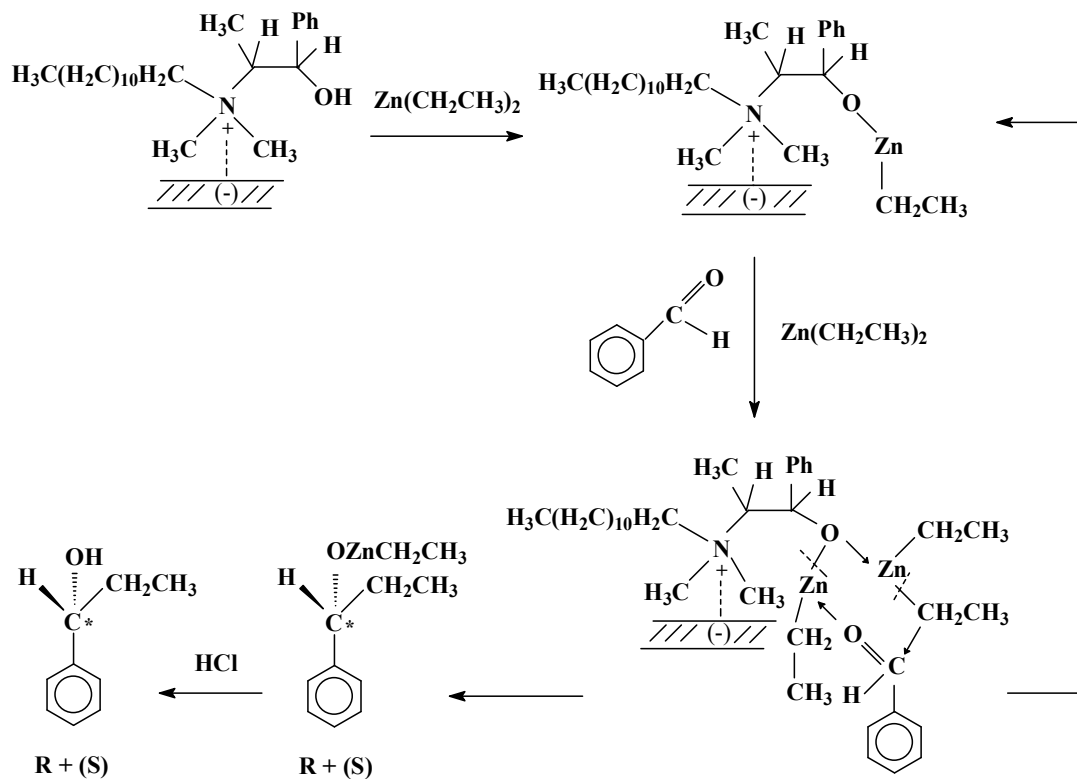
A DME-M minta fajlagos felülete $5.6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ volt. A szerves oldószerben diszpergált DME-M mintára meghatározott röntgendiffraktogramok a 22. ábrán láthatók.



22. ábra

Szerves oldószerben diszpergált DME-M röntgendiffraktogramja

A különböző oldószer alkalmazása a légszáraz mintához képest eltérő mértékben növelte meg az anyag bázislaptávolságát. A legnagyobb bázislaptávolságot THF és toluol esetében határoztuk meg. Mivel a légszáraz organofil agyagásványban található alkilláncok az agyaglamellák síkjában helyezkednek el, ezért a bázislaptávolság a szilikátréteg vastagságának és a szerves kation méretének ismeretében is meghatározható [113]. A DME-M minta duzzadása hexánban elhanyagolható volt, etanolban, THF-ben és toluolban azonban az anyag bázislaptávolsága számottevően megnőtt, amely az alkilláncok solvatációjával és a szilikátréteg nedvesedésével hozható összefüggésbe [113]. A 22. ábra szerint minden oldószer esetében jelentős szerkezeti rendezettségre következtethetünk, kivéve a toluolt, amelyben a DME-M minta duzzadása dezaggregáció kíséretében ment végbe.



23. ábra

Benzaldehyd reakciója dietil-cinkkel DME-M katalizátor jelenlétében

A dietil-cink benzaldehydre történő enantioszelektív addícióját DMEB és DME-M katalizátorokon egyaránt megvizsgáltuk. Az utóbbira javasolt reakciómechanizmus a 23. ábrán látható. A királis tenzid kvaterner nitrogénatomja a montmorillonit felületének kationcsere pozíciójában helyezkedik el. A tényleges katalizátor a DME-M dietil-cinkkel történő reakciója következtében jön létre. A Lewis-sav jellegű Zn atom kötést létesít az oxigénatom nemkötő elektronpárjával, ezáltal a karbonilcsoportot aktiválja. Ezt követi egy második dietil-cink molekula megkötődése, amely megnöveli az etilcsoportok nukleofil jellegét. A szén-szén kötés kialakulásához vezető alkilezési reakció hatagú gyűrűs intermedieren keresztül megy végbe [106], és a kialakuló alkoxidból a királis alkohol sósav hozzáadásával szabadítható fel. A reakcióban az R enantiomer keletkezett nagyobb mennyiségben. Az egyes katalizátorokra kapott adatokat a 14. táblázatban foglaltuk össze.

Benzaldehyd reakciója dietil-cinkkel DMEB és DME-M katalizátorok jelenlétében

Katalizátor ^a	t [h]	Konverzió [%]	S ₁ ^d [%]	S ₂ ^e [%]	S ₃ ^f [%]	ee ^g [%]
DMEB ^b	8	17.3	82.4	14.7	2.9	17
DMEB ^b	12	41.4	80.8	14.6	4.6	19
DMEB ^b	24	42.8	83.2	10.5	6.3	32
DME-M ^c	24	51.6	82.6	17.4	---	12
DME-M ^c	48	69.4	81.7	18.3	---	17

^a benzaldehyd:Et₂Zn:katalizátor = 1:3:0.05, n_{benzaldehyd} = 3.94 · 10⁻⁴ mol (V = 40 μl), T = 273 K

^b katalizátor tömege: 8.4 mg

^c katalizátor tömege: 38.1 mg

^d 1-fenil-1-propanol szelektivitása: S₁ = 100([R] + [S])/([R] + [S] + [PhCH₂OH] + [PhCOOH])

^e benzilalkohol szelektivitása: S₂ = 100[PhCH₂OH]/([R] + [S] + [PhCH₂OH] + [PhCOOH])

^f benzoésav szelektivitása: S₃ = 100[PhCOOH]/([R] + [S] + [PhCH₂OH] + [PhCOOH])

^g ee = 100([R] - [S])/([R] + [S])

DMEB alkalmazása esetén az 1-fenil-1-propanol főtermék képződésének szelektivitása 8 óra reakcióidő esetén 82.4% volt, és az R enantiomer 17%-os feleslegben képződött. A reakcióidő meghosszabbítása a konverzió jelentős növekedését eredményezte, a szelektivitások értékét azonban kevésbé befolyásolta. A királis alkohol képződésének szelektivitása a reakcióidővel szisztematikusan nem változott. A legmagasabb enantiomerfelesleget 24 órás reakcióidő esetében határoztuk meg. Eszerint a fenti reakcióban a DMEB mérsékelten enantioszelektív katalizátornak tekinthető. A reakcióidő növelése a konverzió és az enantioszelektivitás szempontjából egyaránt kedvezőnek bizonyult.

A DME-M heterogenizált katalizátor esetében megnöveltük az átalakulás reakcióidejét [98]. A 24 órás reakcióidőhöz tartozó enantiomer felesleg értéke alacsonyabb volt a homogén katalizátor esetében meghatározott értéknél. Az enantioszelektivitás csökkenése összhangban áll az immobilizált efedrinszármazékokra vonatkozó korábbi irodalmi adatokkal [106,114], és az aktív helyek korlátozott hozzáférhetőségével, ill. transzportfolyamatok hatásával értelmezhető [106,115]. A csökkent enantioszelektivitás gyakori kísérőjelensége az alacsony katalitikus aktivitás, esetünkben azonban az immobilizált katalizátor aktivitása a homogén katalizátorénál magasabbnak bizonyult. Eszerint a DME-M minta aktív centrumai a reaktánsmolekulák számára könnyen hozzáférhetőek voltak, transzportfolyamatok pedig nem

befolyásolták a reakciót. Polimer hordozós efedrinszármazékok esetében az enantioszelektivitás csökkenését a reakciókörülményekkel hozták összefüggésbe [106]. A reakcióidő növelése a konverziót és az enantioszelektivitást a DMEB és a DME-M esetében egyaránt kedvezően befolyásolta, a királis alkohol képződésének szelektivitása azonban a reakcióidővel jelentősen nem változott. Az 1-fenil-1-propanol képződésének szelektivitása DME-M katalizátoron a SiO₂-, ill. MCM-41 hordozós efedrinszármazékok esetében meghatározott adatokhoz hasonlóan bizonyult [96,97,116].

15. táblázat

Benzaldehyd reakciója dietil-cinkkel DMEB és DME-M katalizátorok jelenlétében

Katalizátor ^a	t [h]	T [K]	Konverzió [%]	S ₁ ^d [%]	S ₂ ^e [%]	S ₃ ^f [%]	ee ^g [%]
DMEB ^b	8	273	61.5	82.1	12.5	5.4	13
DMEB ^b	8	283	62.3	90.7	7.6	1.7	15
DME-M ^c	24	273	59.1	79.2	17.7	3.1	11
DME-M ^c	24	283	76.6	85.0	13.8	1.2	14

^a benzaldehyd:Et₂Zn:catalyst = 1:3:0.1n_{benzaldehyd} = 3.94 · 10⁻⁴ mol (V = 40 μl)^b katalizátor tömege: 16.8 mg^c katalizátor tömege: 76.2 mg^d 1-fenil-1-propanol szelektivitása^e benzil-alkohol szelektivitása^f benzoésav szelektivitása^g ee = 100([R] - [S])/([R] + [S])

A továbbiakban megvizsgáltuk, hogyan befolyásolja a benzaldehyd alkilezési reakcióját a katalizátor mennyiségének növelése (15. táblázat). DMEB alkalmazása esetén a 8 órás reakcióidőhöz tartozó konverzió a 14. táblázatban feltüntetett, azonos körülmények között meghatározott értékhez képest lényegesen magasabbnak bizonyult. Egyidejűleg azonban csökkent az enantioszelektivitás, miközben a termékek szelektivitása lényegesen nem változott. A heterogén reakció esetében a DME-M mennyiségének növelése a konverzió értékét megnövelte, az enantioszelektivitást viszont alapvetően nem változtatta meg. A fentiek szerint a katalizátor mennyiségének növelése megnövelte az átalakulás konverzióját. Ez a hatás elsősorban a homogén reakció esetében érvényesült. A termékek szelektivitását és az enantiomer felesleg értékét azonban a katalizátor mennyisége lényegesen kevésbé befolyásolta.

A 15. táblázat adatai szerint a katalizátorok hatékonysága a reakció hőmérsékletével is változott. A hőmérséklet kismértékű növelése a királis alkohol képződésére nézve mindkét katalizátor esetében magasabb szelektivitást eredményezett, sőt a heterogén reakció konverzióját is megnövelte, az enantiomer feleslegek értékét azonban nem változtatta meg. A reakcióhőmérséklet növelése tehát főként a DME-M minta katalitikus tulajdonságait befolyásolta kedvezően, a homogén katalizátor esetében azonban lényeges változást nem okozott. Összességében megállapítható, hogy a benzaldehid dietil-cinkkel végzett alkilezési reakciójában a DMEB minta hatékonyabb katalizátornak bizonyult. A királis tenzid montmorillonit hordozón történő immobilizálása csökkentette a katalizátor enantioszelektivitását. A heterogenizált katalizátor hatékonyságát elősegítette a reakció hőmérsékletének növelése. A DME-M enantioszelektivitásának növelése érdekében alapvető fontosságú az aktív helyek természetének és kémiai környezetének meghatározása, amely további, részletesebb vizsgálatok elvégzését igényli.

II. ANIONOS AGYAGÁSVÁNY ALAPÚ KATALIZÁTOROK

1. HIDROTALCITOK ALKALMAZÁSA HORDOZÓKÉNT

1.1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

A hidrotalcit típusú anionos agyagásványok (réteges kettős hidroxidok) bázikus jellegű, rétegszerkezetű fém-hidroxidok, amelyek kémiai összetételük, ill. bázislaptávolságuk alapján jellemezhetők [117-119]. Általános képletük $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^n)_{x/n} \cdot y H_2O$, amelyben M^{2+} kétértékű kation (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+}), M^{3+} háromértékű kation (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}), A^n rétegeközi anion (CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^-), x értéke pedig 0.17-0.33 között változhat. A természetben előforduló anionos agyagásványokban az $M^{2+}: M^{3+} = 3:1$ ($x = 0.25$) arány a leggyakoribb. A rétegeközi anionok minősége a bázislaptávolságot jelentősen befolyásolja [118,120,121]. A hidrotalcitok brucit jellegű $Mg(OH)_2$ rétegekből épülnek fel, amelyekben a Mg^{2+} ionokat oktaéderes elrendeződésű hidroxidionok veszik körül [117,122]. A rétegek pozitív töltése a Mg^{2+} ionok Al^{3+} ionokkal történő részleges helyettesítése révén alakul ki. Az interlamelláris térben vízmolekulák és negatív töltésű, szerves anionok helyezkednek el, amelyek ellensúlyozzák a rétegek pozitív töltését [117-123]. A hidrotalcitok egyik legfontosabb tulajdonsága jelentős anioncsere kapacitásuk, amely lehetővé teszi a rétegeközi anionok más jellegű anionokra, pl. szerves molekulákra, vagy anionos tenzidekre történő cseréjét [117,118,122,124].

Kedvező tulajdonságaik miatt a hidrotalcitok katalizátorként vagy katalizátorok prekurzoraiként széleskörűen alkalmazhatók [117,125,126]. Bázikus jellegük révén felhasználhatók redoxreakciókban, valamint heterogenizált fémkomplexek sav-bázis tulajdonságainak szabályozásában [127]. Magas hőmérsékleten, 732 K-en történő hevítés hatására a hidrotalcitok elbomlanak, ezáltal bázikus keverénoxidok képződnek, amelyek szerves kémiai reakciók katalizátorai lehetnek. Alkalmaskaldolkondenzáció és Michael-addíció [128-130], valamint nitrilek hidrogénezésének [131], fenol oxidációjának és alkoxilezésének elősegítésére [132]. Ezenkívül a hidrotalcitok átmenetifém és nemesfém katalizátorok hordozóiként is felhasználhatók [119,133-135]. Korábbi adatok szerint hidrotalcit típusú anionos agyagásványokból együttlecsapással Rh, Ru, Ir, Pd és Pt katalizátorokat állítottak elő, amelyeket metán aktiválási reakciójában tanulmányoztak [136]. Hasonló módon szintetizáltak hidrotalcit hordozós Pd részecskéket, amelyeket katalitikus dehidroklórozási reakciókban alkalmaztak [137]. Az impregnálással előállított Pd-

hidrotalcitok hatékony katalizátoroknak bizonyultak alkoholok oxidációs, valamint fenol hidrogénezési reakcióiban [138,139]. Hidrotalcit hordozós Pd katalizátorok ioncserével és redukcióval is szintetizálhatók, és hatékonyan alkalmazhatók szén-szén kötés kialakításával járó reakciókban [140].

A hidrotalcit hordozós átmenetifém-, és nemesfém katalizátorok előnyös tulajdonságait tehát számos reakcióban igazolták, alkinszármazékok szelektív hidrogénezési reakcióiban azonban a fenti katalizátorokat nem tanulmányozták. Ezért célul tűztük ki alacsony fémtartalmú, nagydiszperzitású Pd-hidrotalcit katalizátorok előállítását kolloid micellás rendszerben, anionos tenzid segítségével. Az előállított hidrofób minták katalitikus tulajdonságait alkinszármazékok folyadékfázisú hidrogénezési reakcióiban vizsgáltuk meg.

1.2. KÍSÉRLETI RÉSZ

1.2.1. A katalizátorok előállítása

A hidrotalcit-nitrát (HTNO₃) agyagásvány szintézisét ismert módszer alapján végeztük [141]. Al(NO₃)₃ · 6H₂O és Mg(NO₃)₂ · 9H₂O (Mg:Al = 2:1) vizes oldatát N₂ atmoszférában, keverés közben NaOH oldathoz csepegtettük. A rendszer pH-ját 9-10 közötti értékre állítottuk be, majd a kevertetést 333 K-en, 5 órán át folytattuk. A képződött fehér csapadékot 7 napig vizes oldatban, 333 K-en tartottuk, majd a terméket desztillált vízzel történő többszöri mosással és centrifugálással tisztítottuk. A kapott kristályos HTNO₃ bázislaptávolsága röntgendiffrakciós vizsgálat alapján 0.78 nm, anioncsere kapacitása a teljes széntartalom meghatározása alapján 1.77 meq g⁻¹ volt.

A Pd-szol előállításához Pd(acac)₂ prekuzort és nátrium-dodecilsulfát (Na⁺DS⁻) anionos tenzidet használtunk fel. A prekuzor kloroformos oldatának a tenzid híg vizes oldatához történő hozzáadása kolloid micellás rendszer képződéséhez vezetett. A prekuzor redukcióját vizes hidrazinoldattal végeztük, amely tenziddel stabilizált Pd nanorészecskék képződését eredményezte. A kapott Pd szolt HTNO₃ híg vizes szuszpenziójához adtuk, ekkor hidrofób agyagásvány organokomplex keletkezett. A tenzid feleslegét etanollal történő mosással és centrifugálással távolítottuk el, majd az anyagot vákuumban, 353 K-en szárítottuk. A Pd szol : HT szuszpenzió térfogatarányának változtatása révén különböző fémtartalmú Pd-HT mintákat állítottunk elő.

Összehasonlító mérések céljára 5% Pd/γ-Al₂O₃ és 5% Pd/C katalizátorokat használtunk fel. Elektronmikroszkópos vizsgálatok alapján [41] az előbbi minta diszperzitása 47%-nak, az utóbbié 17%-nak bizonyult.

1.2.2. A katalizátorok műszeres jellemzése

A Pd-HT minták fémtartalmának ICP-AES módszerrel történő meghatározása, valamint a röntgendiffrakciós és elektronmikroszkópos mérések kivitelezése az 1.2.2. pontban ismertetett módon történt.

Az anyagok teljes széntartalmát Euroglass TOC 1200 berendezéssel, 309 K-en határoztuk meg.

A szintézis során alkalmazott tenzidfelesleg eltávolításának ellenőrzése érdekében meghatároztuk a Pd-HT minták Na⁺ tartalmát. A vizsgálatokat az anyagok sósavval történő

feltárása után PFP 7 lángfotométerrel, ismert koncentrációjú (0-10 ppm) NaCl oldatsorozattal készített kalibrációs egyenes segítségével végeztük.

1.2.3. A katalitikus reakció kivitelezése

A katalitikus reakciókat automatizált hidrogénező berendezésben (3. ábra), 10 mg katalizátor alkalmazásával, 298 K-en és 10^5 Pa nyomáson tanulmányoztuk. A katalizátor előkezelése és a mérés kivitelezése az 1.2.3. fejezetben ismertetett módon történt. Reaktánsként 99% tisztaságú, Aldrich gyártmányú fenilacetilént, okt-4-int és 1-fenil-1-pentint alkalmaztunk. Az oldószerként felhasznált toluolt, THF-t, etanolt és hexánt szárítás után N_2 atmoszférában ledesztilláltuk. A termékelegy összetételét HP 5890 gázkromatográffal, DB5 kapillárkolonna segítségével határoztuk meg.

1.3. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

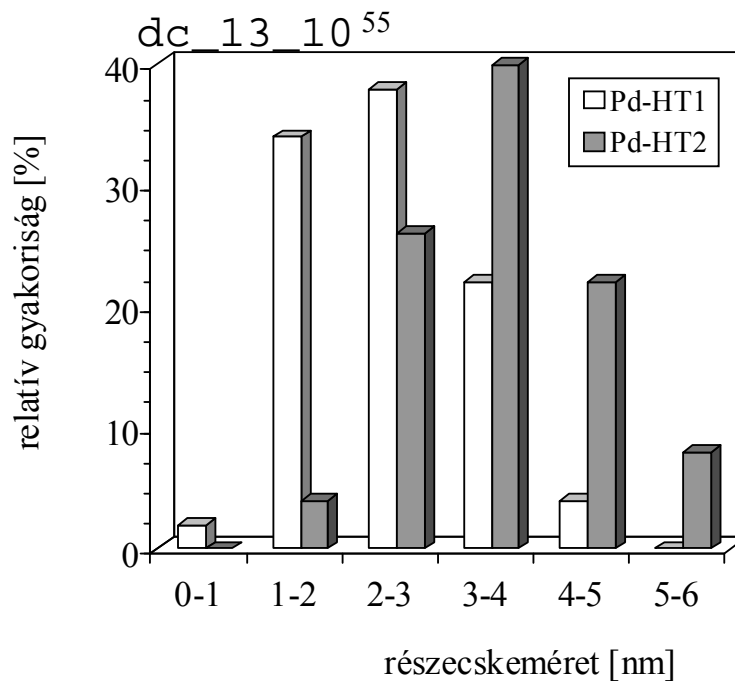
Az organofil Pd-montmorillonit katalizátorok előállításához hasonlóan a hidrotalcit hordozóban immobilizált Pd nanorészecskék szintézise a tenzidmolekulák stabilizáló hatásán alapult. Az anionos tenzid hozzáadása a prekursor kloroformos oldatához szolubilizáció révén stabil micellás rendszer képződését eredményezte, a hidrazinnal történő redukció hatására képződött Pd nanorészecskék aggregációját pedig a felületükön adszorbeált anionos tenzidmolekulák szterikus és elektrosztatikus stabilizáló hatása megakadályozta [142]. A kapott Pd hidroszol és a HT^+NO_3^- vizes szuszpenziója között végbement a NO_3^- ionok DS^- anionokkal történő cseréje. Ezáltal az agyaglamellák hidrofób jellegűvé váltak, miközben a felszabaduló Pd részecskék megkötődtek az agyaglemezek felületén. A hidrofób Pd-HT agyagásvány organokomplex kialakulása a 4. ábrán bemutatott séma alapján értelmezhető. Organofil jellege miatt a termék szerves oldószerekben könnyen diszpergálható, amely elősegíti folyadékfázisú hidrogénezési reakciókban történő katalitikus alkalmazását. A további vizsgálatok tárgyát képező Pd-HT minták jellemző adatai a 16. táblázatban láthatók.

16. táblázat

Organofil Pd-hidrotalcit katalizátorok jellemzése

Minta	Pd [%] ICP-AES	d_L [nm] XRD	d [nm] TEM	D
Pd-HT1	0.10	2.73	2.4	0.37
Pd-HT2	0.42	2.77	3.5	0.25

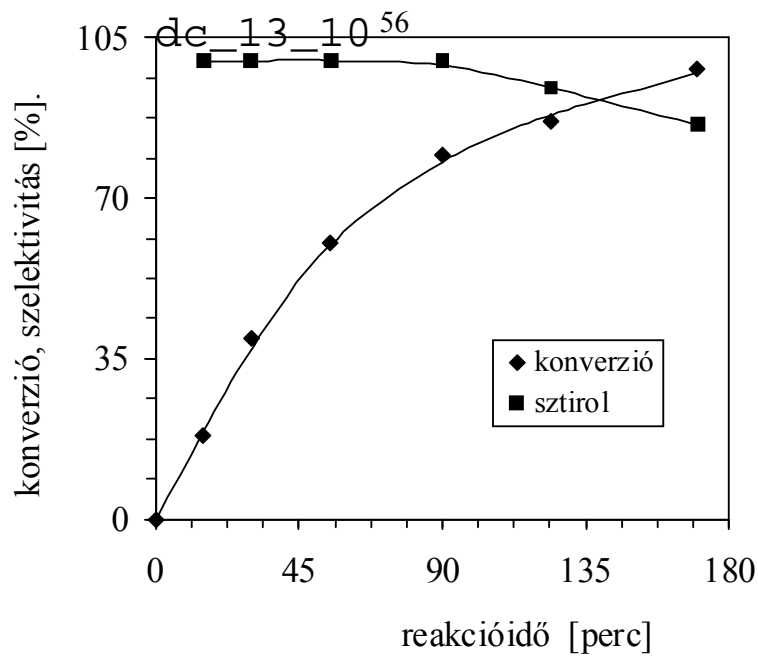
Az organofil Pd-HT minták anioncsere kapacitása az anionos tenzidoldattal kezelt eredeti HT mintáétól jelentősen nem különbözött (1.77 meq g^{-1}), amely arra utal, hogy az agyagásvány organokomplexben található tenzidmolekulák kizárólag az agyaglamellák anioncsere pozícióiban helyezkedtek el. Ezt az is igazolja, hogy a minták Na^+ tartalma rendkívül alacsony értéknek - Pd-HT1 esetében 0.0062%-nak, Pd-HT2 esetében 0.0084%-nak - bizonyult. A hidrotalcitban immobilizált Pd nanorészecskék felületén tehát anionos tenzidmolekulák maradványai nem fordultak elő.



24. ábra

A Pd-HT1 és Pd-HT2 részecskeméreteloszlása

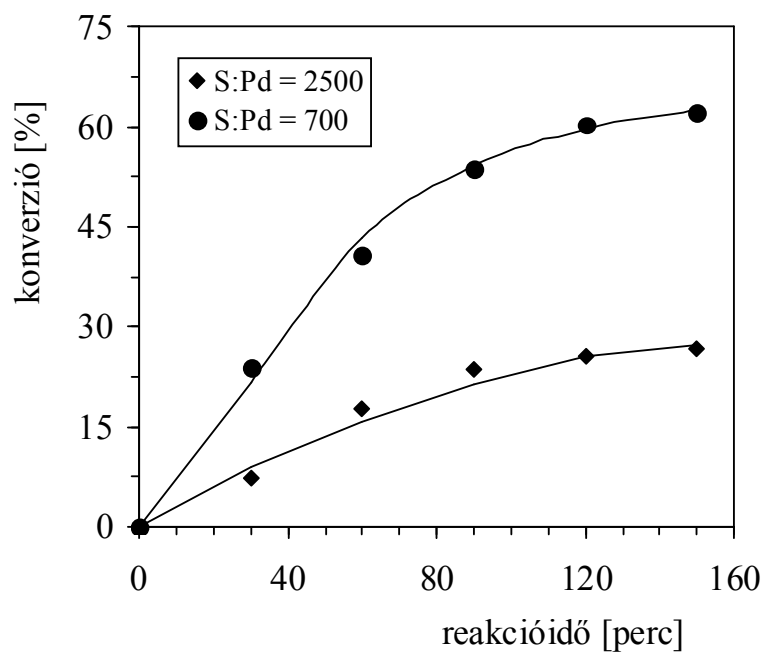
A Pd-HT minták felületén azonosított fémrészecskék viszonylag szűk mérettartományban helyezkedtek el (24. ábra). A Pd-HT1 fémrészecskéinek 74 %-a 3 nm-nél kisebbnek bizonyult, a Pd-HT2 mintában található fémkristallitok mérete pedig jellemzően 3-6 nm volt. A minták fémtartalmának monodiszperz jellege az anionos tenzidmolekulák hatékony stabilizáló hatását igazolta. Röntgendiffrakciós mérések alapján meggyőződünk arról, hogy a Pd-HT minták bázislaptávolsága a fémtartalommal nem rendelkező hidrofób agyagásványét (2.52 nm) meghaladta. Ez a tény, továbbá a diffrakciós csúcsok kiszélesedése rétegeközi Pd részecskék jelenlétére utalt. A 25. ábra a fenilacetilén hidrogénezési reakcióját mutatja be Pd-HT1 katalizátoron, S:Pd = 2500 arány alkalmazásával. A minta kezdeti aktivitása a reakció előrehaladásával fokozatosan csökkent, a reaktáns teljes átalakulása 170 perc alatt ment végbe.



25. ábra

Fenilacetilén hidrogénezése Pd-HT1 katalizátoron

A sztírol 87% konverzióig 100% szelektivitással képződött, túlhidrogénezést csak ezt követően tapasztaltunk. Erre a reakcióra a magasabb fémtartalmú Pd-HT2 katalizátoron azonos körülmények között lényegesen alacsonyabb konverziót határoztunk meg (26. ábra).



26. ábra

Fenilacetilén hidrogénezése Pd-HT2 katalizátoron

Az utóbbi minta kisebb aktivitása a Pd részecskék nagyobb méretével értelmezhető. A Pd-HT2 fém tartalma ugyanis jellemzően 4 nm-es részecskékből áll (26. ábra), amelyek nagymértékben koordinált kristálylapokat tartalmaznak, ezért katalitikus aktivitásuk kisebb, mint az alacsony koordinációjú éleket, csúcsokat tartalmazó Pd krisztallitoké [35]. A Pd-HT minták aktivitásának különbsége összhangban áll korábbi irodalmi adatokkal, amelyek szerint az alkinszármazékok hidrogénezése szerkezetérzékeny reakció [35,66,143]. A 28. ábrán látható, hogy az S:Pd arány csökkentése a fenilacetilén konverzióját jelentősen megnövelte, miközben a sztírol képződésének 100%-os szelektivitása nem változott. A reakció konverziója mindkét katalizátor esetében telítési görbével ábrázolható, tehát a Pd-HT minták a hagyományos hordozós katalizátoroktól eltérően viselkedtek [63,64]. A kezdeti sebesség csökkenése arra utal, hogy a HT lamellák külső felületén található Pd részecskéken kívül a reakciómolekulák számára nehezebben megközelíthető, rétegek közötti Pd krisztallitok is résztvettek a katalitikus reakcióban.

A Pd részecskék képződését követően az organofil hidrotalcit rétegtávolsága 1.74 nm-ről 1.97 nm-re nőtt, ezért 2 nm-nél kisebb részecskék épülhetnek be az agyaglamellák közé. Ilyen méretű részecskék a Pd-HT1 mintában lényegesen nagyobb mennyiségben fordultak elő (24. ábra), amelyek rétegek közötti fém tartalma ezért a Pd-HT2 mintáét várhatóan meghaladta. A Pd-HT1 jelentős katalitikus aktivitása azonban arra utal, hogy rétegek közötti aktív centrumai hozzáférhetőek voltak a reakciómolekulák számára. A Pd-HT minták a hidrophil agyagásványba beépített Pd nanorészecskékhez képest lényegesen szelektívebb katalizátoroknak bizonyultak [21].

A hidrophil agyagásványok szerves oldószerekben nehezen, vagy egyáltalán nem diszpergálhatók, ezért szerves közegben végzett folyadékfázisú reakciókban az organofil Pd-HT minták előnyösebben alkalmazhatók. Másrészt a hordozó duzzadásképesége miatt az organofil anyagok katalitikus tulajdonságait az oldószer jelentősen befolyásolhatja, különösen rétegek közötti aktív centrumok előfordulása esetén. A fentiek miatt a nagyobb aktivitást mutató Pd-HT1 katalitikus tulajdonságait különböző oldószerekben tanulmányoztuk. Az eredményeket a 17. táblázatban foglaltuk össze. Toluol, THF és etanol felhasználása esetén a minta katalitikus aktivitása jelentős különbséget nem mutatott, hexán alkalmazása azonban a kezdeti sebesség és a konverzió értékében egyaránt lényeges csökkenést eredményezett. Felmerült a kérdés, hogy az aktivitás csökkenése összefügg-e a hidrogén oldékonyságával. A 17. táblázat adatai szerint a hidrogén oldékonysága a legmagasabbnak hexánban, a legalacsonyabbnak etanolban bizonyult [42,51-53]. Az oldékonyság értéke és a Pd-HT1 minta katalitikus aktivitása között tehát egyértelmű összefüggés nem állapítható meg. Ciklohexán

Az oldószer hatása fenilacetilén Pd-HT1 katalizátoron végbemenő hidrogénezési reakciójára

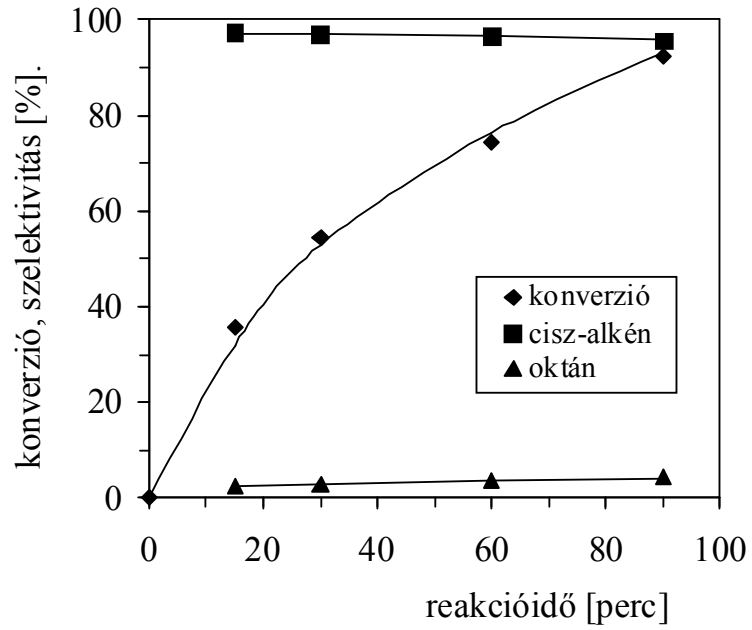
Oldószer	R ^a [cm ³ H ₂ /perc·g Pd]	TOF [s ⁻¹]	Konverzió ^b [%]	S _{sztírol} ^b [%]	δ ^c	d _L ^d [nm]
Toluol	8264	1.62	79.2	100	3.4	3.48
THF	7817	1.53	68.9	100	3.5	3.62
Etanol	7623	1.49	70.2	100	2.9	3.12
Hexán	5612	1.10	56.7	100	4.7	2.80

^a m = 10⁻³ g, T = 298 K, p = 10⁵ Pa, S:Pd = 2500^c H₂ oldékonysága [10³ mol dm⁻³], [42]^b reakcióidő: 55 perc^d bázislaptávolság

folyadékfázisú hidrogénezési reakciójára korábban azt tapasztalták, hogy a hordozós Pt és Rh katalizátorok aktivitása jelentősen függött a hidrogén oldékonyságától. Ezzel szemben Pd katalizátorok esetében az oldószer egyértelmű hatását nem sikerült kimutatni [146]. A hidrogén oldékonyságán alapuló oldószerhatás Pd katalizátorok esetében tapasztalt hiánya feltehetően összefügg a reakciórendszerben található gázfázisú, folyadékfázisú és adszorbeált hidrogén egyensúlyával [42,147]. A folyadékfázisú reakció körülményei között ugyanis a hidrogén felületi borítottságát függetlennek tekintik a folyadékfázisú hidrogén koncentrációjától [42].

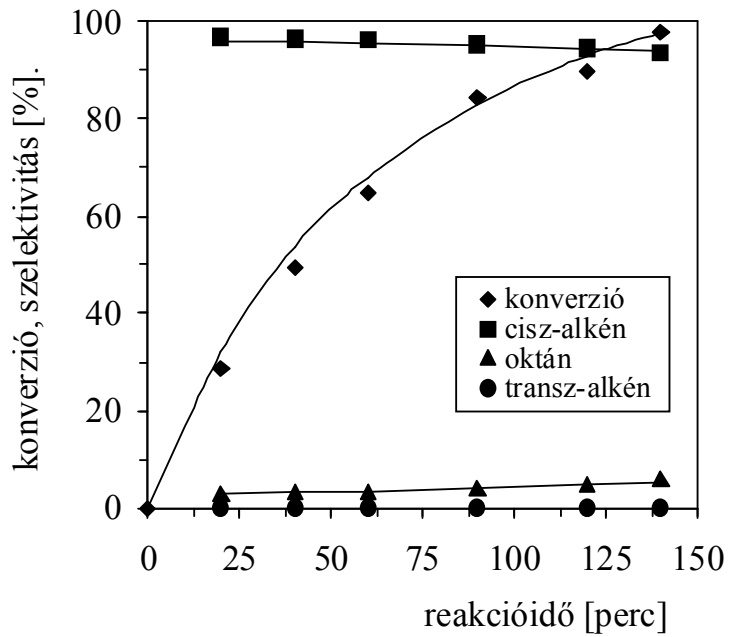
Másrészt a 17. táblázatban szereplő bázislaptávolságok értéke arra utal, hogy a hordozó duzzadását az oldószer jelentősen befolyásolta. Hexánban duzzadás gyakorlatilag nem ment végbe, ezzel szemben a hordozó nagymértékben megduzzadt toluolban és THF-ben, etanolban pedig valamivel kevésbé. A Pd-HT1 katalitikus aktivitása tehát összefügg a hordozó duzzadó-, és dezaggregálódó képességével, mivel a duzzadás mértéke a rétegek közötti fémtartalom hozzáférhetőségét jelentősen megváltoztatja. A Pd-HT1 katalitikus aktivitása toluolban, THF-ben és etanolban hasonlóan bizonyult, amely arra utal, hogy az etanolban meghatározott bázislaptávolság (3.12 nm) elegendő ahhoz, hogy a reaktánsmolekulák hozzáférjenek a katalitikusan aktív rétegek közötti Pd részecskékhez. A bázislaptávolság további növelése a TOF értékét alapvetően nem befolyásolta. Hexánban a katalizátor aggregált szerkezete miatt rétegek közötti fémtartalma a reaktáns számára korlátozott mértékben volt hozzáférhető. Ezzel értelmezhető a katalitikus aktivitás csökkenése, amely feltehetően transzportfolyamatok hatásával hozható összefüggésbe [42,43].

dc_13_10⁵⁹



27. ábra

Okt-4-in hidrogénezése Pd-HT1 katalizátoron

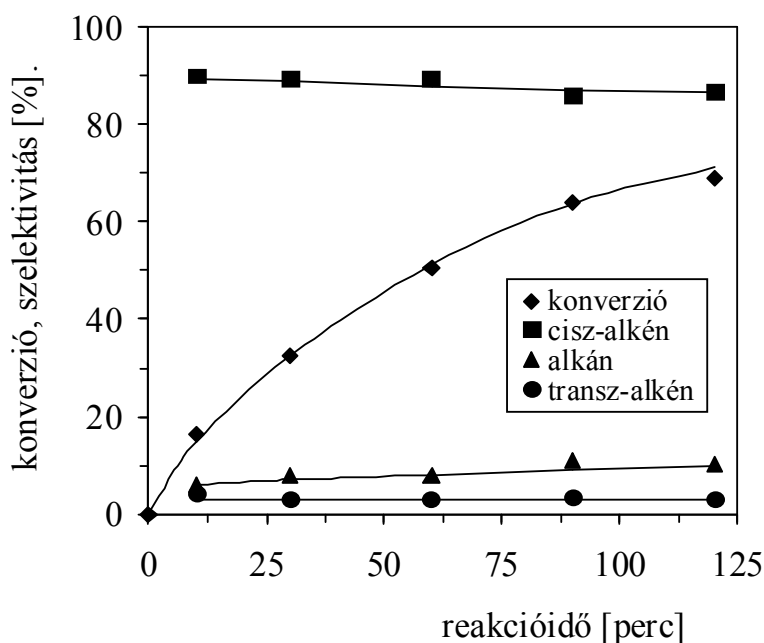


28. ábra

Okt-4-in hidrogénezése Pd-HT2 katalizátoron

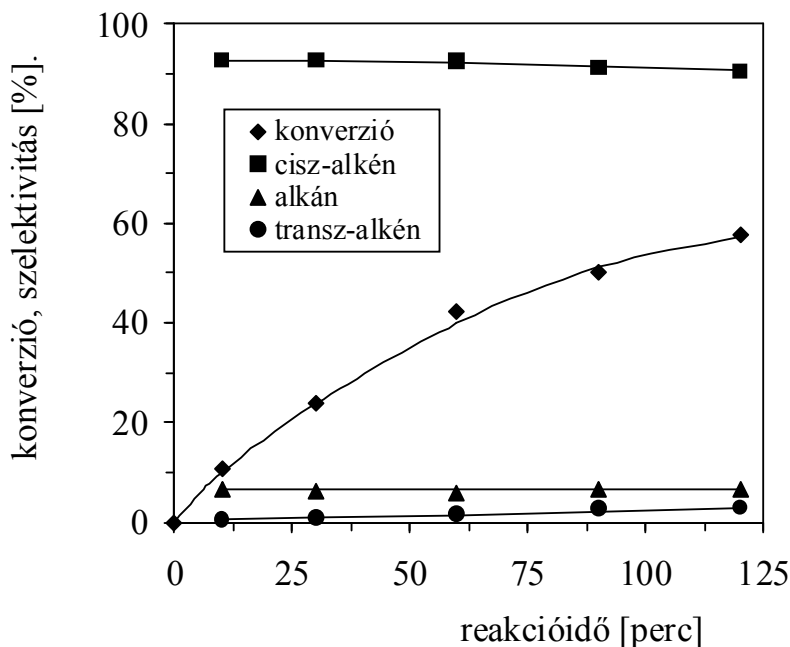
Az okt-4-in hidrogénezési reakciójában főtermékként a *cisz*-4-oktén sztereoizomer keletkezett. A Pd-HT1 mintán (27. ábra) 90 perc reakcióidő után 93% konverziót határoztunk meg, miközben a főtermék képződésének kezdeti szelektivitása (97.5%) jelentősen nem változott. A túlhidrogénezett termék a reaktáns és a *cisz*-alkén egyidejű hidrogénezésével keletkezett. *Transz*-alkén képződését azonban - a korábbi adatoktól eltérően [34,35,63,148] - nem tapasztaltuk. Hasonló megállapítást tettünk a Pd-HT2 mintára, amelynek katalitikus viselkedését alacsonyabb reaktáns: Pd arány (S: Pd = 700) esetén tanulmányoztuk (28. ábra). A reakció előrehaladása során a főtermék képződésének kezdeti sztereoszelektivitása (97%) csak kismértékben csökkent, melléktermékként oktán és rendkívül kis mennyiségben (0.3%) *transz*-4-oktén keletkezett. A túlhidrogénezett termék képződésének aránya mindkét katalizátor esetében igen alacsony volt, amely arra utal, hogy a reaktáns az aktív centrumokról a képződő *cisz*-alkénmolekulákat leszorította, további adszorpciójukat pedig megakadályozta [38].

Korábbi eredményeink szerint a Pd-montmorillonit katalizátorok aromás alkinek sztereoszelektív hidrogénezési reakcióiban hatékony katalizátoroknak bizonyultak. Ezért a Pd-HT minták katalitikus viselkedését 1-fenilpent-1-in átalakulásában is megvizsgáltuk (29., 30. ábra).



29. ábra

1-Fenilpent-1-in hidrogénezése Pd-HT1 katalizátoron



30. ábra

1-Fenilpent-1-in hidrogénezése Pd-HT2 katalizátoron

A reakció előrehaladása során mindkét katalizátor esetében a reakciósebesség jelentős csökkenését tapasztaltuk, amely az aktív helyek számának csökkenésére utal. A *cisz*-alkén képződésének kezdeti sztereoszelektivitása a Pd-HT2 esetében kevésbé változott, mivel a Pd-HT1 mintán nagyobb mértékű túlhidrogénezés és *transz*-alkén képződés ment végbe. A 31. ábra szerint Pd-HT1 katalizátoron a *transz*-alkén képződésének sztereoszelektivitása a reakcióidővel nem változott, amely arra utal, hogy a *transz* sztereoizomer a reakció kezdeti terméke volt [34,48,149]. A magasabb fémtartalmú Pd-HT2 esetében azonban a *transz* sztereoizomer alapvetően a *cisz*-alkén izomerizációjával keletkezett [149,150].

Az organofil Pd-HT katalizátorokon tanulmányozott szelektív hidrogénezési reakciókra vonatkozó összehasonlító adatok a 18. táblázatban találhatóak. Látható, hogy a Pd-HT1 katalitikus aktivitása a Pd-HT2 mintáénál minden reakcióban lényegesen magasabb volt. Az azonos konverzióhoz tartozó szelektivitások értéke viszont jelentősen nem különbözött, ezért a belső alkinek reakcióira meghatározott Y értékek is hasonlóan bizonyultak. Ebből következik, hogy – egyes irodalmi adatokkal ellentétben [35,63,143] – a Pd diszperzítésének növelése a Pd-HT szelektivitását nem csökkentette [62,143], aktivitását viszont jelentős mértékben megnövelte. A fenti reakciókban a kisebb fémtartalmú Pd-HT1 hatékonyabb

Alkinek hidrogénezése Pd-HT katalizátorokon

Katalizátor	Reaktáns	R [cm ³ H ₂ /perc·g Pd]	TOF [s ⁻¹]	S ^c [%]	Y ^d
Pd-HT1 ^a	Fenilacetilén	8264	1.62	100	---
Pd-HT2 ^b	Fenilacetilén	4722	1.37	100	---
Pd-HT1 ^a	Okt-4-in	10559	2.07	96.8	1
Pd-HT2 ^b	Okt-4-in	5791	1.68	96.6	0.997
Pd-HT1 ^a	1-Fenilpent-1-in	2296	0.45	89.2	0.969
Pd-HT2 ^b	1-Fenilpent-1-in	1241	0.36	91.3	0.971

^a m = 10 mg, T = 298 K, p = 10⁵ Pa, S:Pd = 2500

^b m = 10 mg, T = 298 K, p = 10⁵ Pa, S:Pd = 700

^c a főtermék szelektivitása (alkén vagy *cisz*-alkén) 50% konverzió esetén

^d Y = S_{cisz}/S_(cisz+transz), az 50% konverzióhoz tartozó szelektivitások alapján

katalizátornak bizonyult. A 18. táblázat adataiból az is látható, hogy a Pd-HT minták katalitikus hatékonyságát a reaktánsmolekulák mérete is befolyásolta. Az általánosan elfogadott nézet szerint a terminális alkinek a belső alkineknél gyorsabban hidrogénezhetők [36,151], esetünkben azonban a fenil-acetilén átalakulásához képest az okt-4-in hidrogénezésének kezdeti sebessége mindkét katalizátoron magasabb volt. Ennek ellenére a TOF értékekben jelentős eltérést nem tapasztaltunk. Az aromás gyűrűt és belső alkinfunkciót tartalmazó 1-fenilpent-1-in hidrogénezésében mindkét Pd-HT a fentieknél kisebb aktivitást mutatott, amely arra utal, hogy az aktív centrumok nehezebben megközelíthetők a reaktánsmolekulák számára. Az utóbbiak mérete azonban nem zárja ki az interlamelláris térben található fématomok részvételét a fenti reakciókban, tekintettel arra, hogy pl. a fenilacetilén kritikus dimenziója 0.3 nm [152], amely lényegesen kisebb, mint a Pd-HT1 toluolban végbemenő duzzadásának mértéke (0.75 nm). A reakciósebességnek a reaktáns méretével történő változása tehát nem annyira a rétegek közti fémtartalommal, mint inkább a reaktánsra vonatkozó belső transzportfolyamatokkal hozható összefüggésbe [2]. A HT hordozó organofil jellege ugyanis elvben mindhárom reaktáns számára lehetővé teszi a rétegek közti fémtartalom hozzáférhetőségét, hexán alkalmazásának kivételével, amelyben a duzzadás mértéke (0.07 nm) elhanyagolhatónak bizonyult.

A fenti hidrogénezési reakciókat hordozós Pd katalizátorokon is megvizsgáltuk, az eredményeket a 19. táblázatban foglaltuk össze. A Pd/C katalizátorra meghatározott TOF értékeket lényegesen magasabbnak találtuk, mint Pd/Al₂O₃ esetében. Ez részben a szénhordozó organofil jellegének tulajdonítható, amely elősegíti a katalizátor toluolban történő diszpergálását. Fenilacetilén átalakulásában a hordozós Pd katalizátorok aktivitása a Pd-HT mintákéhoz hasonlóan bizonyult, okt-4-in reakciójában viszont a legmagasabb aktivitást a Pd/C katalizátorra tapasztaltuk. Belső alkinek hordozós katalizátorokon végbemenő átalakulásaiban a *cisz*-alkén képződésének sztereoselektivitását minden reaktánsra alacsonyabbnak találtuk, mint a Pd-HT minták esetében. A hordozós minták aktivitása 1-fenilpent-1-in reakciójában a HT alapú katalizátorokét jelentősen meghaladta, tehát az utóbbiak aktív centrumai kevésbé hozzáférhetők a reaktánsmolekulák számára. A fentiek alapján alkinek hidrogénezési reakcióiban a hordozós Pd minták aktívabb, az organofil Pd-HT minták viszont sztereoselektívebb katalizátoroknak bizonyultak.

19. táblázat

Alkinek hidrogénezése hordozós Pd katalizátorokon

Katalizátor ^a	Reaktáns	R [cm ³ H ₂ /perc·g Pd]	TOF [s ⁻¹]	S ^b [%]	Y ^c
Pd/Al ₂ O ₃	Fenilacetilén	5486	0.85	100	---
Pd/C	Fenilacetilén	5258	2.24	100	---
Pd/Al ₂ O ₃	Okt-4-in	11172	1.72	91.3	0.985
Pd/C	Okt-4-in	9996	4.26	90.7	0.983
Pd/Al ₂ O ₃	1-Fenilpent-1-in	7272	1.12	83.2	0.958
Pd/C	1-Fenilpent-1-in	10257	4.37	80.5	0.957

^a m = 10 mg, T = 298 K, p = 10⁵ Pa, S:Pd = 250

^b a főtermék szelektivitása (alkén vagy *cisz*-alkén) 50% konverzió esetén

^c Y = S_{cisz}/S_(cisz+transz), az 50% konverzióhoz tartozó szelektivitások alapján

A Pd-HT minták katalitikus aktivitása 1-fenilpent-1-in átalakulásában a korábban vizsgált organofil Pd-montmorillonitokénál alacsonyabb volt. Az aktivitások különbsége a felületi Pd részecskék méreteloszlásának és az agyagásvány hordozók dezaggregációjának eltéréseire vezethető vissza. További különbséget jelent a tenziddel módosított agyaglamellák között elhelyezkedő alkiláncok sűrűsége, amely HT esetében nagyobb, mint az organofil

montmorillonit esetében. Az alkilancok jelentős mennyisége pedig korlátozhatja a Pd-HT minták rétegeközi terének hozzáférhetőségét [153]. A belső alkinek hidrogénezési reakcióiban meghatározott *cisz* sztereoselektivitások rendkívül magas értéke, valamint a túlhidrogénezés elhanyagolható mértéke korábbi megállapításainkkal összhangban arra utal, hogy Pd tömbfázisában képződő β -hidrid nem befolyásolta a reakciót [58,63,154].

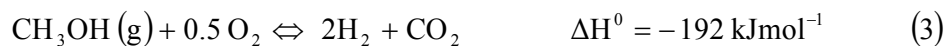
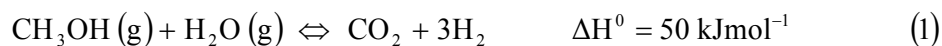
Az új típusú katalizátorok kifejlesztésének egyik legfontosabb célja annak megvalósítása, hogy a katalitikus reakció főterméke 100% szelektivitással képződjön [155,156]. Ebben az értelemben a szabályozott méretű Pd részecskéket tartalmazó agyagásvány alapú minták különösen hatékony katalizátoroknak tekinthetők, amelyek szerves vegyületek további átalakulásaiban várhatóan kedvezően alkalmazhatók.

2. HIDROTALCITOK ALKALMAZÁSA MÓDOSÍTÓKÉNT

2.1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Az utóbbi években fokozott érdeklődés kísérte a belső égésű motorok által kibocsátott égéstermékek mennyiségének csökkentésére irányuló módszereket, amelyek közül a membrán alapú fűtőcellák kifejlesztése különösen jelentősnek bizonyult [157-160]. A fűtőcellában a hidrogén égése energiát szabadít fel, miközben melléktermékként víz képződik [157,159]. A hidrogén hagyományos módon történő előállítása azonban nagymértékben energiaigényes folyamat, tárolása pedig illékony és gyúlékony jellege miatt veszélyes [157,159]. A fentiek miatt került előtérbe a hidrogén folyékony üzemanyagokból, reformálási reakciókban történő fejlesztése. A legígéretesebb hidrogénforrásnak a metanol tekinthető, amely egyszerűen előállítható, alacsony forráspontú vegyület [157,161]. További előnye, hogy szén-szén kötést nem tartalmaz, ezért katalitikus reakcióiban az aktív fémfelület kokszképződés révén kevésbé szennyeződik, mint a több szénatomot tartalmazó reaktánsok esetében [157, 160,162].

A hidrogén metanolból történő előállítása a kiindulási vegyület gőzfázisú reformálása, bomlása, vagy részleges oxidációja révén valósítható meg (1-3. egyenlet) [157]. További lehetőséget jelent a metanol oxidatív reformálása, amely a két utóbbi reakció kombinációja [162]. A metanol bomlása nagymértékben endoterm folyamat, amely jelentős mennyiségű szén-monoxid képződését eredményezi, ezért fűtőcellákban kevésbé alkalmazható [157]. A reformálási reakció szintén endoterm, viszont lényegesen nagyobb mennyiségű hidrogént szolgáltat [157,159]. A metanol részleges oxidációja exoterm reakció, hátránya azonban, hogy a reaktor egyes részeinek túlmelegedését idézheti elő, amely csökkentheti a katalizátor hatékonyságát. Ezenkívül az oxidáció során képződő hidrogén mennyisége is alacsonyabb, mint a reformálási reakció esetében [157,163].



A fentiek értelmében a legkedvezőbb megoldásnak a gőzfázisú reformálás alkalmazása tekinthető [157]. A reakcióban melléktermékként képződő kis mennyiségű szén-monoxid katalitikus reakció segítségével eltávolítható. Erre a célra szelektív oxidációt, vagy

vízgázreakciót alkalmaznak [162,164]. Ezek az átalakulások azonban egy további reaktor beiktatását teszik szükségessé, amely csökkenti a fűtőcella teljesítményét [163]. Ezért az utóbbi években számos próbálkozás történt olyan katalizátorok előállítására, amelyek a reformálási reakcióban a metanolt magas konverzióval képesek átalakítani, és nagy mennyiségű hidrogént szolgáltatnak, miközben a melléktermékként keletkező szén-monoxid szelektivitása a lehető legalacsonyabb marad [158,165].

A metanol gőzfázisú reformálási reakciója a legkedvezőbb réztartalmú katalizátorokon ment végbe, amelyek viszonylag alacsony hőmérsékleten is kiemelkedő aktivitást és szelektivitást mutattak [157,166]. Ennek megfelelően széles körben elterjedt a kereskedelmi forgalomban hozzáférhető Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ katalizátorok felhasználása [162,165,167-169]. A hordozós rézkatalizátorok aktivitása általában elemi réz jelenlétével hozható összefüggésbe [170], néhány esetben azonban Cu₂O jelenlétét is kimutatták a működő katalizátorok felületén [171].

Az irodalomban számos tanulmány foglalkozik hidrotalcit alapú katalizátorok vagy prekursorok felhasználásával a metanol reformálási reakcióiban. Erre a célra főként NiAl, CoAl és CuAl hidrotalcitokat, valamint HT prekursorokból előállított CuZnAl rendszereket alkalmaztak [158,171-173]. A fentiek ismeretében megvizsgáltuk a MgAl hidrotalcitokkal történő módosítás hatását egy kereskedelmi forgalomban hozzáférhető Cu/ZnO/Al₂O₃ katalizátorra, amely hatékonyan bizonyult a metanol gőzfázisú reformálási reakciójában [167]. Tanulmányoztuk a HT fázis rétegek közti anionjainak hatását a katalizátor termikus stabilitására és a szén-monoxid képződésére nézve. A hidrotalcittal módosított minták katalitikus tulajdonságait az eredeti mintáéval és egy bór-nitriddel (BN) hígított mintáéval hasonlítottuk össze.

2.2. KÍSÉRLETI RÉSZ

2.2.1. A módosított katalizátorok előállítása

A Cu/ZnO/Al₂O₃ (CZA) katalizátor 50% réztartalmú Süd Chemie termék volt. A módosítás céljára alkalmazott MgAl hidrotalcit-nitrát (HTNO₃) és MgAl hidrotalcit-klorid (HTCl) szintézisét irodalmi adatok alapján végeztük [174,175]. Az anyagok röntgendiffrakciós vizsgálata igazolta a kristályos HT fázisok képződését [176], amelyek bázislaptávolsága 0.78-0.79 nm volt. A módosított katalizátorok előállítása céljából 2 g elporított hidrotalcitot 0.500 g CZA katalizátorral kevertünk össze, majd a keverékből 20 MPa nyomáson pasztillát préseltünk. Ezt összetörtük, és különböző szitafrakciókat készítettünk. Katalitikus vizsgálatok céljára a 20-25 mesh szemcseméretű szitafrakciót alkalmaztuk. A HTNO₃ és HTCl felhasználásával kapott módosított katalizátorokat a továbbiakban CZA-HTN and CZA-HTCl formában jelöljük. Összehasonlító mérések céljára azonos szemcseméretű CZA szitafrakciót, valamint bór-nitriddel hígított katalizátort (CZA-BN) [167] alkalmaztunk.

2.2.2. A katalizátorok műszeres jellemzése

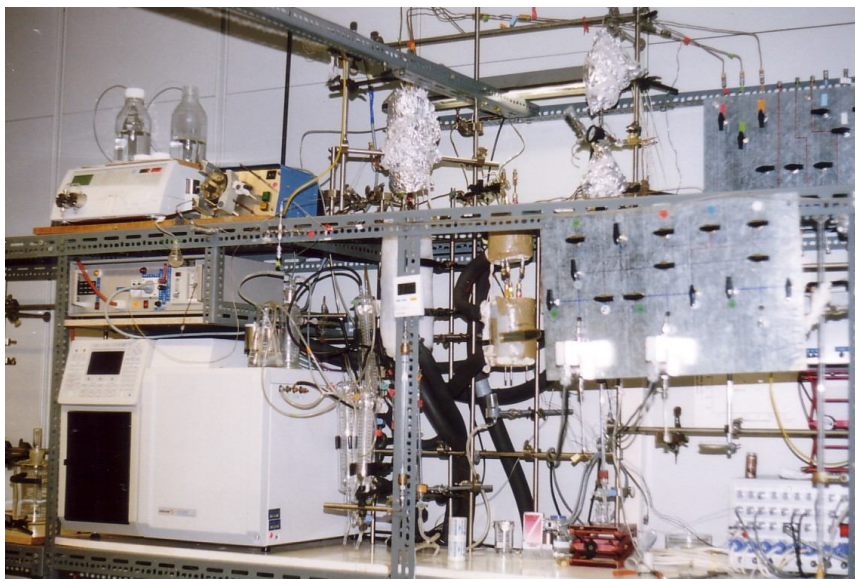
A minták fajlagos felületét N₂ szorpcióval, Vacprep 061 kigázosítóval felszerelt Micromeritics 2375 BET készülékkel, 77 K-en határoztuk meg. Az anyagok előkezelését 13 Pa nyomáson, 393 K-en, 12 óráig végeztük. A fajlagos felületek értékét a BET egyenletből számítottuk, az átlagos pórusméretet az adszorpció izotermák deszorpció ágából, a BJH módszer alapján határoztuk meg [177].

A röntgendiffrakciós méréseket az 1.2.2. fejezetben ismertetett módon, Philips PW 1820 diffraktométerrel végeztük, a bázislaptávolságok értékét a karakterisztikus d₀₀₃ reflexiókból számítottuk.

2.2.3. A katalitikus reakció kivitelezése

A metanol gőzfázisú reformálási reakcióját atmoszférikus nyomáson (10⁵ Pa), rögzített ágyas, háromcsatornás áramlásos csőreaktorban tanulmányoztuk, amelyben azonos kísérleti körülmények között három katalizátor egyidejű vizsgálatát végeztük el. A kísérleti berendezés a 31. ábrán látható. A katalizátor bemérése után a hőátadás elősegítése érdekében a reaktort

Pyrex gyöngyökkel töltöttük meg. A reaktorokat alumínium fűtőblokkba helyeztük, amelynek hőmérsékletét termoelemmel szabályoztuk. A méréseket 523 K hőmérsékleten, csatornánként $0.07 \text{ cm}^3\text{perc}^{-1}$ áramlási sebesség alkalmazásával végeztük. A katalitikus reakcióban vizsgált CZA-HT minták tömege 0.4806 g volt, amely 0.060 g réztartalomnak felelt meg. A reaktánsokat (HPLC tisztaságú metanol és desztillált víz) felhasználás előtt 20 kPa nyomáson kigázósítottuk. A $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}=1$ összetételű reaktánskeletet Dionex HPLC P580 pumpa segítségével vezettük a reaktorba. A katalizátor előkezelését *in situ*, $0.07 \text{ cm}^3\text{perc}^{-1}$ áramlási sebességű $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}=1$ áramban, 523 K hőmérsékleten, 16 óráig végeztük [167,178].



31. ábra

A katalitikus reakció kísérleti berendezése

Az elreagálatlan folyékony halmazállapotú komponensek eltávolítása érdekében a termékelegyet két hűtőrendszeren vezettük keresztül, amelyek hőmérséklete 268 K, ill. 253 K volt. A folyadékfázis összetételét 50m x 0.53 mm CP-Wax kolonnával felszerelt Intersmat kromatográfival, 363 K-en határoztuk meg. A gáz halmazállapotú termékelegyet összetételének meghatározását 25 m x 0.53 mm CarboPLOT P7 kolonna felhasználásával, 304 K-en, Varian 3800 gázkromatográfival végeztük. Vivőgázként nagy tisztaságú héliumot használtunk. A termékelegyet összetételének pontos meghatározása céljából Messer Griesheim gyártmányú kalibrációs gázelegyet alkalmaztunk (0.5% CO , 4.5% N_2 , 25% CO_2 és 70% H_2).

2.3. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

Az eredeti hidrotalcitok és a módosított minták N₂ szorpciós vizsgálatokkal meghatározott adatai a 20. táblázatban találhatóak.

20. táblázat

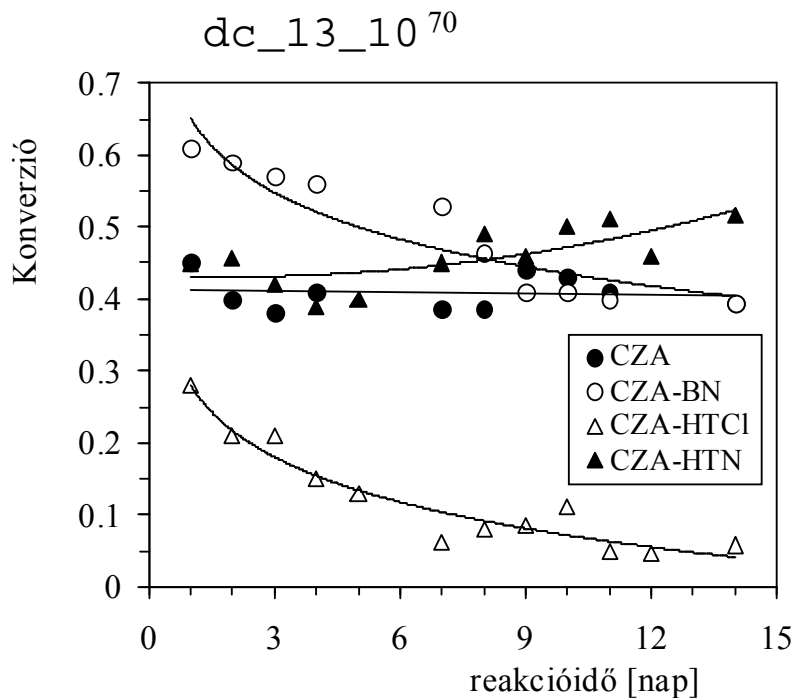
Az eredeti hidrotalcitok és a CZA-HT minták jellemző adatai

Minta	A _{SBET} [m ² g ⁻¹]	d _p [nm] ^a	V _p [cm ³ g ⁻¹] ^b
CZA-HTN	14.8	10.2	0.034
CZA-HTCl	28.3	7.5	0.068
HTNO ₃	15.9	15.9	0.080
HTCl	62	20.5	0.34

^a átlagos pórusátmérő

^b kumulatív pórustérfogat

Az eredeti HTNO₃-hoz képest a CZA-HTN minta pórusátmérője és pórustérfogata lényegesen alacsonyabbnak bizonyult, ezenkívül a CZA-HTCl fajlagos felülete jelentősen lecsökkent. A módosított minták előállításánál alkalmazott nagy nyomás (20 MPa) tehát az eredeti hidrotalcitokéhoz képest tömörebb szerkezet kialakulását eredményezte. A 32. ábra a metanol konverzióját mutatja be a reakcióidő függvényében. Az eredeti CZA mintára meghatározott konverzió a reakcióidővel lényegesen nem változott, amely nagymértékű stabilitásra utal. A BN-del történő hígítás jelentősen megnövelte a katalizátor kezdeti aktivitását, termikus stabilitását azonban csökkentette. A HT módosítók hatása ettől eltérőnek bizonyult. A CZA-HTCl kezdeti aktivitása a többi mintánál lényegesen kisebb volt, a konverzió értéke pedig a reakcióidővel folyamatosan csökkent, amely alacsony termikus stabilitásra utal. A CZA-HTN minta azonban lényegesen aktívabb és stabilabb katalizátornak bizonyult, amely hét nap reakcióidő után az összes katalizátor közül a legmagasabb aktivitással rendelkezett. A fentiekből következik, hogy a CZA-HT minták katalitikus tulajdonságait a HT fázis rétegek közötti anionja alapvetően meghatározta.



32. ábra

Metanol gőzfázisú reformálási reakciója CZA-HT, CZA and CZA-BN katalizátorokon

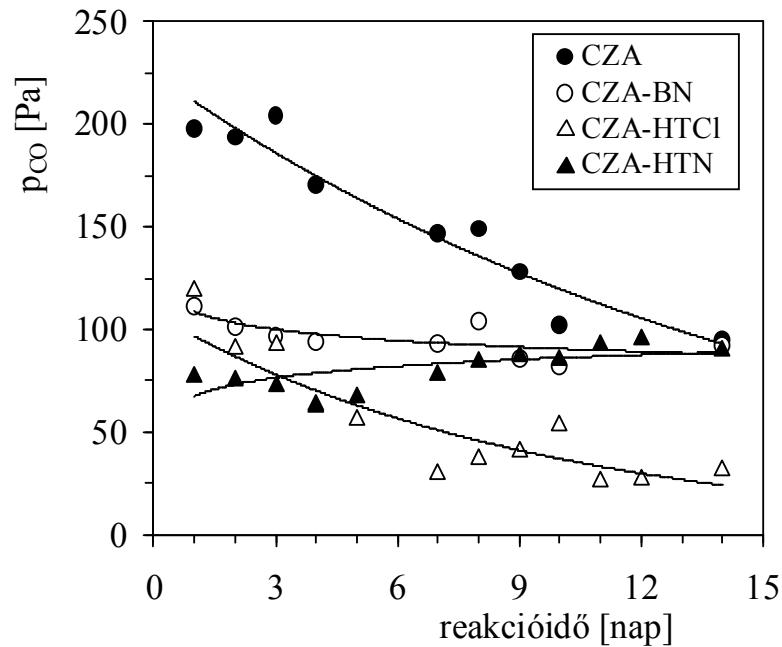
A metanol gőzfázisú reformálási reakciójában a szén-monoxid parciális nyomása a 4. egyenlet alapján számítható, amelyben n_{CO} a szén-monoxid mólszáma, n_t a reakció termékelegyének teljes mólszáma, és p_t a teljes nyomás (101325 Pa).

$$p_{CO} = \frac{n_{CO}}{n_t} p_t \quad (4)$$

Az 1. egyenlet alapján látható, hogy X konverzió esetén a teljes mólszám $n_t = 2 + 2X$. A szén-monoxid képződése az 5. egyenlettel leírt fordított vízgázreakció révén megy végbe [162,165]. Ennek figyelembevételével n_{CO} Raoult törvényéből a 6. egyenlettel fejezhető ki, ahol φ_{CO} és φ_{CO_2} a szén-monoxid és a szén-dioxid térfogattörtje, amelyeket a megfelelő kromatográfias csúcsok alatti területből kalibrációs adatok segítségével határoztunk meg [179].



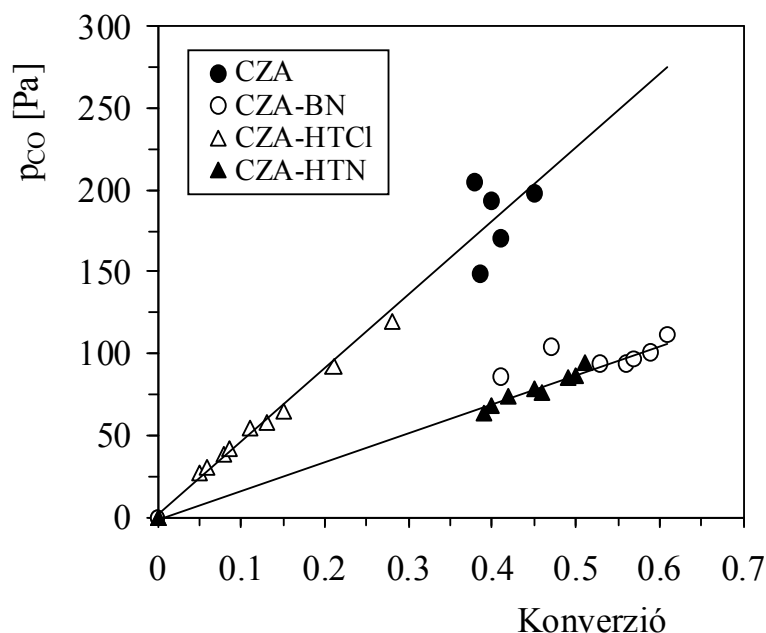
$$n_{CO} = \frac{\varphi_{CO}}{\varphi_{CO} + \varphi_{CO_2}} X \quad (6)$$



33. ábra

A szén-monoxid parciális nyomása a reakcióidő függvényében metanol gőzfázisú reformálási reakciójában, CZA-HT, CZA and CZA-BN katalizátorokon

A metanol gőzfázisú reformálási reakciójában képződő szén-monoxid parciális nyomásának a reakcióidő függvényében történő változását a 33. ábra mutatja be. A reakció kezdetén az eredeti CZA esetében tapasztaltuk a legnagyobb CO mennyiséget, amely a reakcióidő növelésével fokozatosan csökkent. A módosított mintákra ennél lényegesen alacsonyabb CO mennyiségeket határoztunk meg, a CO képződésének reakcióidő-függése azonban különbözőnek bizonyult. CZA-BN esetében a CO parciális nyomása jelentősen nem változott (93-112 Pa), CZA-HTCl alkalmazása esetén viszont a CO mennyiségének jelentős csökkenését tapasztaltuk. Az öt nap reakcióidő után képződött CO parciális nyomása egyértelműen a CZA-HTCl minta esetében volt a legalacsonyabb, amely a minta mérsékelt aktivitásának is tulajdonítható. CZA-HTN esetében viszont hét nap reakcióidő után a kezdeti CO parciális nyomások (64-78 Pa) kismértékű növekedését figyeltük meg. Ennek ellenére a 14 nap után meghatározott CO mennyisége (91 Pa) az eredeti CZA (96 Pa), valamint a CZA-BN mintákra kapott értékeknél (93 Pa) alacsonyabbnak bizonyult. A CO parciális nyomások változásának tendenciája hasonló volt ahhoz, amelyet a konverziók esetében tapasztaltunk (32. ábra).

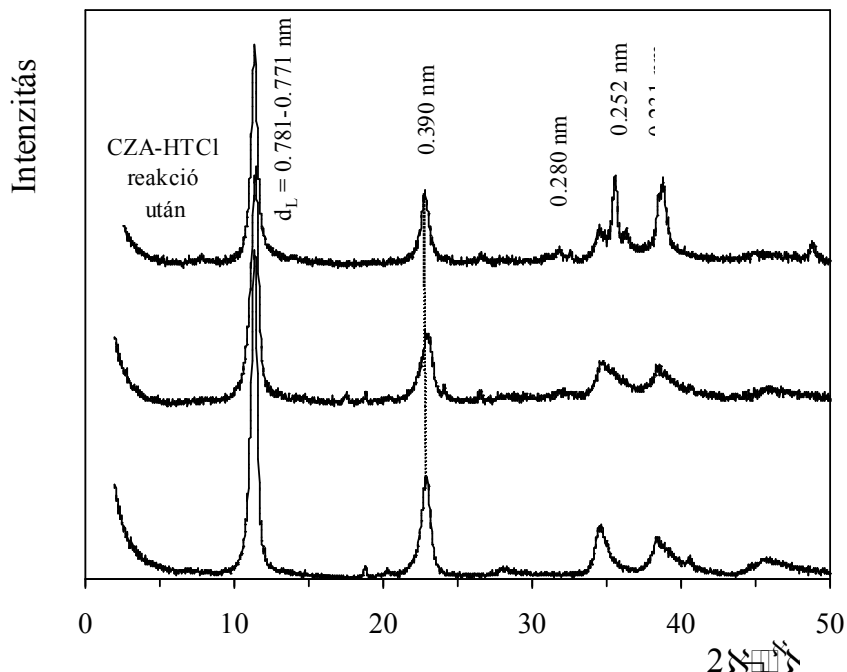


34. ábra

A szén-monoxid képződésének konverziófüggése metanol gőzfázisú reformálási reakciójában, CZA-HT, CZA and CZA-BN katalizátorokon

Az adatok pontosabb összehasonlítása érdekében a CO parciális nyomásokat a metanol konverziójának függvényében is ábrázoltuk (34. ábra). CZA és CZA-HTCl esetében a metanol konverziójának növelése nagymértékben elősegítette a CO melléktermék képződését. CZA-BN és CZA-HTN esetében viszont az azonos konverziókhoz tartozó CO parciális nyomások értéke lényegesen alacsonyabbnak bizonyult. Eszerint a CZA katalizátor BN-del, vagy HTNO₃-al történő módosítása a katalizátor teljesítményét kedvezően befolyásolta azáltal, hogy csökkentette a reformálási reakcióban képződő CO mennyiségét. A 0.4-0.5 konverziótartományban a legkisebb CO mennyiséget egyértelműen a CZA-HTN mintára határoztuk meg. A fentiekből következik, hogy a CZA minta HTNO₃-al történő módosítása megnövelte a katalizátor hatékonyságát, mivel az eredeti mintához képest magasabb metanol konverziót és alacsonyabb CO mennyiséget eredményezett.

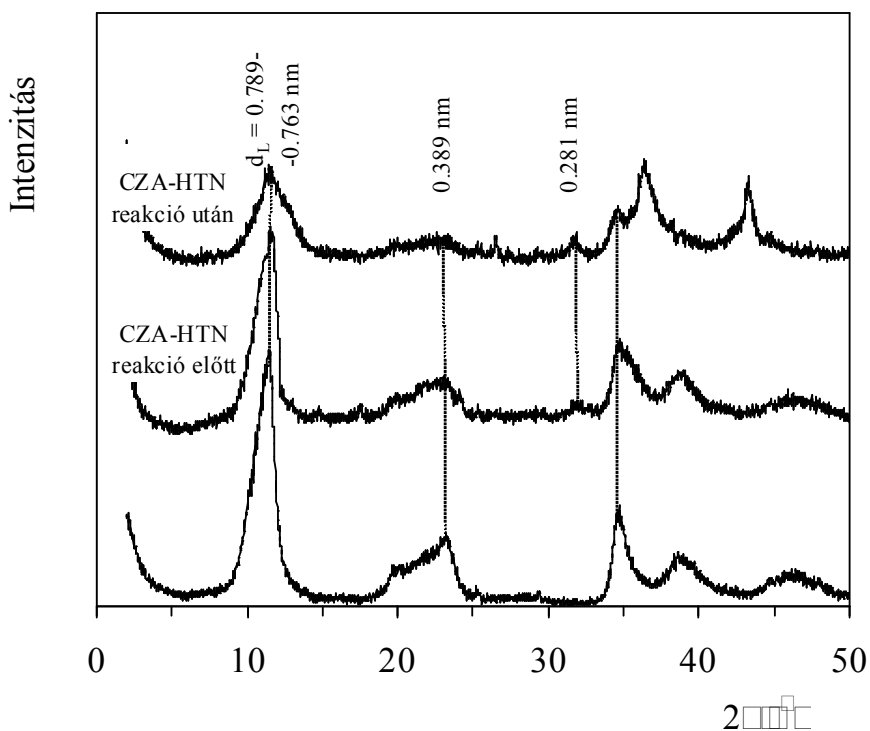
A 35. ábra az eredeti HTCl és a CZA-HTCl minta röntgendiffraktogramját mutatja be, amelyet a reformálási reakció előtt és után egyaránt meghatároztunk. A nagymértékben kristályos HTCl jellegzetes d₀₀₃ reflexiója alapján 0.781 nm bázislaptávolságot állapítottunk



35. ábra

A HTCl és a CZA-HTCl röntgendiffraktogramja

meg [180]. A HT szerkezetre jellemző diffrakciós csúcsok megjelenése a CZA-HTCl röntgendiffraktogramjában arra utal, hogy a CZA módosítása során a HT fázis szerkezete alapvetően nem változott. A reformálási reakciót követően vizsgált módosított katalizátor kristályos jellege kismértékben csökkent, amelyre a diffrakciós csúcsok alacsonyabb intenzitásából és a d_{003} csúcs helyzetének eltolódásából következtethetünk. A 36. ábrán a HTN, valamint a CZA-HTN mintára meghatározott röntgendiffraktogramokat ábrázoltuk. A HT szerkezetre jellemző csúcsok csökkent intenzitása és kiszélesedése alapján megállapítható, hogy az eredeti HTN szerkezeti rendezettsége a HTCl mintáénál kisebb volt. A CZA-HTN minta előállítása során, és a reakció körülményeinek hatására a HTN fázis kristályos jellege tovább csökkent. A tiszta HTN bázislaptávolsága (0.789 nm) a reformálási reakció után vizsgált CZA-HTN esetében 0.763 nm-re változott. A reakció körülményei között a HT fázis bomlása nem ment végbe, a CZA-HTN diffraktogramjában azonban a reakciót követően újabb reflexiók jelentek meg, amelyek a $Mg_3(OH)_4(NO_3)_2$ fázishoz rendelhetők [181]. A CZA-HTN jelentős katalitikus aktivitása részben ezen fázis előfordulásának, ill. a katalizátor aktív réztartalmával történő kölcsönhatásának tulajdonítható, míg a HT fázis szerkezeti rendezettsége feltehetően kevésbé meghatározó. CZA-HTN esetében a reformálási reakció



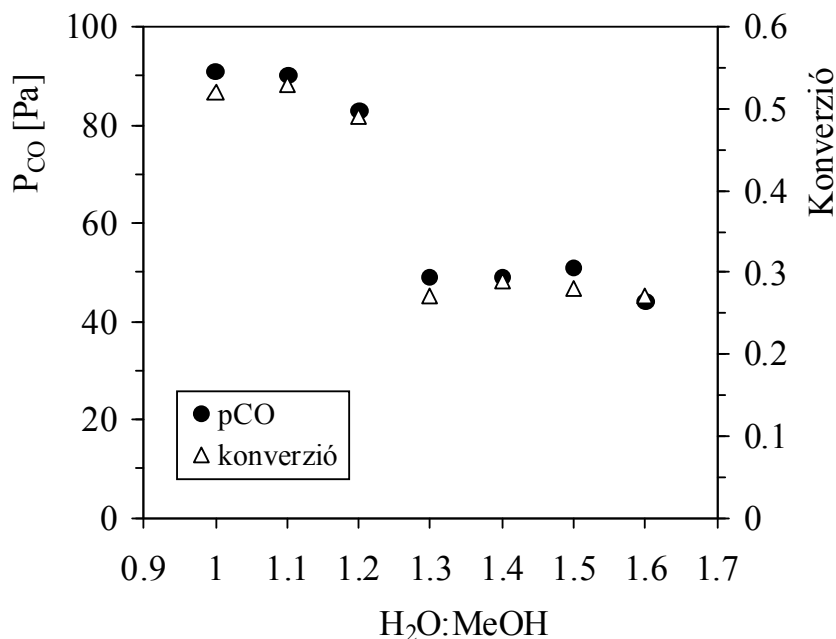
36. ábra

A HTN és a CZA-HTN röntgendiffraktogramja

körülményei között végbement a HT fázis részleges dezaggregálódása, amely szintén elősegíthette a metanol konverziójának növekedését. A fentiek alapján a CZA-HT katalizátorok szerkezete és katalitikus viselkedése alapvetően különbözött pl. a korábban vizsgált, együttlesapással előállított Cu/Al HT mintáétól [173], mivel a CZA-HT katalizátorok lényegesen magasabb metanol konverziókat eredményeztek, a Cu/Al HT minta HT fázisa pedig 423 K felett elbomlott. A CZA-HT minták fajlagos felülete, átlagos pórusmérete és pórustérfogata a katalitikus reakciót követően jelentősen nem változott.

Korábbi adatok szerint a reaktánskeletben levő vízgőzfelesleg kedvezően befolyásolta a reformálási reakció termékösszetételét azáltal, hogy elősegítette a vízgázreakció lejátszódását, amely csökkentette a képződő CO mennyiségét [163,182]. Ezért megvizsgáltuk a reaktánskelet összetételének hatását a CZA-HTN katalitikus teljesítményére, amely kísérleti körülményeink között a leghatékonyabb katalizátornak bizonyult. Az eredmények a 37. ábrán láthatók. A H₂O:MeOH arány 1-ről 1.2-re történő növelése a metanol konverzióját és a CO képződés mértékét alapvetően nem befolyásolta, a H₂O:MeOH=1.3 arány alkalmazása azonban a konverziót és a CO parciális nyomását egyaránt jelentősen csökkentette. A vízgőz

mennyiségének további növelése lényeges változást nem okozott. A CO koncentráció vízgőzfelesleg hatására tapasztalt csökkenése a hordozós rézkatalizátorokra vonatkozó



37. ábra

Metanol konverziója és CO képződése CZA-HTN katalizátoron a H₂O:MeOH arány függvényében

korábbi irodalmi adatokkal [163] összhangban áll. A fenti körülmények között a CZA-HTN katalitikus aktivitásának csökkenése a reaktánsanyag kisebb metanolkoncentrációjára vezethető vissza [183]. Ezenkívül a vízgőzfelesleg feltehetően a működő katalizátor szerkezeti átrendeződéséhez is hozzájárult.

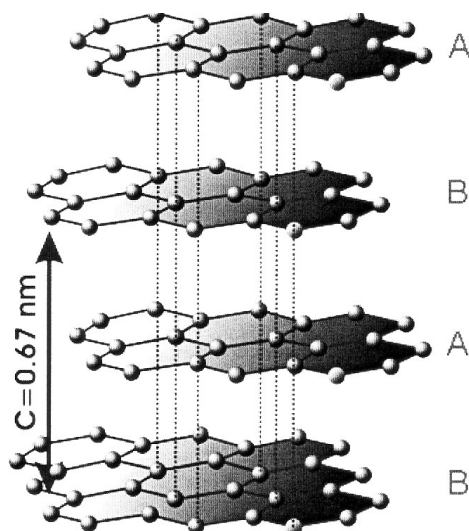
Összességében megállapítható, hogy a hidrotalcittal módosított CZA katalizátor tulajdonságait illetően meghatározó jelentőségű volt a HT fázis rétegeközi anionjának jellege. A HTNO₃-al módosított katalizátor a metanol gőzfázisú reformálási reakciójában az eredeti CZA mintánál aktívabb és szelektívebb katalizátornak bizonyult.

III. GRAFIT ALAPÚ KATALIZÁTOROK

1. GRAFIT-RÉTEGVEGYÜLETEK ALKALMAZÁSA KATALIZÁTORKÉNT

1.1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

A grafit félfémes jellegű anyag, amely a kondenzált policiklusos aromás szénhidrogének származékának tekinthető. A grafit rétegrácsos kristályszerkezete hexagonális elrendeződésű szénatomok síkalkatú gyűrűrendszeréből vezethető le, mivel az egyes szénrétegekben meghatározott szén-szén kötéstávolság 0.141 nm, amely az aromás szénhidrogénekre meghatározott kötéstávolsághoz (0.139 nm) hasonló. A grafitrétegek tehát nagyméretű aromás makromolekuláknak tekinthetők, amelyekben a szénatomok közötti kölcsönhatás sp^2 hibridpályák révén jön létre. A szénatomok fennmaradó elektronja delokalizálódik, és az egyes rétegek között van der Waals kölcsönhatást alakít ki. Ennek megfelelően a grafitrétegek közötti távolság a fenti szén-szén kötéstávolságnál jóval nagyobb, 0.335 nm [184-187]. A grafit legstabilabb formájában, az ABAB típusú hexagonális grafitráciban minden második szénréteg hozható egymással fedésbe (38. ábra). Ezenkívül azonban a grafit romboéderes formában is előfordulhat [188].



38. ábra

A hexagonális grafitrács szerkezete

A síkalkatú szénrétegeken belül, ill. a rétegek között kialakuló kölcsönhatások jelentős különbsége teszi lehetővé a grafit-rétegvegyületek képződését [187,189]. A grafit amfoter jellege miatt Lewis savakkal (pl. fémhalogenidekkel) és Lewis bázisokkal (pl. alkálifémekkel) egyaránt létesíthet kölcsönhatást [186,190-192]. A hagyományos értelemben a grafit interkalációja azt jelenti, hogy rétegek közti terébe atomok, ionok, vagy molekulák lépnek be, miközben rétegszerkezete változatlan marad [186,193]. A grafit-rétegvegyületek kialakulása következtében nemcsak a grafit tulajdonságai (vezetőképesség, mágnesség, H₂ tároló képesség) változhatnak meg jelentősen, hanem a beépülő részecskék kémiai tulajdonságai is, mivel az utóbbiak a grafitrétegekkel kölcsönhatást létesítenek [193]. A legismertebb grafit-rétegvegyületeket alkálifémek, alkáliföldfémek, ásványi savak, halogének és fémkloridok interkalációjával állították elő, amelyekben a beépülő részecskék és a grafitrács közötti kölcsönhatást van der Waals erők, vagy töltésátvitellel járó folyamatok biztosították [187,190,191,194]. A fenti vegyületek számos változata szintetizálható, amelyek gyakorlati célokra, pl. szerves reagensként, katalizátorként, vagy galvánelemek katódjaként is felhasználhatók [190,195,196].

A fentiekén kívül ismertek az átmenetifém-grafit rétegvegyületek, amelyek redukált átmenetifématomok grafitral kialakított komplexeinek is tekinthetők. Az utóbbiakban a grafit polinukleáris aromás ligandumként viselkedik, amely egyes átmenetifémekkel (Cr, Mo, W) bifenil típusú komplexeket, másokkal (Fe, Co, Ni, Mn, Cu) π -komplexeket hoz létre [187]. Az átmenetifém-grafit rétegvegyületeket a megfelelő fémsók interkalációjával és redukációjával állították elő. Redukálószerként hidrogént, nátrium-bórhidridet, fenil-lítiumot, lítium-bifenilt, valamint Na/NH₃ rendszert alkalmaztak [187,197-199]. Egyes vizsgálatok szerint a redukált fémek nem alakítottak ki szabályos rétegeket a grafitlemezek között, hanem aggregált fémkristallitok formában fordultak elő [197,200]. Az ilyen típusú anyagok katalitikus aktivitását a Fischer-Tropsch szintézisben igazolták [195], katalitikus alkalmazásaik száma azonban korlátozott [197]. Egyes átmenetifém-grafit rétegvegyületek termikusan instabil anyagok, mivel katalitikus körülmények között rétegek közti fémtartalmuk a grafit felületére vándorol, amely szerkezetüket jelentősen megváltoztatja [197,201].

A fémhalogenid-grafit rétegvegyületek redukációjával azonban kétdimenziós fém nanorészecskéket tartalmazó átmenetifém-grafit rendszerek, pl. grafitba beépített Pt nanorétegek is előállíthatók [202,203]. Az átmenetifém-grafit rendszerek szintézisének további lehetséges módja a fémhalogenidek kálium-grafit rétegvegyülettel végbemenő redukciója [197,204]. Feltételezték, hogy az átmenetifém-grafit rétegvegyületek hidrogén tárolására, valamint hidrogénező katalizátorként kedvezően alkalmazhatók [205,206].

A fentiek értelmében megvizsgáltuk három különböző Pd-grafit rétegvegyület szerkezetét és hidrogéntároló képességét. Ebből a célból H₂ szorpciós vizsgálatokat végeztünk. Az anyagok katalitikus tulajdonságait alkének gázfázisú hidrogénezési reakcióiban tanulmányoztuk. Vizsgálatainkat a Pd-grafit minták termikus kezelését követően is elvégeztük, majd az eredeti és a hőkezelt minták katalitikus tulajdonságait összehasonlítottuk.

1.2. KÍSÉRLETI RÉSZ

1.2.1. A katalizátorok előállítása

A Pd-grafit vegyületeket Kropfmühl gyártmányú grafitlemezek felhasználásával készítettük. A grafit hordozót ampullában PdCl₂ prekuzorral összekevertük, az ampullát leszívattuk, majd Cl₂ gázt vezettünk bele és leforrasztottuk. Ezután a keveréket 7 napig 773 K hőmérsékleten hevítettük. A képződött PdCl₂-grafit rétegvegyület szerkezetét röntgendiffrakciós mérésekkel igazoltuk. A prekuzor redukcióját átáramlásos reaktorban, 300 cm³/perc sebességű H₂ áramban, 24 óráig végeztük [205]. További vizsgálatok céljára három mintát választottunk (PdG1, PdG2, PdG3), amelyek redukcióját különböző hőmérsékleten, 623 K-en, 673 K-en, és 873 K-en végeztük. A minták Pd tartalma 37% volt.

1.2.2. A katalizátorok műszeres jellemzése

A Pd-grafit vegyületeket transzmissziós elektronmikroszkópos mérésekkel jellemeztük. A minták előkészítése és a mérések kivitelezése az 1.2.2. pontban ismertetett módon történt. Az átlagos részecskeátmérőket kb. 200 részecske figyelembevételével határoztuk meg.

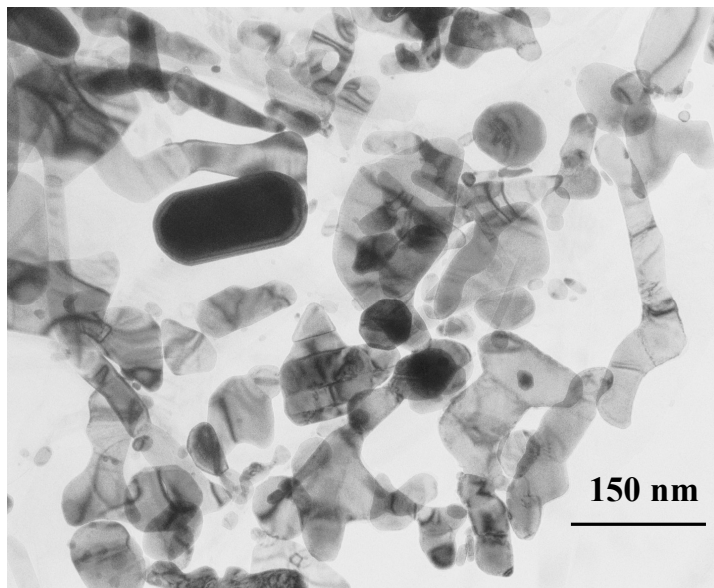
A H₂ szorpciós méréseket Micromeritics Gemini 2375 automatizált gázszorpciós berendezéssel, 0-106 kPa nyomástartományban, 298.15±0.04 K hőmérsékleten végeztük. A hőmérsékletet Julabo F10-UC ultratermosztáttal szabályoztuk. Összehasonlító vizsgálatok céljára Alfa gyártmányú, 1% fémtartalmú Pd-graphimet mintát alkalmaztunk [207]. A mintákat sztatikus hidrogénben, 353 K-en, 1 óráig kezeltük elő, majd 2 óráig evakuáltuk ($p < 0.1$ Pa), ezután 298.15 K-re hűtöttük, és az evakuálást további 2 órán át folytattuk. A hidrogén adagolása kumulatív módszerrel, a nyomás fokozatos növelésével történt [55]. Az adatok gyűjtését és feldolgozását számítógéppel végeztük.

1.2.3. A katalitikus reakció kivitelezése

A Pd-grafit vegyületek katalitikus tulajonságait but-1-én, *cisz*-pent-2-én és ciklohexén hidrogénezési reakciójában, sztatikus recirkulációs reaktorban [208] tanulmányoztuk. A vákuumot VS 35A típusú, rotációs pumpát és olajdiffúziós szivattyút tartalmazó berendezéssel állítottuk elő. A reaktort légtermosztáttal fűtöttük, a hőmérsékletet 0.1 °C pontosságú, ellenálláshőmérővel vezérelt PID rendszerű készülékkel szabályoztuk. A katalizátor tömege 5 mg volt. A minták előkezelését 13 kPa hidrogénben, 298 K-en, 1 óráig végeztük. Összehasonlító mérések céljára azonos körülmények között 473 K-en történő előkezelést is alkalmaztunk. A reakcióelegy 2 kPa alként, 2 kPa hidrogént és 66 kPa argont tartalmazott. A reakciókat 298 K hőmérsékleten vizsgáltuk, a termékelegy összetételét Hewlett Packard gázkromatográffal, GS-Al₂O₃ kapillárkolonna felhasználásával határoztuk meg.

1.3. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

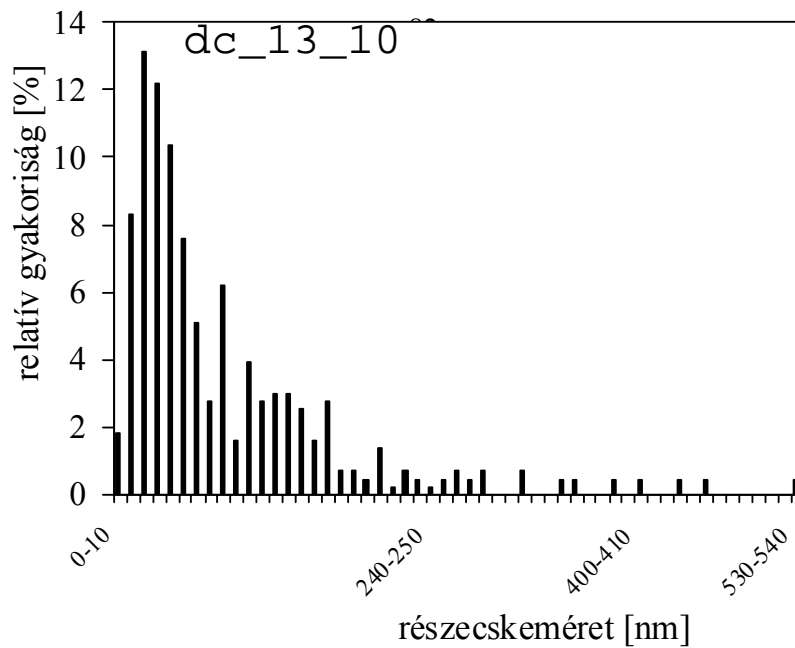
Röntgendiffrakciós mérések szerint a kiindulási PdCl₂-grafit vegyület PdCl₂-t, a redukciót követően pedig fémes Pd-ot tartalmazott. A grafitra jellemző diffrakciós csúcsok teljes hiánya arra utalt, hogy a prekuzormolekulák és a redukált Pd részecskék egyaránt a grafitrétegek között helyezkedtek el [205]. A fenti megállapítást elektronmikroszkópos felvételeink is igazolták (39. ábra).



39. ábra

A PdG1 elektronmikroszkópos felvétele

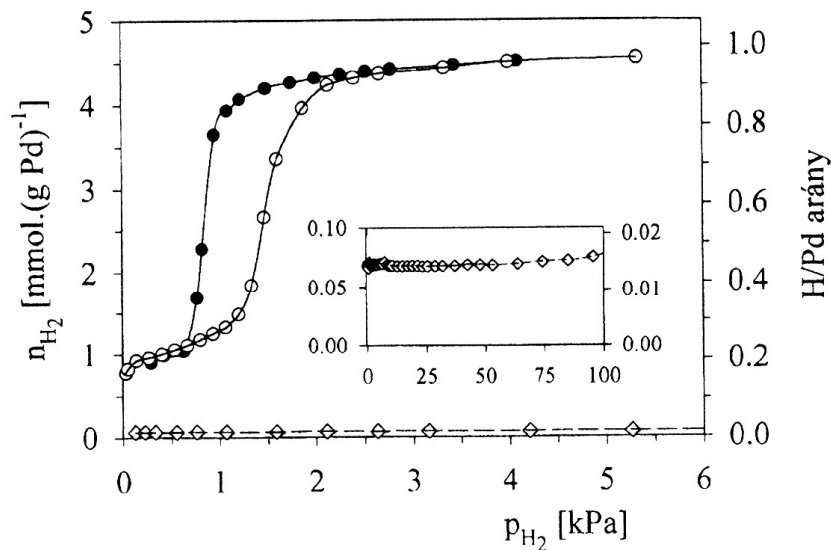
Mindhárom Pd-grafit vegyület esetében kimutattuk, hogy a redukált Pd részecskék a grafitrácsban szabálytalanul rendeződtek el, méretük pedig széles határok között (5-540 nm) változott (40. ábra). A legnagyobb gyakorisággal a 20-100 nm-es részecskék fordultak elő, de lényegesen nagyobb aggregátumok megjelenését is tapasztaltuk. A részecskék vastagsága azonban mindössze 0.9-2.2 nm volt, amely szerint a redukált Pd-grafit vegyületek fémtartalma a grafitrétegek között kvázi-kétdimenziós nanorészecskék formájában fordult elő. A Pd részecskék és a grafit-hordozó között töltésátviteli folyamat nem ment végbe, amely arra utal, hogy a Pd-grafit minták nem a hagyományos értelemben vett interkalációs vegyületek, hanem Pd részecskék grafitrétegek között kialakuló diszperziójának tekinthetők [209].



40. ábra

A Pd-G1 részecskeméret-eloszlása

A vizsgált Pd-grafit vegyületek H_2 szorpciós izotermái között említésre méltó különbséget nem találtunk. A 41. ábrán a PdG1 és a Pd-graphimet H_2 szorpciós izotermája látható. A Pd-graphimet H_2 szorpciójának szabályos jellege, továbbá kemiszorpciós kapacitásának értéke ($H/Pd=0.20$) egy korábban tanulmányozott, hagyományos szénhordozós Pd katalizátoréval ($H/Pd=0.18$) jelentős hasonlóságot mutatott. A kezdeti H_2 kemiszorpciót S alakú abszorpciós görbe követte, amely α - és β -hidridfázisok képződésével hozható összefüggésbe [58]. Az α/β áttörési nyomás értéke 1.5 kPa volt. A β -hidridfázis kialakulásával párhuzamosan csökkent az α -fázis mennyisége, amíg 4 kPa feletti nyomáson elértük az izoterma telítési szakaszát. Az izoterma deszorpciós ága az adszorpciós szakaszhoz képest alacsonyabb nyomástartományban helyezkedett el, amely hiszterézishurok kialakulását eredményezte. A deszorpciós ág az adszorpciós ágnál meredekebbnek bizonyult, az egyensúlyi nyomásnak megfelelő β/α bomlási nyomás [55] értéke 0.8 kPa volt.



41. ábra

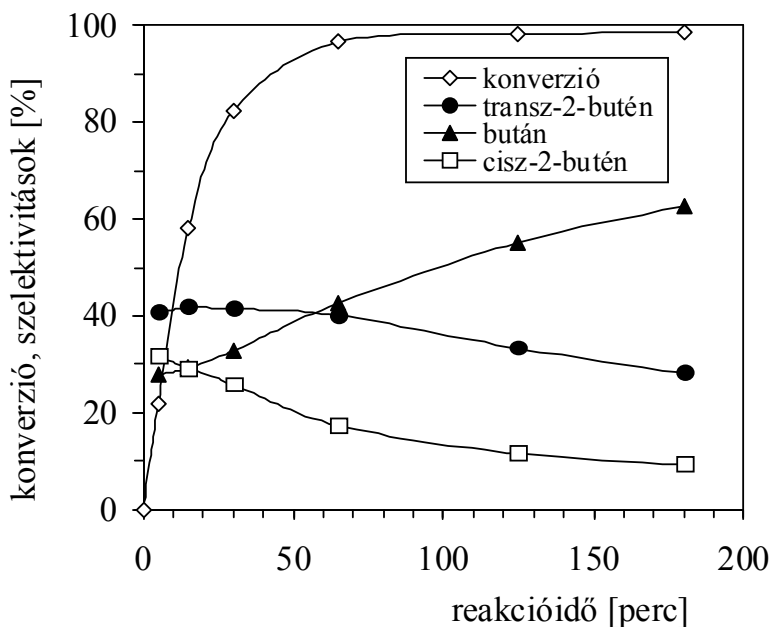
A PdG1 és a Pd-graphimet H₂ szorpciós izotermája

A PdG1 minta szorpciós izotermája a Pd-graphimetétől jelentős eltérést mutatott. A PdG1 0 kPa-hoz tartozó kemiszorpciós kapacitása H/Pd=0.015 volt, amely a Pd-graphimetre meghatározott értékhez képest egy nagyságrenddel kisebbnek adódott. Lényeges különbséget jelentett továbbá, hogy PdG1 esetében β -hidridfázis képződését nem tapasztaltuk, és a H/Pd arány széles nyomástartományban (0-100 kPa) állandónak bizonyult.

A minták H₂ szorpciós viselkedésének különbsége eltérő szerkezeti sajátágaik alapján értelmezhető. A Pd-graphimet jelentős felületi fémtartalommal rendelkezik, amely – a szénhordozós Pd katalizátorokhoz hasonlóan – katalitikus tulajdonságait alapvetően meghatározta. Fémtartalma háromdimenziós részecskékből áll, amelyek átlagos mérete 14 nm [207]. Felületi aktív centrumainak többsége, továbbá rétegeközi fémtartalmának egy része H₂ kemiszorpció számára hozzáférhető, a Pd tömbfázisában pedig H₂ abszorpció mehet végbe [55]. Ezzel szemben a Pd-grafit rétegyegekben előforduló fémrészecskék megközelítőleg kétdimenziósak, átlagos részecskeméretük 92 nm, vastagságuk azonban 2 nm-nél kisebb, amely 2-5 Pd réteg kialakulásának felel meg [205]. Az ilyen típusú anyagok esetében H₂ kemiszorpció feltehetően csak a grafitlemezek között elhelyezkedő, lapszerű Pd rétegek szélén játszódik le. Másrészt a fenti kétdimenziós Pd szerkezetben a klasszikus értelemben vett tömbfázisú Pd atomok nem találhatóak, ezért a H₂ abszorpciója, azaz a β -hidridfázis képződése

nem mehet végbe. A fentiek értelmében a Pd-grafit rétegvegyületek H₂ tárolására nem alkalmazhatók.

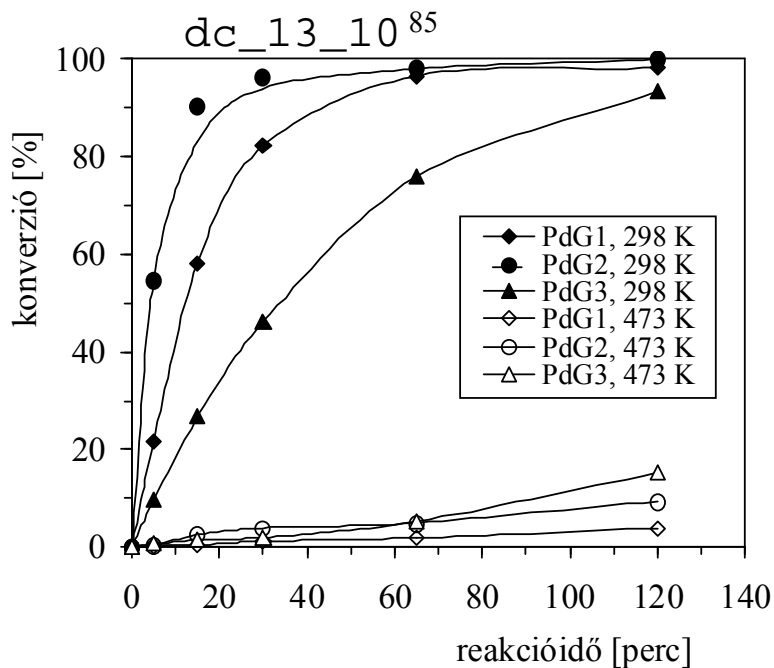
A Pd-grafit rétegvegyületek katalitikus tulajdonságait but-1-én, *cisz*-pent-2-én és ciklohexén hidrogénezési reakciójában tanulmányoztuk. A 42. ábrán a but-1-én PdG1 mintán végbemenő átalakulását tüntettük fel.



42. ábra

But-1-én hidrogénezése PdG1 katalizátoron

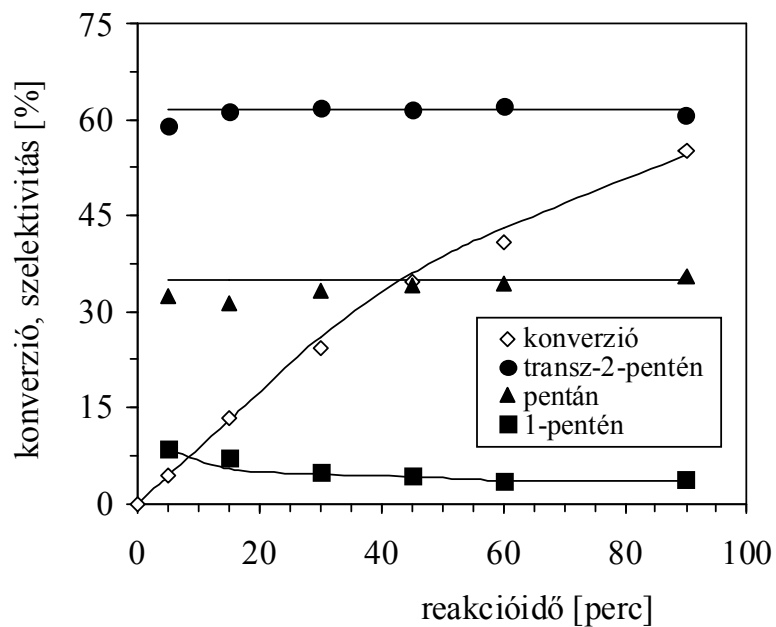
A katalizátor jelentős hidrogénező aktivitását igazolta, hogy a reaktáns átalakulása a vizsgált reakcióidő-tartományban teljes mértékben végbement. Főtermékként elsősorban bután keletkezett, emellett kisebb mennyiségben but-2-ének képződését tapasztaltuk, amely szerint a katalizátor számottevő izomerizációs aktivitással rendelkezett. A reakció előrehaladása során a but-2-ének részben butánná hidrogéneződtek, amely főként a *cisz* sztereoizomerre volt jellemző. Annak ellenére, hogy a Pd-grafit rétegvegyületek szerkezete nagyon hasonló volt, katalitikus viselkedésük különbözött: pl. a legmagasabb hőmérsékleten (873 K-en) redukált PdG3 minta aktivitása a másik két mintánál alacsonyabbnak bizonyult. Ez a Pd részecskék kismértékű aggregációjával hozható összefüggésbe, bár az elektronmikroszkópos mérések eredményei ezt egyértelműen nem igazolták. A különböző hőmérsékleten előkezelt minták aktivitása a 43. ábra alapján hasonlítható össze.



43. ábra

But-1-én hidrogénezése különböző hőmérsékleten előkezelt Pd-grafit rétegvegyületeken

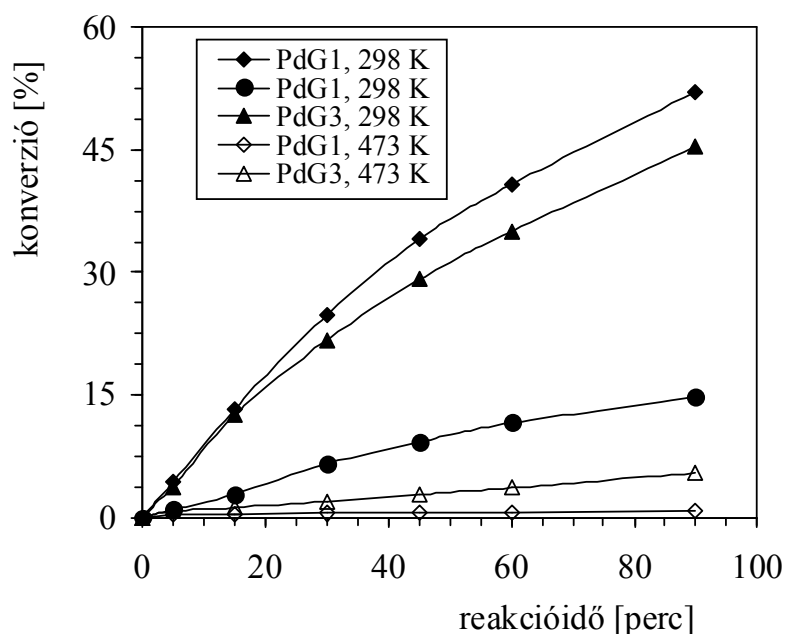
Látható, hogy a Pd-grafit rétegvegyületek 473 K-en végzett előkezélése minden esetben jelentős aktivitáscsökkenést okozott. Az utóbbi csökkenés Pd-graphimet esetében a rétegeközi Pd részecskék felületre történő vándorlására vezethető vissza [207].



44. ábra

Cisz-pent-2-én hidrogénezése PdG1 katalizátoron

Ez a folyamat azonban sokkal kevésbé valószínű kvázi-kétdimenziós Pd részecskék esetében, amelyek deaktiválódása inkább a Pd részecskék grafitrétegek között végbemenő aggregációjával, vagy az aktív fémcentrumok grafitba történő beágyazódásával értelmezhető. A *cisz*-pent-2-én hidrogénezési reakciójában a but-1-én átalakulásához képest minden katalizátoron lényegesen alacsonyabb konverziókat határoztunk meg. A 44. ábra a PdG1 mintán végbemenő folyamatot mutatja be. A termékelegyben a legnagyobb mennyiségben *transz*-pent-2-én fordult elő, ezenkívül kisebb mennyiségben pentán, valamint pent-1-én képződését tapasztaltuk. A reakciótermékek képződésének szelektivitása a vizsgált reakcióidő-intervallumban lényegesen nem változott. A PdG1 és PdG3 minták aktivitása és szelektivitása nagyfokú hasonlóságot mutatott. A PdG2 katalitikus aktivitása lényegesen alacsonyabbnak bizonyult, bár a termékek képződésének szelektivitása a többi mintáétól alapvetően nem különbözött. Összességében megállapítható, hogy a Pd-grafit katalizátorok aktív fémtartalma a *cisz*-pent-2-én molekulák számára nehezebben volt hozzáférhető, mint a but-1-én molekulák számára. Ezt a 45. ábra adatai is alátámasztják, amelyek között a 473 K-en előkezelt mintákra kapott eredményeket is feltüntettük.



45. ábra

Cisz-pent-2-én hidrogénezése különböző hőmérsékleten előkezelt Pd-grafit rétegvegyületeken

A 473 K-en végzett előkezelés hatását hasonlóan találtuk ahhoz, amelyet but-1-én hidrogénezési reakciójában tapasztaltunk. A katalizátorok aktivitása a 298 K-en előkezelt mintákénál lényegesen alacsonyabbnak bizonyult, PdG2 esetében pedig teljesen megszűnt.

Ciklohexén hidrogénezési reakciójában a Pd-grafit rétegvegyületek katalitikus aktivitást egyáltalán nem mutattak. Az aktivitás teljes hiánya a katalizátorok alakszelektív jellegére utal és a ciklohexénnek a többi reaktánsétól eltérő szerkezetére vezethető vissza. A ciklohexén ugyanis gyűrűs vegyület, amelynek egyes szénatomjai a molekula síkjából kiemelkednek. Emiatt a Pd-grafit vegyületek rétegeközi terében található aktív helyeken történő adszorpciója feltehetően korlátozottan, vagy egyáltalán nem megy végbe. A különböző reaktánsokra vonatkozó kísérleti adatok összefoglalása a 21. táblázatban látható.

21. táblázat

Alkének hidrogénezése Pd-grafit katalizátorokon

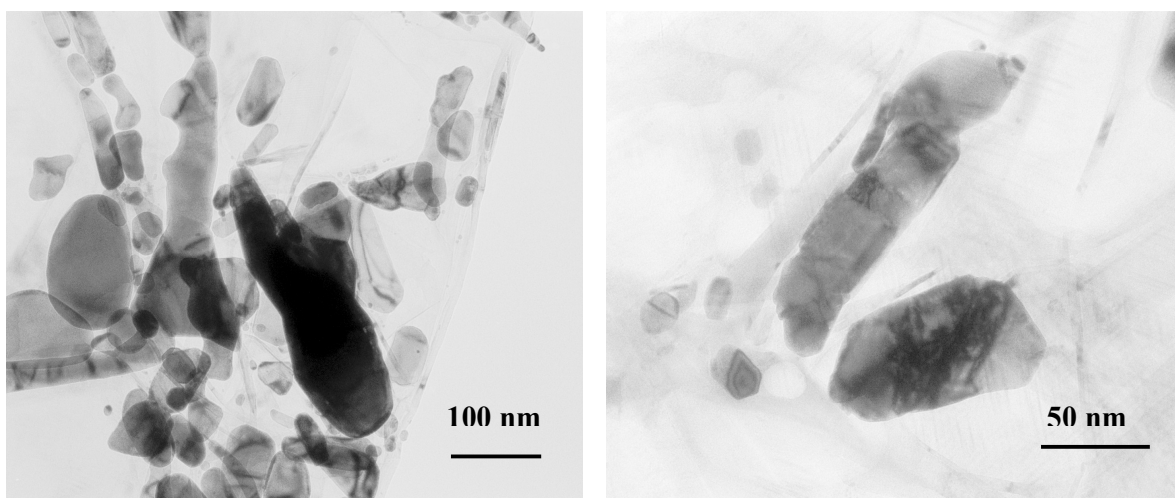
Katalizátor ^a	Konverzió [%] ^b	Konverzió [%] ^c	Szelektivitás [%] ^b	Szelektivitás [%] ^c
Pd-G1	96	41	43	62
Pd-G2	97	12	65	62
Pd-G3	75	35	42	64

^a reakcióidő: 60 perc^b but-1-én átalakulása^c *cisz*-pent-2-én átalakulása

Mivel a katalizátorok felületi fémtartalommal nem rendelkeztek [205], ezért a but-1-én és a *cisz*-pent-2-én átalakulása szükségszerűen a Pd-grafit vegyületek rétegeközi terében ment végbe. Hasonló megállapítást tettünk korábban Pd-graphimetre is, bár az utóbbi felületi Pd részecskéket is tartalmazott, amelyek szintén résztvettek a katalitikus reakcióban [207]. A 21. táblázat adatai szerint a bután képződésének szelektivitására PdG1 és PdG3 esetében hasonló értékeket kaptunk, míg a PdG2 minta nagyobb hidrogénező aktivitással rendelkezett. A PdG1 és PdG3 katalizátorok hasonlóságát igazolta ezenkívül a *cisz*-pent-2-én átalakulására meghatározott konverziók összemérhető értéke, amelyek a but-1-én reakciójára jellemző értékeknél alacsonyabbak voltak. A but-1-én terminális alkéncsoportot tartalmazó molekula, a *cisz*-pent-2-én azonban belső alkén, amelynek hosszabb szénlánc feltehetően lassítja a reaktánsmolekulák grafitrétegek közé történő diffúzióját. Figyelemreméltó, hogy a *transz*-pent-2-én főtermék képződésének szelektivitása minden katalizátoron ugyanakkora volt. Eszerint az egyes katalizátorokon a *cisz*→*transz* izomerizációban résztvevő aktív centrumok hasonló mennyiségben fordultak elő. A PdG2 minta *cisz*-pent-2-énre vonatkozó csökkent aktivitását a grafit-hordozóba beágyazódott Pd részecskék nagyobb mennyiségével hozhatjuk összefüggésbe. Feltehető, hogy a PdG2 katalizátor egyes rétegeközi aktív centrumai but-1-én

számára hozzáférhetőek, *cisz*-pent-2-én számára azonban nem. Hasonló mértékű aktivitáskülönbséget a PdG1 és PdG3 minták esetében nem állapítottunk meg. A PdG3 aktivitása but-1-én átalakulásában a többi mintáénál kisebb volt, a katalizátorok szerkezete és fémtartalmának méreteloszlása azonban lényeges eltérést nem mutatott. A Pd-grafit rétegvegyületek katalitikus viselkedésére vonatkozó részletesebb információk az aktív helyek megkülönböztetésére alkalmas single turnover (STO) módszer segítségével nyerhetők [210].

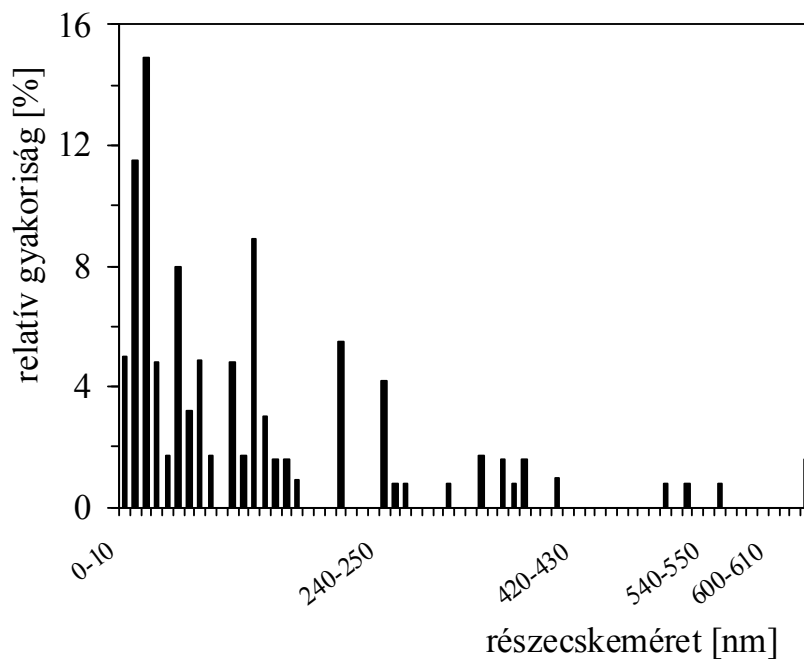
A fenti katalizátorokon a ciklohexénmolekula nagyobb mérete, továbbá a síkalkatútól eltérő jellege miatt a grafitrétegek közötti hidrogénezési reakciója nem ment végbe. Ez a megállapítás összhangban áll a ciklohexén Pd-graphimeten végbemenő hidrogénezésére vonatkozó tapasztalatunkkal, amely szerint a ciklohexén nem lépett be a grafitrétegek közé [207]. Az aktivitás teljes hiánya egyben igazolja, hogy vizsgált katalizátoraink felületén aktív fémcentrumok nem találhatóak. A fentiek értelmében a Pd-grafit rétegvegyületek alakszelektív katalizátoroknak tekinthetők.



46. ábra

A 473 K-en előkezelt PdG1 elektronmikroszkópos felvételei

A katalitikus reakcióban felhasznált, 473 K-en előkezelt Pd/grafit vegyületek fémtartalmát további elektronmikroszkópos mérésekkel jellemeztük. Megállapítottuk, hogy termikus kezelés hatására a Pd nanorészecskék mérete csak kismértékű növekedést mutatott, a részecskék morfológiája azonban jelentősen megváltozott, mivel főként hosszúkás, pálca alakú fémkristallitok előfordulását figyeltük meg. Az előkezelt Pd-G1 minta TEM felvételeit a 46. ábra, részecskeméret-eloszlását a 47. ábra mutatja be.



47. ábra

A 473 K-en előkezelt PdG1 részecskeméret-eloszlása

A megnyúlt részecskealak a grafitrács templáthatásának tulajdonítható, amely elsősorban a fémkristallitok oldalirányú növekedését segítette elő [202]. A TEM felvételekről az is látható, hogy a részecskék a 473 K-en végzett előkezelést követően is a grafit rétegek közti terében helyezkedtek el. A 48. ábráról megállapítható, hogy az eredeti mintához képest (41. ábra) a kisebb méretű, 30-100 nm-es részecskék gyakorisága csökkent, a 200 nm-nél nagyobb aggregátumoké pedig nőtt. Ennek megfelelően az előkezelt minta átlagos részecskemérete (181 nm) az eredeti mintáé (92 nm) jelentősen meghaladta. A 298 K-en végzett előkezelés hatására viszont a minták fémtartalmának méreteloszlása nem változott meg. Annak ellenére, hogy Pd-grafit rétegvegyületek előállításánál alkalmazott redukció hőmérsékletéhez (623-873 K) képest a 473 K-en végzett előkezelés hőmérséklete lényegesen alacsonyabb volt, az utóbbi előkezelés a minták katalitikus aktivitásában meglepően nagymértékű csökkenést okozott. Ennek valószínű magyarázata, hogy a Pd-grafit rétegvegyületek redukációjának utolsó szakaszában tiszta fémfelületet hevítettünk H₂ atmoszférában, míg a katalizátor előkezelésének kezdeti szakaszában a levegővel oxidált minta melegítését végeztük. A fémrészecskék átrendeződése tehát a H₂ fémfelületen végbemenő oxidációja révén kialakuló helyi túlhevülés következtében jöhet létre. A fémkristallitok átrendeződése összetett folyamat, amely kristály- és atomos migráció előfordulására vezethető vissza [211]. A

dinamikus átrendeződési modell szerint a felületi reakciók sebességét a dinamikus felületi átrendeződések sebessége határozza meg, az utóbbit pedig jelentősen befolyásolja a fémfelület rugalmassága [212,213]. A szoros illeszkedésű fématomokból álló felületek merev szerkezetűek, ezért átrendeződésük termodinamikai hajtóereje viszonylag alacsony. A kevesebb szomszédos atommal körülvett fématomokból összetevődő felületek azonban rugalmasabbak, tehát könnyebben átrendeződnek [213]. A fentiek szerint a Pd nanorészecskék kvázi-kétdimenziós szerkezete elősegítette a fenti átrendeződési folyamatok lejátszódását. A Pd-grafit rétegvegyületek esetében tapasztalt aktivitáscsökkenés irreverzibilis felületi átrendeződés előfordulására utal, amelyhez hasonló jelenséget tapasztaltunk Pd-graphimet esetében [207]. Az aktivitás csökkenéséhez a minták aktív centrumain esetlegesen kialakuló szénlerakódások is hozzájárulhatnak, ezek szerepét azonban részletesebben nem vizsgáltuk.

2. GRAFIT-OXID ALKALMAZÁSA HORDOZÓKÉNT

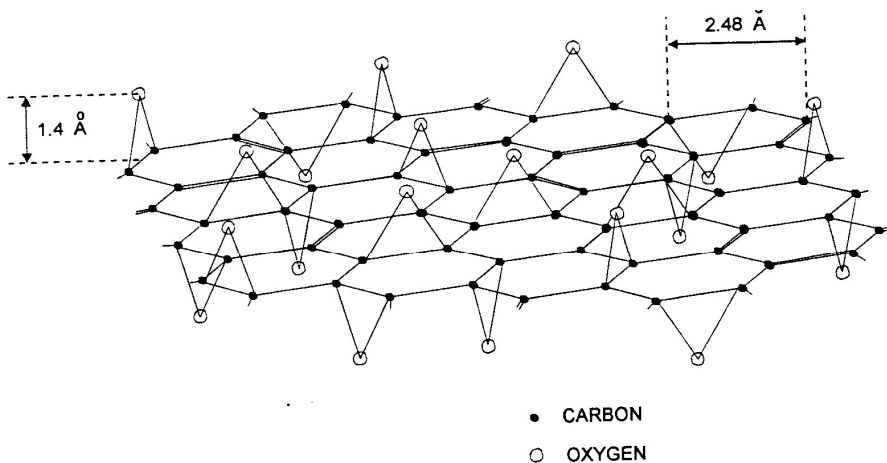
2.1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

A grafit-oxid rétegszerkezetű vegyület, amely grafit szabályozott oxidációjával állítható elő [214,215]. A grafit-oxid szintézisével kapcsolatos első közleményben a vegyület felfedezője, Brodie, egy új anyag képződéséről számolt be, amely grafit ismételt, erélyes oxidációja révén keletkezett [216]. Oxidálószerként NaClO_3 füstölgő salétromsavas oldatának feleslegét alkalmazta, emiatt a reakció nehezen szabályozható és robbanásveszélyes volt. A továbbiakban számos kísérlet történt egyszerűbb és biztonságosabb szintézismódszerek kidolgozására, amelyek közül leginkább Staudenmaier módszere terjedt el [217]. A grafit-oxid előállításának alapvető feltétele egy erős oxidálószer és savas közeg jelenléte [218,219].

A grafittal és vegyületeivel ellentétben a grafit-oxid pontos szerkezete a mai napig nem tisztázott. Ennek oka az anyag higroszkópos jellege, valamint termikus instabilitása, amely az analitikai módszerek alkalmazását jelentősen megnehezíti [214,220]. A legfőbb nehézséget azonban az jelenti, hogy a grafit-oxid nemsztöchiometrikus vegyület, ezért nem rendelhető hozzá pontos összegképlet. Kémiai összetétele függ az előállítás körülményeitől, valamint az oxidációhoz felhasznált grafitminta eredetétől és részecskeméretétől [214]. Röntgendiffrakciós adatokkal igazolták, hogy az oxidáció során a grafit rétegszerkezete megmarad, a grafit-oxid lamellái azonban egymástól távolabb helyezkednek el, mint a tiszta grafitban található hexagonális szénatomsíkok [215,219,221]. A grafit-oxidban található szénrétegek nem teljesen síkalkatúak, egyes szénatomok ugyanis a síkból kiemelkednek [222]. A grafit-oxidban található oxigéntartalmú funkciós csoportok kialakulása következtében a grafit poliaromás jellege megszűnik [223,224], a csoportok inhomogén eloszlása miatt pedig az egyes rétegeken belül rendezett szerkezet nem alakul ki. A hexagonális rétegeken belül erős kovalens kötések, a rétegek között pedig gyengébb, a beépült vízmolekulák között kialakuló hidrogénkötések jönnek létre [225]. A grafit-oxidban található oxigénatomok a szénatomok hexagonális rétegeihez epoxi-hidakkal kötődnek [221,226], ezáltal merev szerkezet jön létre [214]. A grafit-oxid az eredeti grafithez hasonló területekből áll, amelyek sp^3 hibridizált szénatomjaihoz hidroxil-, és epoxicsoportok, sp^2 hibridizált szénatomjaihoz pedig karboxil-, és karbonilcsoportok kapcsolódnak [215,227,228].

A grafit-oxid szerkezetének ábrázolására az irodalomban több modell is található [219,229]. Ezek közös jellemzője, hogy a grafit rétegrácsos szerkezetét változatlanak tekintik és különböző oxigéntartalmú funkciós csoportok jelenlétét feltételezik, amelyek a

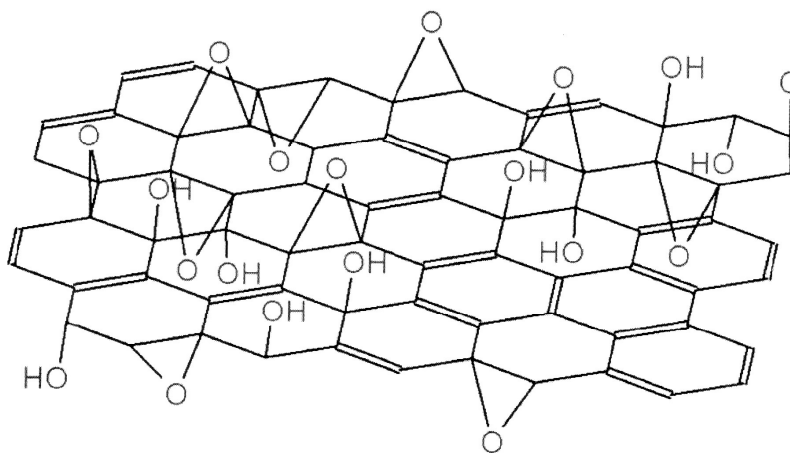
szénatomokhoz kovalens kötéssel kapcsolódnak. A 48. ábrán bemutatott Hofmann modell szerkezetét röntgendiffrakciós adatok alapján dolgozták ki [222,230].



48. ábra

A grafit-oxid szerkezete a Hofmann modell szerint

A grafit-oxid NMR-spektroszkópiai vizsgálata vezetett el a legújabb modell kidolgozásához (49. ábra). Eszerint a vegyület oxidált hattagú gyűrűkből álló aliciklusos, valamint kondenzált benzolgyűrűkből álló aromás területekből tevődik össze. A legújabb modell alapja tehát a Hofmann által javasolt szerkezet, amelyet hidroxilcsoportokkal, karboxilcsoportokkal és aromás tartományokkal egészítettek ki [231-233].



49. ábra

A grafit-oxid szerkezete a Lerf-Klinowski modell szerint

A grafit erélyes oxidációja nemcsak szerkezetét, hanem fizikai-kémiai tulajdonságait is alapvetően megváltoztatja. A hidrogén- és oxigéntartalmú funkciós csoportoknak a grafit szerkezetébe történő beépülése miatt a grafit-oxid lamellái hidrofil jellegűek, ezért az agyagásványokéhoz, pl. a montmorillonitéhoz hasonló tulajdonságokkal rendelkeznek [215,226,227]. A hidrofil grafit-oxid vízgőz és más poláros folyadékok jelenlétében duzzadásra képes, és ezekben a folyadékokban könnyen diszpergálható. A grafit-oxid rétegek távolságának értéke a felvett víz mennyiségétől függően 0.59-1.20 nm [226,234]. Híg nátrium-hidroxid oldatban a duzzadás mértéke jelentősen megnő, és végbemehet a grafit-oxid aggregátumok teljes dezaggregációja [215,226], ezért a grafit-oxid alkalmas vékonyrétegek, önrendező filmek és polimer nanokompozitok előállítására [228,235-237].

A grafit-oxid jelentős kationcsere-kapacitása (1-6 mekv/g) és interkalációs képessége [225,227] lehetővé teszi, hogy rétegeközi terébe különböző szerves molekulák, pl. hosszú szénláncú kationos tenzidek épüljenek be. Alkil-ammónium kationok beépítése révén hidrofób (organofil) grafit-oxid nanokompozitok állíthatók elő, amelyek szerves oldószerekben jól diszpergálhatók [238-240].

Annak ellenére, hogy a grafit-oxid számos kedvező tulajdonsággal rendelkező, rétegszerkezetű anyag, katalizátorhordozóként eddig még nem alkalmazták. A fentiek figyelembevételével, valamint az agyagásvány alapú katalizátorainkra kapott eredményeink ismeretében ígéretes lehetőségnek tűnt a grafit-oxid katalizátorhordozóként történő alkalmazása. A jelenlegi munka keretében különböző szintézismódszerekkel Pd/grafit-oxid nanokompozitokat állítottunk elő, majd megvizsgáltuk a minták szerkezetét és katalitikus tulajdonságait alkinszármazékok folyadékfázisú hidrogénezési reakcióiban.

2.2. KÍSÉRLETI RÉSZ

2.2.1. A katalizátorok előállítása

2.2.1.1. Pd/grafit-oxid szintézise kationos tenzid jelenlétében

A grafit-oxidot Kropfmühl AG gyártányú grafitlemezekből, Brodie módszerével [216] állítottuk elő. Az elporított grafit-oxid 1 g-ját 100 cm³ desztillált vízben diszpergáltunk, és a kapott szuszpenzió pH-ját 0.1 M NaOH oldattal 10-re állítottuk be. A szuszpenziót 24 óráig kevertettük, majd 500 µm szemcseméretű szitán átszűrtük. A tenziddel stabilizált Pd nanorészecskék szintézisére K₂PdCl₄ prekuzort használtunk, amelynek vizes oldatához intenzív keverés közben C₁₄TAB oldatot adtunk. Ennek hatására szolubilizáció révén stabil kolloid rendszer jött létre. A prekuzor redukcióját NaBH₄ feleslegével végeztük, amely tenziddel stabilizált Pd szol képződéséhez vezetett. Ezt szobahőmérsékleten két órán át kevertettük, majd lassan a híg grafit-oxid szuszpenzióhoz csepegtettük. A Pd szol és a grafit-oxid között végbemenő kationcsere hidrofób grafit-oxid organokomplex képződését eredményezte, miközben a redukált Pd részecskék megkötődtek a grafit-oxid lamellák felületén. A kationos tenzid feleslegét etanolos mosással és centrifugálással távolítottuk el. Az anyagot egy éjszakán át, 333 K-en szárítottuk. A fenti módszerrel organofil Pd/GO mintát állítottunk elő. Fémtartalmát ICP-AES analízissel határoztuk meg, amely 0.19%-nak bizonyult.

2.2.1.2. Pd/grafit-oxid szintézise kationcserével

A szintézishez felhasznált híg grafit-oxid szuszpenziót az előző pontban ismertetett módon készítettük. Megállapítottuk, hogy kísérleti körülményeink között a grafit-oxid dezaggregációja nem ment végbe [241].

A Pd részecskék prekuzora Pd(NH₃)₄(NO₃)₂ 10% vizes oldata volt, amelynek pH-ját 10-re állítottuk be. A prekuzor oldatát desztillált vízzel hígítottuk, majd intenzív mágneses keverés közben a grafit-oxid szuszpenzióhoz csepegtettük. A keverést három napon át folytattuk. A szilárd anyagot lecentrifugáltuk, majd híg NaOH oldattal, desztillált vízzel és acetonnal mostuk. A mintát egy éjszakán át, 333 K-en szárítottuk. A prekuzor redukcióját áramlásos mikroreaktorban, 20 cm³/perc sebességű hidrogénáramban, 333 K-en, 6 óráig végeztük. A kapott Pd/GO_i minta fémtartalma ICP-AES analízis alapján 0.18%-nak bizonyult.

2.2.2. A minták műszeres jellemzése

A Pd/GO nanokompozitokat röntgendiffrakciós és elektronmikroszkópos mérésekkel jellemeztük. A röntgendiffraktogramok felvétele előtt a mintákat 343 K-en, 6 óráig szárítottuk. A minták előkészítése, a mérések kivitelezése és kiértékelése az 1.2.2. fejezetben ismertetett módon történt.

Az infravörös spektroszkópai vizsgálatokat DTGS detektorral felszerelt Bio-rad Digilab Division FTS-65A/896 spektrométerrel, 400-4000 cm^{-1} tartományban, 4 cm^{-1} optikai felbontással végeztük. A mintákat Nujol szuszpenzió formájában vizsgáltuk, a spektrumok felvétele után a Nujol spektrumát a mintákéból kivontuk.

2.2.3. A katalitikus reakció kivitelezése

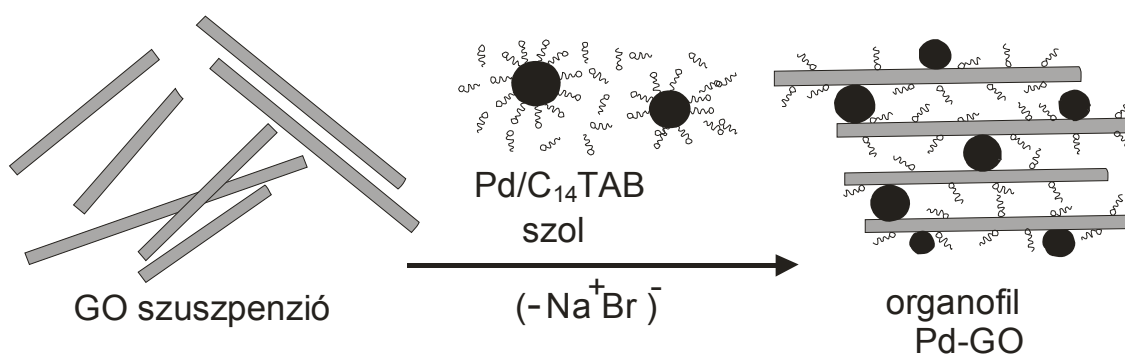
A minták katalitikus tulajdonságait Aldrich gyártmányú, 99% tisztaságú hex-3-in, okt-4-in és 1-fenilpent-1-in folyadékfázisú hidrogénezési reakciójában, 298 K hőmérsékleten, 10^5 Pa nyomáson, toluol oldószerben tanulmányoztuk. A katalizátor tömege 5 mg, a reaktáns: Pd arány értéke 2500-10000 volt. A katalizátorok előkezelését és a mérések kivitelezését az 1.1.2.1.4. fejezetben ismertetett módon végeztük. A termékelegy összetételét HP 5890 gázkromatográffal, DB-1 kapillárkolonnával határoztuk meg.

Összehasonlító mérések céljára Aldrich gyártmányú 1% Pd/C és Alfa gyártmányú 1% Pd/graphimet katalizátorokat alkalmaztunk, amelyek diszperzitása elektronmikroszkópos mérések alapján [41] 17%-nak, ill. 25%-nak bizonyult [207].

2.3. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

2.3.1. Organofil Pd/GO szerkezete és katalitikus tulajdonságai

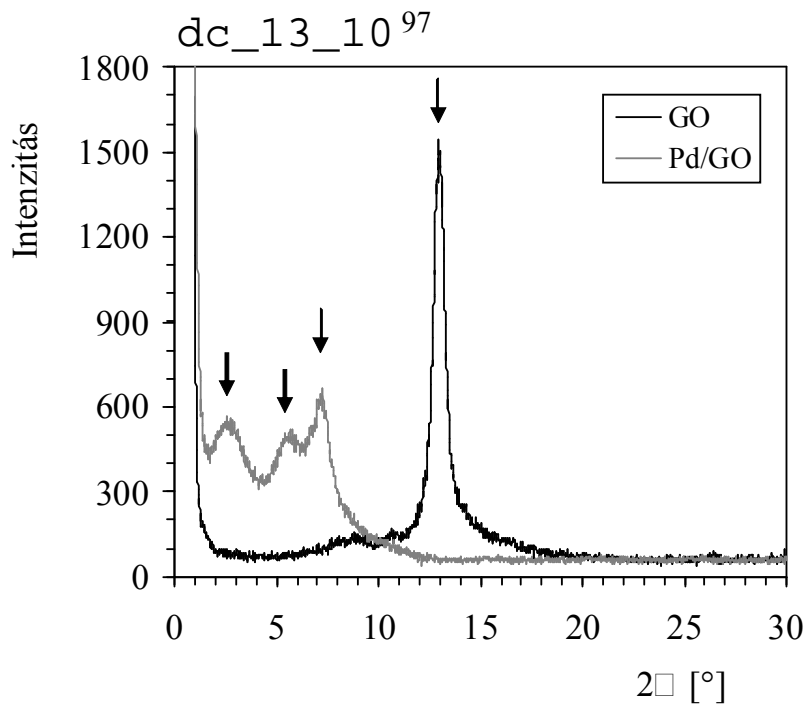
Az organofil Pd/GO képződését bemutató 50. ábrán látható, hogy a Pd részecskéket kezdetben kationos tenzidmolekulákból álló védőréteg vette körül. A Pd szol grafit-oxid szuszpenzióval történő kölcsönhatása következtében a tenzidmolekulák eltávoztak a részecskék felületéről, és irreverzibilisen megkötődtek a grafit-oxid kationcsere pozícióiban, amelyek főként fenolos hidroxilcsoportokból és karboxilcsoportokból tevődtek össze [229]. Egyidejűleg végbement a felszabaduló Pd részecskék adhéziója a grafit-oxid lamellák felületén.



50. ábra

Az organofil Pd-GO nanokompozit képződésének javasolt mechanizmusa

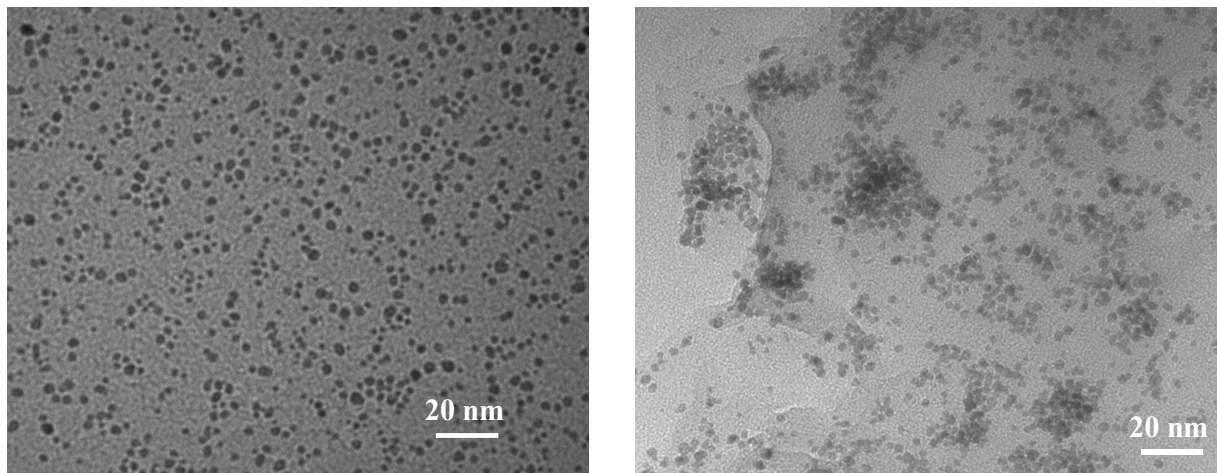
A fentiek alapján a grafit-oxid felületén található tenzidkationok mennyiségét az anyag adszorpciós kapacitása határozta meg. A grafit-oxid szerves kationokkal történő felületmódosítása organofil Pd/GO nanokompozit kialakulásához vezetett, amely szerves oldószerben jól diszpergálható. Az eredeti grafit-oxid és a Pd/GO röntgendiffraktogramját az 51. ábra mutatja be. A grafit-oxid $2\theta=12.9^\circ$ -nál megjelenő jellegzetes diffrakciós csúcsa 0.69 nm rétegtávolságnak felel meg. A tiszta grafitra jellemző, $2\theta=26.6^\circ$ -nál várható d_{002} csúcs azonban nem látható, amely arra utal, hogy teljes mértékben végbement a grafit oxidációja, amely jól definiált, rétegszerkezetű anyag képződését eredményezte. Mivel a kialakuló grafit-oxid rétegtávolsága a grafiténál (0.336 nm) lényegesen nagyobb, ezért interkalációja is könnyebben megvalósulhat [221]. Az organofil Pd/GO minta röntgendiffraktogramjában három csúcs különböztethető meg, amelyek 2.64° , 5.40° és 7.2° diffrakciós szögeknél láthatók. Az első csúcs 3.34 nm rétegtávolságnak felel meg, amelynek jelentős értéke arra utal, hogy a Pd/GO organokomplex rétegeközi terében Pd nanorészecskék találhatóak. A második és a harmadik csúcs helyzete alapján számított 1.23 nm, ill. 1.63 nm



51. ábra

A grafit-oxid és a Pd/GO röntgendiffraktogramja

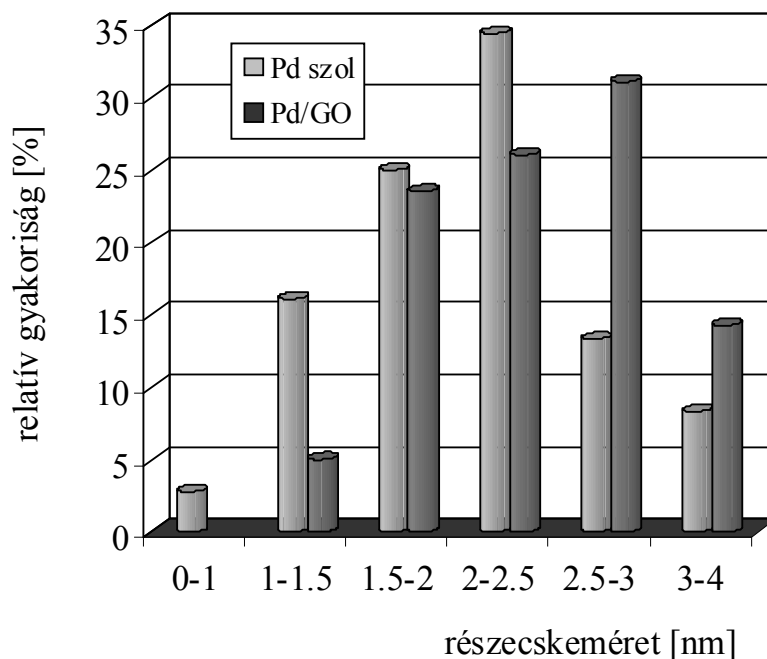
rétegtávolság a grafit-oxid kationos tenziddel képzett interkalációs vegyületeihez rendelhető [239]. Ezekben a vegyületekben a tenzidmolekulák különböző elrendeződésük lehetnek, mivel a grafit-oxid felületével párhuzamosan elhelyezkedő egyszeres, és többszörös rétegeket egyaránt képezhetnek [239]. A Pd szol és a Pd/GO nanokompozit elektronmikroszkópos felvételét az 52. ábrán tüntettük fel.



52. ábra

A Pd szol és a Pd/GO elektronmikroszkópos felvétele

Mindkét felvételen megfigyelhető a redukált Pd nanorészecskék monodiszperz jellege, amely igazolta a kationos tenzidmolekulák stabilizáló hatását. A minták részecskéi azonos mérettartományban (1-4 nm) helyezkedtek el.



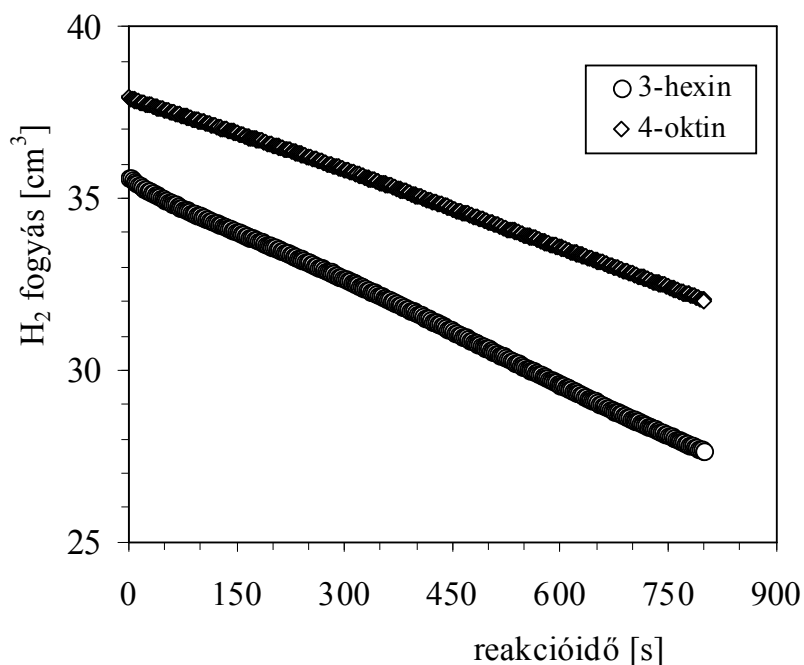
53. ábra

A Pd szol és a Pd/GO részecskeméret-eloszlása

A grafit-oxid lamellákon történő megkötődés hatására tehát a Pd kristallitok aggregációja nem ment végbe, a különböző méretű részecskék relatív gyakorisága azonban megváltozott (53. ábra). A Pd/GO esetében jelentősen lecsökkent az 1-1.5 nm-es részecskék gyakorisága, míg a 2.5-3 nm-es részecskéké hasonló mértékben megnőtt. Ennek megfelelően a minta átlagos részecskemérete (2.45 nm) a Pd szolra meghatározott értéknél (2.19) valamivel nagyobbak bizonyult. A Pd/GO mintára számított diszperzitás értéke 36% volt.

A röntgendiffrakciós és az elektronmikroszkópos vizsgálatok eredményei alapján arra következtethetünk, hogy a Pd/GO mintában immobilizált redukált fémrészecskék a grafit-oxid lamellák külső és belső felületén egyaránt megtalálhatók. A minta katalitikus tulajdonságait belső alkinek folyadékfázisú hidrogénezési reakcióiban tanulmányoztuk. Az 54. ábra a hex-3-in és az okt-4-in átalakulásában tapasztalt hidrogénfogyást mutatja be a reakcióidő függvényében. Mindkét reaktáns hidrogénezése állandó sebességgel ment végbe, amely arra utal, hogy a Pd/GO minta jelentős felületi fémtartalommal rendelkezik, és aktív centrumai teljes mértékben hozzáférhetők a reaktánsok számára. A reaktánsmolekula méretének növelése

azonban a reakciósebesség csökkenését eredményezte. A különböző reaktánsokra kapott adatokat a 22. táblázatban foglaltuk össze.



54. ábra

Hex-3-in és okt-4-in hidrogénezése Pd/GO katalizátoron

S:Pd = 5000

A 22. táblázat adatai szerint az S:Pd arány értéke a hidrogénezési reakció sebességét és az átalakulás konverzióját nagymértékben befolyásolta. S:Pd=5000 alkalmazása esetén a hex-3-in és az okt-4-in teljes mennyisége terméké alakult, az utóbbi átalakulása azonban hosszabb időt vett igénybe. A legmagasabb TOF értéket hex-3-in reakciójára határoztuk meg. A Pd/GO katalitikus aktivitása a reaktánsmolekula méretének növelésével, a hex-3-in > okt-4-in > 1-fenilpent-1-in sorrendben csökkent. Eszerint nemcsak a minta felületén, hanem a grafit-oxid interlamelláris terében található Pd nanorészecskék is résztvettek a katalitikus reakcióban. A *cisz*-alkén főtermék minden reakcióban magas sztereoselektivitással képződött. Adott reaktáns esetében az S:Pd arány növelése csökkentette a hidrogénezési reakció sebességét, egyidejűleg megnövelte a *cisz*-alkén képződésének sztereoselektivitását. Az utóbbi értékek hex-3-in és okt-4-in reakciójában egyaránt magasnak bizonyultak, az 1-fenilpent-1-in átalakulására azonban alacsonyabb értékeket határoztunk meg.

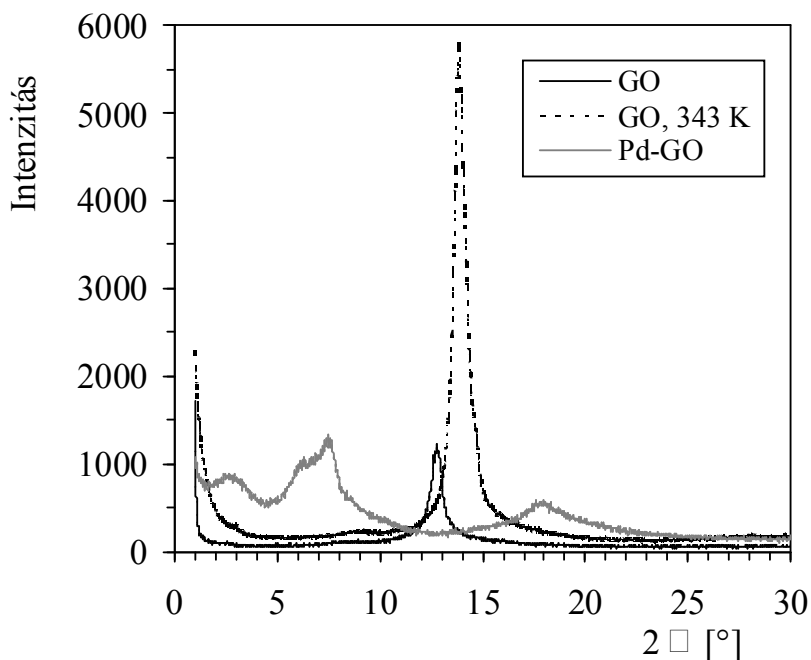
Alkinek hidrogénezése Pd/GO katalizátoron

Reaktáns	S:Pd	Reakcióidő [perc]	R [cm ³ H ₂ /perc·g Pd]	TOF [s ⁻¹]	Konverzió [%]	S _{cisz} [%]
Hex-3-in	5000	20	189017	38	100	94.9
Hex-3-in	10000	20	78137	15.7	54.7	98.3
Okt-4-in	5000	40	31543	6.3	100	93.1
Okt-4-in	10000	40	26983	5.4	43.8	96.2
1-Fenilpent-1-in	2500	35	8057	1.6	64.8	82.5
1-Fenilpent-1-in	5000	60	4148	0.8	44.6	91.3

Az aromás alkin hidrogénezésének csökkent sebessége szterikus gátlás előfordulására vezethető vissza, amely befolyásolhatja a termékmolekuláknak a rétegek közötti aktív centrumokról történő deszorpcióját, ezért a reakcióban transzportfolyamatok válhatnak sebességmeghatározóvá. A fentiek értelmében a Pd/GO katalizátor alakszelektív tulajdonsággal rendelkezik. A vizsgált reaktánsok átalakulásában a Pd/GO katalitikus aktivitása a hagyományos hordozós katalizátorokét jelentősen meghaladta. A Pd/GO nanokompozit nagymértékű katalitikus aktivitása és *cisz* sztereoselektivitása részben a grafit-oxid hordozó hatásának, részben a minta alacsony fémtartalmának és a Pd nanorészecskék monodiszperz jellegének tulajdonítható.

2.3.2. Ioncserével előállított Pd/GO_i szerkezete és katalitikus tulajdonságai

Az 55. ábra a légszáras és a 343 K-en szárított grafit-oxid, valamint a redukált Pd/GO_i nanokompozit röntgendiffraktogramját mutatja be. Az ioncserélt Pd(NH₃)₄-GO minta diffraktogramja a redukált mintáéval azonosnak bizonyult.

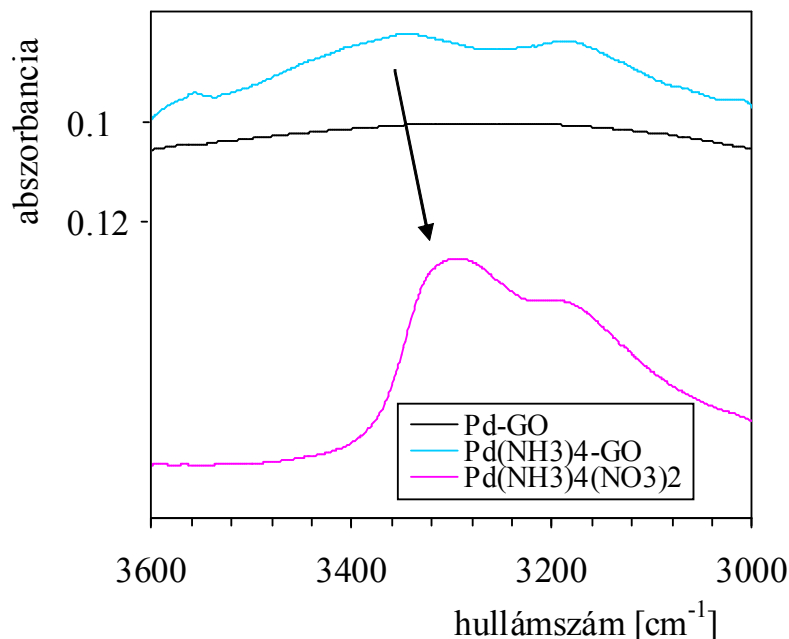


55. ábra

A grafit-oxid és a Pd/GO_i minta röntgendiffraktogramja

A légszáras grafit-oxid diffraktogramjában a $2\theta = 12.9^\circ$ -nál megjelenő csúcs 0.69 nm rétegtávolságnak felel meg. A mintát jelentős víztartalma miatt 343 K-en, 6 óráig szárítottuk, majd újra megvizsgáltuk. A grafit-oxid jellemző csúcsának intenzitását a minta rétegeközi víztartalmának csökkentése nagymértékben megnövelte, a szárított minta rétegtávolsága pedig 0.63 nm-re csökkent, amely megfelel az irodalmi adatoknak [234]. A grafit-oxidra jellemző csúcs a Pd/GO_i diffraktogramjában nem látható, amely arra utal, hogy a Pd részecskék képződésének hatására az anyag szerkezete alapvetően megváltozott. A redukált PdGO_i mintára jellemző csúcsok 12.9° -nál alacsonyabb diffrakciós szögeknél jelentek meg, amely egyértelműen jelzi a grafit-oxid rétegtávolságának növekedését. A csúcsok helyzete alapján a rétegtávolságok értékére 1.19 nm-t és 3.35 nm-t határoztunk meg, az utóbbi interlamelláris Pd nanorészecskék előfordulására utal.

A $(\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2)$ prekursor, az ioncserélt $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{-GO}$ minta és a redukált Pd/GO_i nanokompozit infravörös spektruma az 56. és 57. ábrán látható.

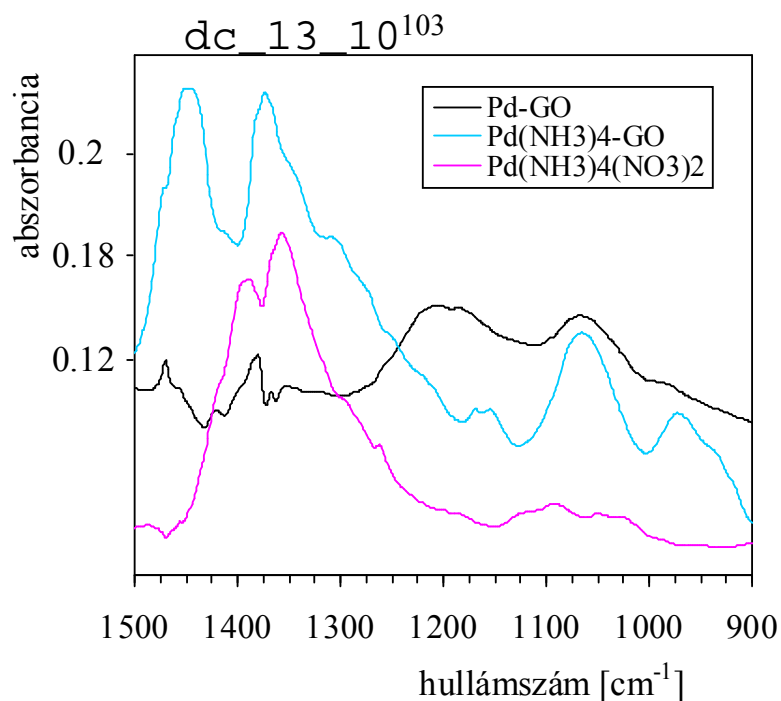


56. ábra

A $(\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2)$ prekursor, az ioncserélt $(\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{-GO})$ és a Pd/GO_i infravörös spektruma $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ tartományban

A prekursor spektrumában 3300 cm^{-1} -nél és 3200 cm^{-1} -nél megjelenő elnyelési sávok az NH_3 csoport szimmetrikus, ill. antiszimmetrikus vegyértékrezgéséhez rendelhetők (56. ábra), és a $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{-GO}$ minta spektrumában is megtalálhatók, amely arra utal, hogy a prekursor megkötődött a grafit-oxid felületén. A Pd/GO_i spektrumában azonban a fenti sávok már nem láthatók, amely igazolja, hogy a prekursor redukciója teljes mértékben végbement. A $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{-GO}$ spektrumában az antiszimmetrikus rezgés helyzete magasabb hullámszámok felé tolódott. Eszerint a grafit-oxidon történő immobilizálás következtében a Pd-N kötés jellege megváltozott: a Pd^{2+} ion és a ligandumok közötti távolság megnőtt, amely a grafit-oxid hordozó hatásának tulajdonítható.

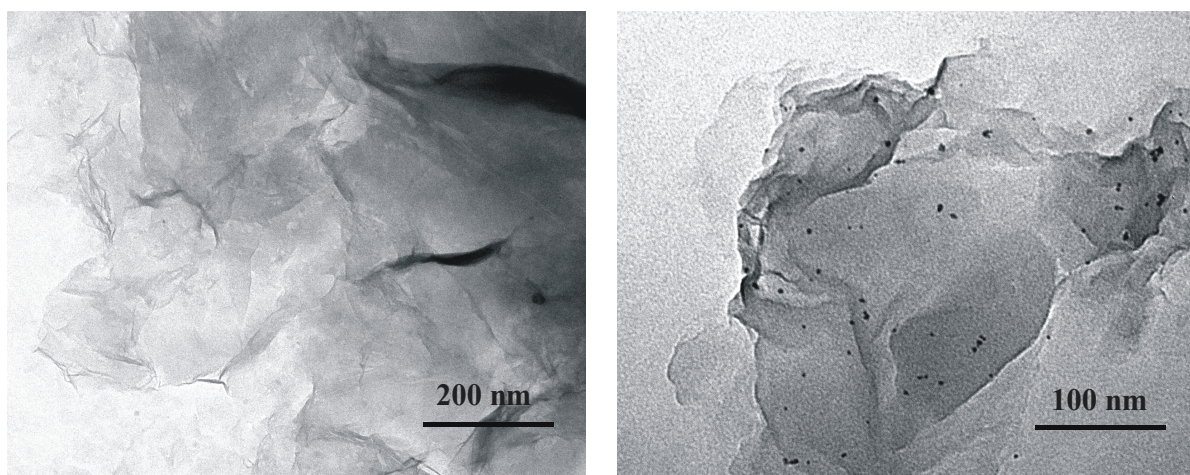
Az 57. ábra szerint a prekursorra jellemző, 1354 cm^{-1} -nél megjelenő elnyelési sáv a $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{-GO}$ spektrumában is megtalálható, a redukált Pd/GO_i mintában azonban már nem. A sáv helyzetének magasabb hullámszám felé történő eltolódása (1371 cm^{-1}) szintén a hordozó hatására vezethető vissza, amely megváltoztatja a komplex kémiai környezetét. A szabad ammóniára jellemző elnyelési sávok a $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{-GO}$ spektrumában nem fordultak elő,



57. ábra

A $(\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2)$ prekursor, az ioncserélt $(\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{-GO})$ és a Pd/GO_i infravörös spektruma $900\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ tartományban

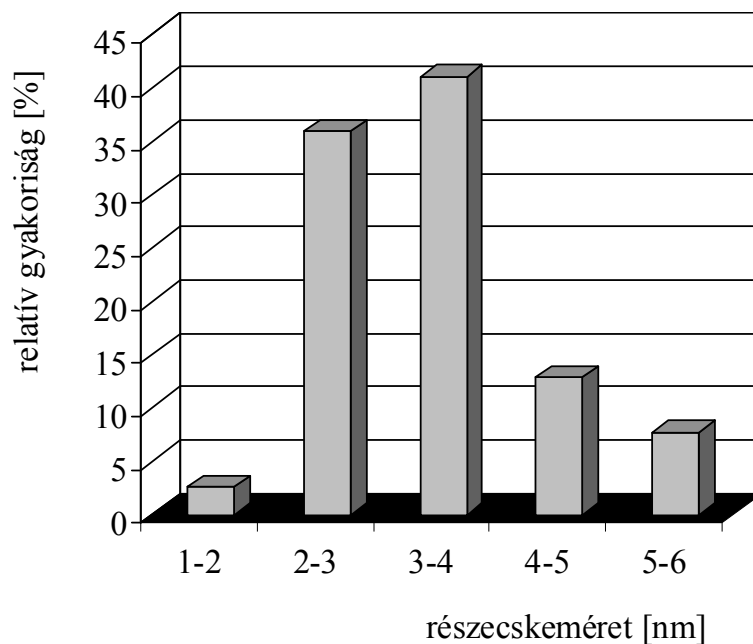
amely arra utal, hogy a komplex prekursorból megkötődése során ammónia ligandumok nem szabadultak fel. A $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{-GO}$ mintában a ligandumok gyengébben kötődtek a központi fémionhoz, mint a komplex prekursor esetében. Ez feltehetően az interlamelláris térben található $\text{Pd}(\text{NH}_3)^{2+}$ kationok és a negatív töltésű funkciókat tartalmazó grafit-oxid között kialakuló elektrosztatikus kölcsönhatásra vezethető vissza.



58. ábra

A grafit-oxid és a Pd/GO_i elektronmikroszkópos felvétele

A grafit-oxid és a Pd/GO_i minta elektronmikroszkópos felvételein (58. ábra) jól felismerhető a hordozó rétegszerkezete. A Pd/GO_i felvételén látható redukált Pd részecskék főként a grafit-oxid lamellák szélén helyezkednek el. A felületi Pd kristallitok viszonylag alacsony száma arra utal, hogy a minta fémtartalma részben a hordozó rétegek közti térben helyezkedik el. A minta részecskeméret-eloszlását az 59. ábrán tüntettük fel.



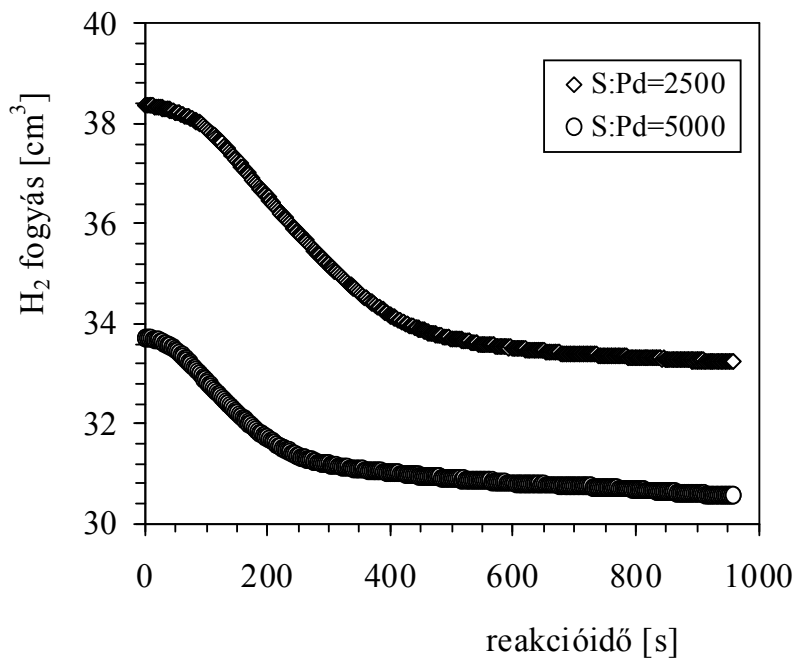
59. ábra

A Pd/GO_i minta részecskeméret-eloszlása

A Pd részecskék túlnyomó része (77%) a 2-4 nm mérettartományban található. Az átlagos részecskeméret 3.54 nm, amely összemérhető a Pd/GO_i megnövekedett rétegtávolságával (3.35 nm, 57. ábra). A rétegtávolságra meghatározott másik érték (1.19 nm) alapján valószínű, hogy a hordozó rétegek közti térben 1 nm-nél kisebb Pd részecskék is találhatóak, az utóbbiak azonban a TEM felvételeken nem láthatók. A Pd részecskék átlagos mérete alapján [41] a Pd/GO_i minta diszperzitása 25%-nak bizonyult.

A Pd/GO_i nanokompozit katalitikus aktivitását hex-3-in és okt-4-in folyadékfázisú hidrogénezési reakciójában tanulmányoztuk. A hex-3-in átalakulásában elreagált hidrogén mennyisége lineárisan csökkent, tehát a katalizátor felületi és rétegek közti aktív centrumai teljes mértékben hozzáférhetőek voltak a reaktánsmolekulák számára. Az okt-4-in reakciójában (60. ábra) azonban a hidrogénezés rövid indukciós szakasz után nagy sebességgel indult, amely

dc_13_10¹⁰⁵



60. ábra

Okt-4-in hidrogénezése Pd/GO_i katalizátoron

néhány perc múlva jelentősen lecsökkent. A csökkenés a grafit-oxid interlamelláris terében található, katalitikusan aktív Pd részecskék jelenlétére vezethető vissza, amelyek a felületi fémrészecskékénél nehezebben hozzáférhetők a reaktánsmolekulák számára. A kezdeti gyors reakciót követően a hidrogénezés sebességét feltehetően transzportfolyamatok határozták meg. Eszerint a minta katalitikus aktivitása szempontjából alapvető fontosságúak a hordozó rétegek közötti terében elhelyezkedő aktív Pd részecskék, míg felületi fémtartalmának szerepe kevésbé jelentős. Ez a megállapítás összhangban van a röntgendiffrakciós és az elektronmikroszkópos vizsgálatok eredményeivel. Az okt-4-in-nél kisebb mérete miatt a hex-3-in beléphet a hordozó rétegek közötti terébe, ezért hidrogénezési reakciójában sebességcsökkenést nem tapasztaltunk. A fentiek szerint a Pd/GO_i minta katalitikus viselkedése a hordozós katalizátorokétól lényegesen különbözött. Az egyes reakciókra vonatkozó kísérleti adatokat a 23. táblázatban foglaltuk össze. Látható, hogy a Pd/GO_i minta mindkét reaktáns átalakulásában nagymértékben aktív és sztereoselektív katalizátornak bizonyult. A kezdeti sebességek és a turnover frekvenciák magas értéke az S:Pd arány növelésével jelentősen nem változott. Különösen hatékonynak bizonyult a katalizátor a hex-3-in átalakulásában S:Pd=2500 alkalmazása esetén, mivel ekkor a reaktáns 8 perc alatt teljesen átalakult, miközben a

Alkinek hidrogénezése Pd/GO_i katalizátoron

Reaktáns ^a	S:Pd	Konverzió [%]	R [cm ³ H ₂ /perc·g Pd]	TOF [s ⁻¹]	S _{cisz} [%]	S _{transz} [%]	S _{alkán} [%]
Hex-3-in ^b	2500	99.7	89326	25.9	98.4	1.4	0.2
Hex-3-in ^c	5000	99.4	103618	30	98.3	1.4	0.3
Hex-3-in ^d	10000	78.1	64315	18.7	97.4	2.3	0.3
Okt-4-in ^c	2500	100	92899	27.0	93.9	0.4	5.7
Okt-4-in ^d	5000	66.2	125056	36.3	93.1	0.3	6.6

^a m = 5 mg, T = 298 K, p = 10⁵ Pa ^b t = 8 perc ^c t = 15 perc ^d t = 30 perc

cisz-alkén főtermék 98.4%-os sztereoszelektivitással képződött. Mindkét reaktánsra rendkívül magas *cisz* sztereoszelektivitást határoztunk meg (93-97%). A hex-3-in átalakulásában kis mennyiségű *transz*-alkén képződését tapasztaltuk, a túlhidrogénezés mértéke pedig elhanyagolhatónak bizonyult. Az okt-4-in reakciójában nagyobb mértékű túlhidrogénezés ment végbe, amely feltehetően összefügg a reakciósebesség csökkenésével. A 62. ábra alapján megállapítható, hogy a reakció sebességét transzportfolyamatok szabályozták. A grafit-oxid rétegszerkezete miatt a *cisz*-alkénmolekulák deszorpciójának sebessége valószínűleg lecsökkent, ezáltal az aktív centrumokon ismételt adszorpciójuk mehetett végbe, amely a túlhidrogénezést segítette elő [34,35]. A hex-3-in kisebb mérete miatt azonban hidrogénezési reakciójában a fenti transzportgátlás előfordulását nem tapasztaltuk, amely feltehetően hozzájárult a Pd/GO_i kiemelkedő katalitikus teljesítményéhez.

A fenti reaktánsok átalakulását azonos kísérleti körülmények között hordozós Pd/C és Pd/graphimet katalizátorokon is megvizsgáltuk. Az adatokat a 24. táblázatban foglaltuk össze. A hordozós Pd katalizátorokon képződő reakciótermékek 40% konverzióhoz tartozó szelektivitása hasonló volt azokhoz, amelyeket Pd/GO_i esetében 100% konverziónál határoztunk meg (23. táblázat). A Pd/GO_i mintán vizsgált reakciókban 40% konverziónál a főtermékként képződő *cisz*-alkén szelektivitása hex-3-in esetében 98.8%-nak, okt-4-in esetében 94.9%-nak bizonyult. Eszerint a hex-3-in hidrogénezési reakciójában a legszelektívebb katalizátornak a Pd/GO_i tekinthető, míg okt-4-in átalakulásában az egyes minták szelektivitásában számottevő eltérést nem tapasztaltunk. A Pd/GO_i katalitikus aktivitása a hordozós katalizátorokét lényegesen meghaladta.

Alkinek hidrogénezése hordozós Pd katalizátorokon

Katalizátor ^a	Reaktáns	R [cm ³ H ₂ /perc·gPd]	TOF [s ⁻¹]	S _{cisz} ^b [%]	S _{transz} ^b [%]	S _{alkán} ^b [%]
Pd/C	Hex-3-in	34796	14.8	98.0	1.4	0.6
Pd/graphimet	Hex-3-in	42428	12.3	98.2	1.5	0.3
Pd/C	Okt-4-in	44336	18.9	94.1	0.4	5.5
Pd-graphimet	Okt-4-in	25249	7.3	95.8	0.2	4.0

^a m = 5 mg, T = 298 K, p = 10⁵ Pa, S:Pd = 2500

^b konverzió: 40%

Összességében megállapítható, hogy a különböző módon előállított Pd/grafit-oxid nanokompozitok szerkezete és katalitikus viselkedése alapvetően nem különbözött. A kationos tenzid jelenlétében szintetizált organofil Pd/GO jelentős felületi és rétegeközi fémtartalommal rendelkezett, redukált fémrészecskéi pedig az ioncserével előállított Pd/GO_i mintáénál kisebbek és egységesebb méretűek voltak. Az utóbbi minta fémtartalmának túlnyomó része a grafit-oxid lamellák között helyezkedett el, ezért katalitikus alkalmazása során az okt-4-in hidrogénezési reakciójában transzportfolyamatok váltak sebességhatározóvá. Belső alkinek átalakulásában a Pd/GO a Pd/GO_i mintánál aktívabb katalizátornak bizonyult, amely elsősorban felületi fémtartalmára, organofil tulajdonságára és fémrészecskéinek monodiszperz jellegére vezethető vissza. A minták rendkívül magas szelektivitása a hordozó rétegszerkezetével, valamint az anyagok rétegeközi fémtartalmával hozható összefüggésbe. A fenti reakciókban a Pd/grafit-oxid nanokompozitok a hagyományos hordozós Pd katalizátoroknál hatékonyabb katalizátoroknak bizonyultak, amely egyértelműen igazolta, hogy a grafit-oxid katalizátor-hordozóként kedvezően alkalmazható.

IV. MEZOPÓRUSOS KATALIZÁTOROK

1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Az M41S mezopórusos szilikátok csoportjába tartozó MCM-41-et 1992-ben Kresge fedezte fel [242]. Azóta széleskörűen tanulmányozták az MCM-41 szintézismódszereit és fizikai-kémiai alkalmazásait, valamint az anyag adszorpció, interkalációs és katalitikus tulajdonságait [243-247]. Az MCM-41 legjellemzőbb tulajdonsága szabályos pórusrendszere, amely 2-10 nm-es, hexagonális mezopórusokból áll [243,246,248]. Az anyag ezenkívül nagy fajlagos felülettel ($\sim 1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) és pórustérfogattal, valamint jelentős termikus stabilitással rendelkezik [246,247], ezért gázok és gőzök adszorpciójának modellezésére is felhasználható [244,246,249]. Az MCM-41 felületi tulajdonságai különböző atomok (B, Ti, V) beépítése révén megváltoztathatók, egyes komplexek és reaktánsmolekulák pedig a mezopórusokba is beléphetnek [244,246,250,251]. A fentiek alapján az MCM-41 számos katalitikus reakcióban alkalmazható katalizátorként, vagy fémkomplexek, ill. átmenetifém nanorészecskék hordozójaként [244,252-255]. Savas jellegük miatt az MCM-41 típusú anyagok krakkolási és hidrokrakkolási reakciók katalizátorai lehetnek [245], az adalékanyagokat tartalmazó, vagy szerves molekulákkal módosított MCM-41 származékok pedig a szerves katalízis területén alkalmazhatók [244,256,257].

Az MCM-41-et általában szilíciumtartalmú vegyületből állítják elő kationos tenzid alkalmazásával, amely a szabályos pórusszerkezetet az ún. micella alapú folyadékkristály-templát mechanizmus révén hozza létre [242,245]. A szintézis változatos kísérleti körülmények között, különböző pH-n, a micellaképződést elősegítő tenzidkoncentráció alkalmazásával végezhető [258]. A tenzid alkiláncának hossza az MCM-41 mezopórusainak méretét jelentősen befolyásolja [244,246,247]. A legrendezettebb MCM-41 pórusszerkezet 12-16 szénatomot tartalmazó kationos tenzidek segítségével alakítható ki [259]. Az MCM-41 típusú anyagok semleges és anionos tenzidek felhasználásával is előállíthatók [244,258], ekkor azonban kevésbé szabályos szerkezet jön létre [260,261]. Az irodalomban számos módszer található MCM-41 hordozós fémkatalizátorok előállítására, amelyek közül a legismertebb az impregnálás [262-264], a fémprekurzorral végzett ioncsere [264-266], a komplex prekursor adszorpciója [267,268], a fotokatalitikus redukció [269] és a fémkolloidok γ -sugarakkal történő besugárzása [270]. Egyes szintézismódszerekkel az is megvalósítható, hogy a redukált fém nanorészecskék az MCM-41 szerkezet mezopórusaiban képződjenek [270-272]. Ha pl. az MCM-41 vázat kationos tenziddel stabilizált, kolloid nemesfém nanorészecskék [273]

jelenlétében alakítják ki, akkor a mezopórusokban különálló fémklaszterek jelennek meg [274]. Az MCM-41 szabályos pórusszerkezete azáltal határozza meg a fémkristallitok méretét, hogy szabályozza a pórusokban elhelyezkedő fémrészecskék növekedését [275]. Az MCM-41 szerkezet mezopórusaiban előállított Pd részecskék elősegítik az alkének katalitikus hidrogénezési reakcióit [270,273], a hasonló típusú, Pt részecskéket tartalmazó MCM-41 típusú anyagok pedig enantioszelektív hidrogénezési reakciókban vizsgálhatók [276]. Érdemes azonban hangsúlyozni, hogy a mezopórusokban található fémrészecskék katalitikus alkalmazása az MCM-41 hordozós fémkatalizátorokénál sokkal kevésbé jellemző.

A jelenlegi munka keretében Pd-, ill. Pt nanorészecskéket állítottunk elő MCM-41 hordozó felhasználásával. Az irodalomból ismert eljárásokon kívül újfajta szintézismódszert alkalmaztunk, amelyben az MCM-41 váz kationos tenziddel szabályozott kialakítását [244,246,247] az azonos tenziddel stabilizált fém nanorészecskék szintézisével kapcsoltuk össze [54,277]. Pd-MCM-41 esetében a fenti módszert kétféle módon végeztük (A és B módszer).

A módszer

Az MCM-41 váz prekursorát kationos tenziddel stabilizált Pd szolhoz adtuk, majd elvégeztük a prekursor hidrolízisét, amely tömény tenzidoldatban, redukált Pd részecskék jelenlétében ment végbe. Ezt követte a reakcióelegy hidrotermális kezelése, majd a kationos tenzid Soxhlet extrakcióval történő eltávolítása.

B módszer

Az MCM-41 váz prekursorát Pd komplexet és kationos tenzidet tartalmazó fémtartalmú kolloid micellás rendszerhez adtuk, amely a komplex-tenzid aggregátumok szolubilizációja révén jött létre. A szilika prekursor hidrolízise a fémtartalmú micellákat tartalmazó tömény tenzidoldatban történt, a Pd(II) részecskék redukcióját pedig a mezopórusos szerkezet kialakítása után végeztük el. Végül az előző módszerhez hasonlóan hidrotermális kezelést és Soxhlet extrakciót alkalmaztunk.

A fenti szintézismódszerek között alapvető különbséget jelentett, hogy a redukált Pd nanorészecskéket az MCM-41 szerkezet kialakítása előtt (A módszer), vagy után (B módszer) hoztuk létre.

2. KÍSÉRLETI RÉSZ

2.1. A katalizátorok előállítása

2.1.1. Pd-MCM-41 előállítása ismert módszerrel (Pd-MCM-1, Pd-MCM-2)

A Pd-MCM-41 mintákat ismert szintézismódszer [247] alapján állítottuk elő, amely az MCM-41 vázat és a Pd részecskéket egyidejűleg hozta létre. A PdCl₂ prekuzort (0.55 mmol) 120 cm³ desztillált vízben feloldottunk, hozzáadtunk 9.5 g 25% ammónia oldatot, majd 2.4054 g C₁₆TAB kationos tenzidet. Ezután az elegyhez 10 g 98% tetraetil-ortoszilikátot (TEOS) csepegtettünk. Az elegyet 1 órán át kevertettük, majd desztillált vízzel háromszor átmostuk. Az anyagot szobahőmérsékleten 12 órán át szárítottuk, ezután N₂ atmoszférában 813 K-re hevítettük, és a templát eltávolítása érdekében 5 órán át kalcináltuk. A prekuzor redukcióját sztatikus hidrogénező reaktorban, 300 K-en, 2 óráig végeztük. A továbbiakban tanulmányozott minták (Pd-MCM-1 és Pd-MCM-2) fémtartalma ICP-AES analízis alapján 1.39%, ill. 5.85% volt.

2.1.2. Pd-MCM-41 előállítása az „A” szintézismódszerrel (Pd-MCM-3)

14.4.g C₁₄TAB kationos tenzidet 80 cm³ desztillált vízben feloldottunk, majd hozzáadtuk a K₂[PdCl₄] prekuzor híg vizes oldatát. Ekkor vörös színű, vízben oldhatatlan [C_nTA]₂[PdBr₄] só képződött, amely kevertetés hatására a tenzidet tartalmazó micellákban szolubilizálódott. Ezáltal Pd komplexet és tenzidet tartalmazó fémtartalmú micellák keletkeztek. A komplex redukcióját 5 M vizes hidrazinoldat feleslegével végeztük, amelynek hatására az oldat színe narancssárgáról sötétbarnára változott. A képződött Pd hidroszolhoz cseppenként 18.7 g of Na₂Si₃O₇ oldatot adtunk, majd a kapott szuszpenzió pH-ját 50% kénsavoldattal 10-re állítottuk be. Az anyagot 4 órán át kevertettük, majd 6 napon át 383 K-en melegítettük. A hidrotermális kezelést követően a szilárd anyagot leszűrtük, és megszáritottuk. A tenzidet Soxhlet-extrakcióval távolítottuk el, amelyet 30 órán át, metanol:cc HCl=30:1 eleggyel végeztünk. Az anyagot leszűrtük, megszáritottuk, majd felhasználásig vákuum szárítószekrényben tároltuk. ICP-AES analízis alapján a minta (Pd-MCM-3) fémtartalma 1.47 %-nak bizonyult.

2.1.3. Pd-MCM-41 előállítása a „B” szintézismódszerrel (Pd-MCM-4)

14.4 g C₁₄TAB kationos tenzidet feloldottunk 100 cm³ desztillált vízben, majd hozzáadtuk a K₂[PdCl₄] prekursor híg vizes oldatát. A kapott vörös színű szerves só szolubilizációja kvázi-homogén, fémtartalmú micellás rendszer képződését eredményezte. Ehhez 18.7 g of Na₂Si₃O₇ oldatot csepegtettünk, amelynek hatására az oldat narancssárga színe halványsárgára változott. A szuszpenzió pH-ját 50% kénsavoldattal 10-re állítottuk be, az anyagot 6 órán át kevertettük, majd vizes hidrazinoldat feleslegét adtuk hozzá. Ekkor a szuszpenzió színe szürkésbarnára változott, amely igazolta, hogy a Pd(II) ionok redukciója végbement. Az anyag hidrotermális kezelését és tisztítását az „A” módszer szerint végeztük. ICP-AES analízis alapján a minta (Pd-MCM-4) fémtartalmát 0.5%-nak találtuk.

2.1.4. MCM-41 előállítása

Összehasonlító vizsgálatok céljára az A és B módszer alapján palládiumot nem tartalmazó MCM-41-et is előállítottunk.

2.1.5. Hordozós Pd katalizátorok előállítása

Pd/SiO₂

Száraz MCM-41-et [247] szuszpendáltunk NaBH₄ 3 moldm⁻³ vizes oldatában. Az oldatot szobahőmérsékleten 15 percig kevertettük, hozzáadtunk 0.84 mmol PdCl₂-t és 10 cm³ 5.25% NH₄OH-t, majd a keverést addig folytattuk, amíg a hidrogén fejlődése megszűnt. Az anyagot leszűrtük, desztillált vízzel háromszor átmostuk, majd vákuumban, 393 K-en, 12 órán át szárítottuk. A minta ICP-AES analízissel meghatározott Pd tartalma 8.64%-nak, diszperzitása TEM mérések alapján 1.7%-nak adódott. Az anyag röntgendiffrakciós vizsgálata az eredeti MCM-41 szerkezet megszűnését mutatta ki, ezért a katalizátort SiO₂-hordozós Pd-katalizátornak tekintettük, amelyet a továbbiakban Pd/SiO₂-ként jelöltünk.

Pd/Cabosil

Az anyagot amorf szilícium-dioxid hordozó (Cabosil) és PdCl₂ prekursor felhasználásával, impregnálással készítettük. A prekursor redukcióját és klórtartalmának

eltávolítását áramlásos reaktorban, 773 K-en, H₂ áramban, 16 órán át végeztük [278]. A minta fémtartalma 3%-nak, diszperzitása 18.7%-nak bizonyult.

2.1.6. Pt-MCM-41 előállítása

15.9 g C₁₄TAB kationos tenzidet 105 cm³ desztillált vízben feloldottunk, majd hozzáadtuk 0.026 mmol K₂[PtCl₄] vizes oldatát. A képződött halványsárga Pt szolhoz mágneses keverés közben lassan 20.5 g of Na₂Si₃O₇ oldatot csepegtettünk. A kapott sűrű szuszpenzió pH-ját 10-re állítottuk be, majd a keverést 6 órán át folytattuk. A prekursor redukcióját NaBH₄ feleslegével végeztük, majd az anyagot további 12 órán át kevertettük. A szuszpenzió színe kb. 60 perc múlva szürkére változott, amely jelezte, hogy a Pt(II) ionok redukciója végbement. Az anyag hidrotermális kezelését 383 K-en, 6 napon át végeztük, majd a szilárd anyagot leszűrtük és szárítottuk. A templát eltávolítását Soxhlet extrakcióval, a 2.1.1. pontban ismertetett módon végeztük. Az anyagot leszűrtük, 343 K-en 12 órán át szárítottuk, és felhasználásig vákuum szárítószekrényben tároltuk. ICP-AES analízis szerint a minta fémtartalma 0.07%-nak bizonyult.

2.2. A minták műszeres jellemzése

Az anyagok fajlagos felületét és pórusméretét N₂ szorpcióval határoztuk meg. A minták előkezelését és a méréseket a II/2.2.2. pontban ismertetett módon végeztük. Az átlagos pórusátmérőt az izotermák deszorpciós ágának figyelembevételével, a BJH módszer [177,279] alapján számítottuk.

A minták röntgendiffrakciós vizsgálata Philips PW 1820 diffraktométerrel, az I/1.2.2. fejezetben leírt módon történt. Az MCM-41 szerkezet d₁₀₀ rétegtávolságát az elsőrendű Bragg reflexiók alapján határoztuk meg. Az anyagra jellemző rácsparamétert (a), amely az MCM-41 szerkezetben két szomszédos póruscentrum átlagos távolságát fejezi ki, az $a = d_{100} \cdot (2/\sqrt{3})$ összefüggés alapján számítottuk [243,275,280].

Az anyagok fémtartalmát elektronmikroszkópos felvételekkel, az I/1.2.2. fejezetben ismertetett módon jellemeztük.

2.3. A katalitikus reakció kivitelezése

A Pd-MCM-1 és Pd-MCM-2 katalitikus tulajdonságait fenilacetilén, but-3-in-1-ol, okt-4-in és 1-fenilbut-1-in folyadékfázisú hidrogénezési reakciójában vizsgáltuk. A méréseket 5 mg katalizátor felhasználásával végeztük. Az S:Pd arány minden esetben 2000 volt, az 1-fenilbut-1-in reakciójának kivételével, amelyre S:Pd=1000 arányt alkalmaztunk.

A Pd-MCM-3 és Pd-MCM-4 katalitikus viselkedését pent-1-in, hex-1-in és hex-3-in hidrogénezési reakciójában, 5 mg katalizátor és S:Pd=1000 alkalmazásával tanulmányoztuk.

A Pt-MCM-41 mintát ciklohexén, sztirol, pent-1-in és hex-1-in hidrogénezési reakciójában, 20 mg katalizátor és S:Pd=1000-5000 arány alkalmazásával vizsgáltuk.

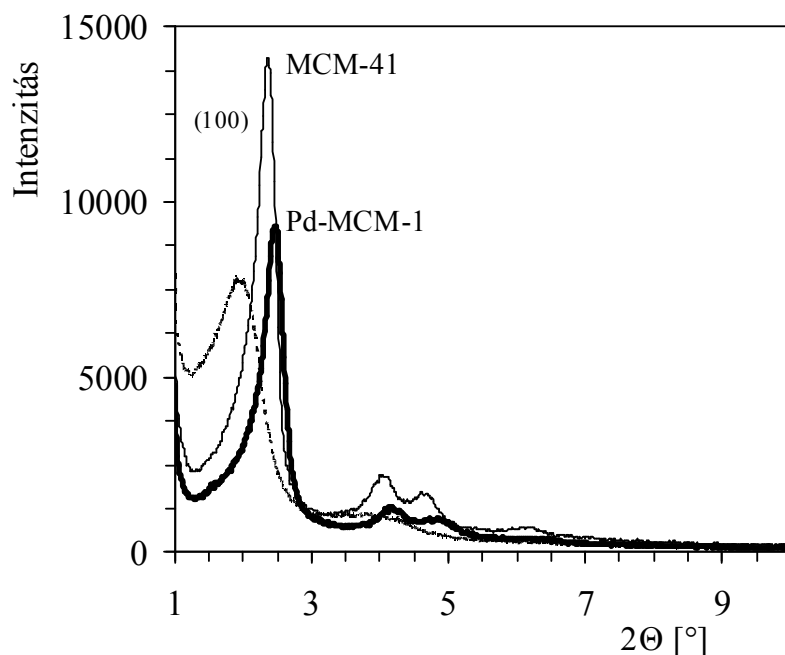
A méréseket 298 K-en, 10^5 Pa nyomáson, toluolban végeztük. A katalizátorok előkezelése és a mérések kivitelezése az I/1.2.3. fejezetben megadott módon történt. A termékösszetételt HP 5890 gázkromatográffal, DB-1, HP-1 és HP-5 kapillárkolonnák felhasználásával határoztuk meg.

3. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

3.1. A Pd-MCM-41 minták szerkezete

3.1.1. Pd-MCM-1 és Pd-MCM-2

Az MCM-41 és a Pd-MCM-41 minták röntgendiffraktogramján (61. ábra) jól láthatók az MCM-41 szerkezetre jellemző, alacsony diffrakciós szögeknél ($2\Theta=1.5-5^\circ$) megjelenő Bragg reflexiók. Az intenzív d_{100} csúcsok, valamint a kisebb intenzitású d_{110} és d_{200} csúcsok előfordulása az MCM-41 váz hexagonális szimmetriájú pórrendszerével hozható összefüggésbe, amely igazolta az anyagok szerkezetének hosszútávú rendezettségét [247,281]. A minták jellemző adatait a 25. táblázatban foglaltuk össze.



61. ábra

Az MCM-41 és a Pd-MCM-41 minták röntgendiffraktogramja

A magasabb fémtartalmú minta d_{100} reflexiója alacsonyabb diffrakciós szögnél jelent meg, ezért a rácsparaméter értéke megnőtt. A Pd-tartalmú mintákra kapott csúcsok intenzitásának csökkenése az eredeti MCM-41 szerkezethez képest kisebb rendezettség előfordulására utal. A minta Pd tartalmának növelése csökkentette az anyag kristályos jellegét, a jellegzetes MCM-41 szerkezetet azonban nem változtatta meg. A Pd-MCM-41 minták N_2 szorpciós izotermáit a 62. ábra mutatja be.

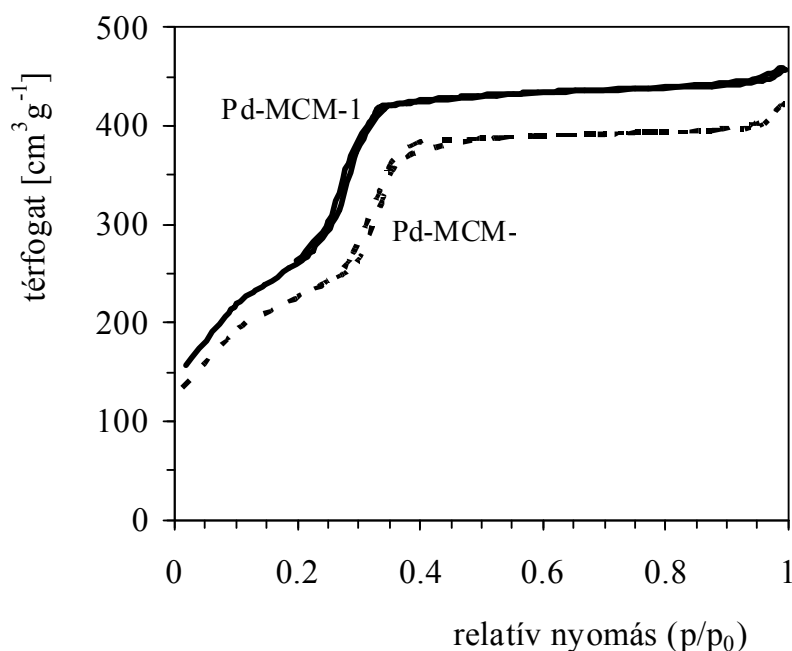
Az MCM-41 és a Pd-MCM41 jellemző adatai

Minta	Pd [%]	A_{SBET} [$m^2 g^{-1}$]	d_p^a [nm]	V_p^b [$cm^3 g^{-1}$]	d_{100}^c [nm]	a^d [nm]	d_{TEM}^e [nm]	Pd _s /Pd
Pd-MCM-41	---	1239	2.39	0.82	3.76	4.34	---	---
Pd-MCM-1	1.39	1099	2.38	0.67	3.60	3.60	23	0.082
Pd-MCM-2	5.85	806	2.83	0.60	4.63	4.63	10	0.136

^a átlagos pórusméret
^d rácsparaméter

^b pórustérfogat
^e átlagos részecskeméret

^c az MCM-41 periodicitása
^f diszperzitás

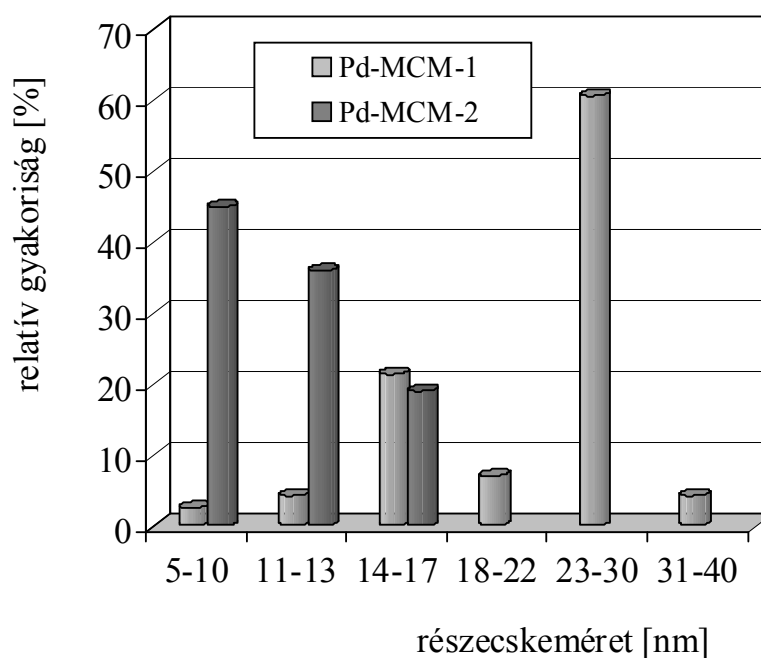


62. ábra

A Pd-MCM-41 minták N₂ sorpció izotermái

Az adszorbeált mennyiség $p/p_0=0.2-0.35$ -nél tapasztalt jelentős növekedése a mezopórusokban végbemenő kapilláris-kondenzáció előfordulásával értelmezhető [247]. Az izotermákon megjelenő hiszterézishurok előfordulása arra utal, hogy a pórusok feltöltődése és kiürülése reverzibilis folyamat [278]. Az adszorpció és deszorpció ágak meredeksége alapján pedig arra következtethetünk, hogy a pórusok szűk mérettartományban helyezkednek el [282]. A Pd-MCM-2 izotermájának adszorpció és deszorpció ága magasabb relatív nyomás felé

tolódott el, amely a pórusméret növekedésével hozható összefüggésbe. Az izoterma telítési szakaszának jelentős hossza pedig arra utal, hogy a mintákban másodlagos mezopórusok nem fordultak elő [279]. Az MCM-41 hordozó fajlagos felületének értéke az irodalomban megadott adatokhoz hasonlóan bizonyult [247,279]. A Pd-tartalmú mintákra ennél alacsonyabb értéket határoztunk meg, és hasonló tendenciát állapítottunk meg a pórustérfogatok esetében is [281]. A Pd-MCM-1 átlagos pórusmérete az eredeti MCM-41 mintától nem különbözött, tehát a Pd részecskék képződése a hordozó szerkezetét alapvetően nem változtatta meg. A Pd-MCM-2 pórusmérete azonban megnőtt, amely arra utal, hogy a Pd részecskék kialakulásának hatására a mezopórusok kitágultak. Ezt a megállapítást a röntgendiffrakciós mérések eredményei is alátámasztották.



63. ábra

A Pd-MCM-41 minták részecskeméret-eloszlása

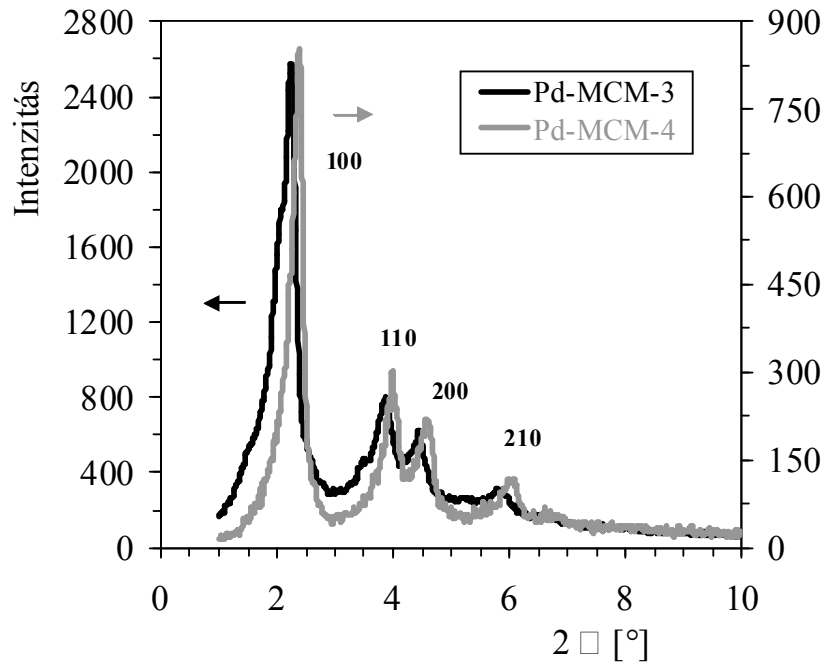
A 63. ábrán látható a Pd-MCM-41 minták felületén kimutatott fémrészecskék méreteloszlásának lényeges különbsége. A Pd-MCM-1 felületi részecskéi széles mérettartományban (5-40 nm) helyezkedtek el, a magasabb fémtartalmú minta Pd részecskéinek túlnyomó része viszont 11 nm-nél kisebbnek bizonyult. Ennek megfelelően a Pd-MCM-1 átlagos részecskemérete 23 nm, a Pd-MCM-2 mintáé 10 nm volt. A különböző fémtartalmú minták esetében tehát a Pd részecskék kialakulása során végbemenő göcképződés és göcnövekedés mértéke jelentősen különbözött [283].

A fenti eredmények igazolták a Pd-MCM-41 minták mezopórusos szerkezetét, másrészt arra utaltak, hogy a Pd nanorészecskék képződésének hatására csökkent az MCM-41 váz szimmetriája és kristályos jellege. Az anyagok jelentős felületi fémtartalmuk miatt MCM-41 hordozós Pd katalizátoroknak tekinthetők. Mivel 5 nm-nél kisebb Pd részecskék képződését nem tapasztaltuk, ezért nem valószínű, hogy a mezopórusokban fémrészecskék találhatók. Korábban SBA-15 típusú anyagok mezopórusaiban 2-10 nm-es fémrészecskéket állítottak elő, amely a pórusok kitágulását eredményezte [284]. Ennek ismeretében a Pd-MCM-2 csökkent fajlagos felülete, megnövekedett periodicitása és pórusmérete alapján feltételezhető, hogy kisméretű Pd részecskéinek egy része a mezopórusokban helyezkedik el.

3.1.2. Pd-MCM-3 és Pd-MCM-4

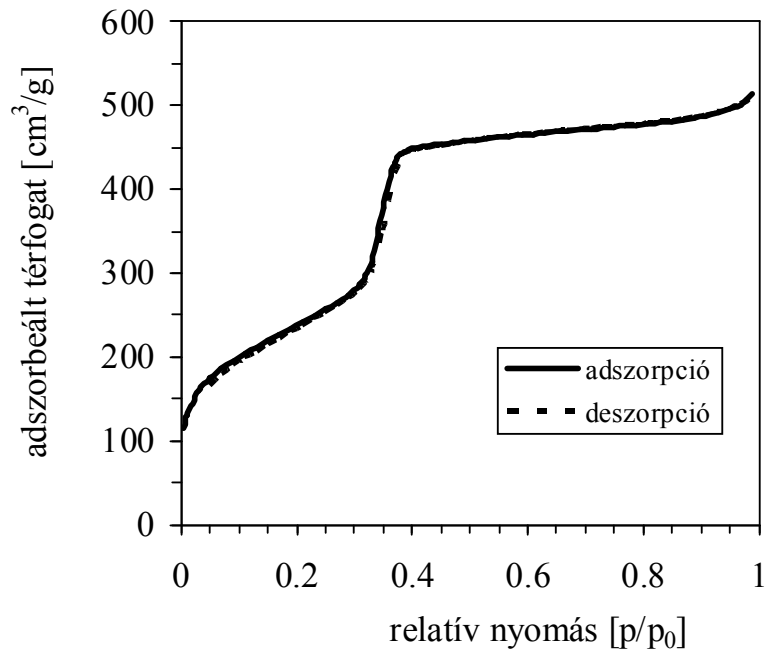
A minták röntgendiffraktogramján (64. ábra) jól láthatók az MCM-41 hexagonális pórusrendszerére jellemző Bragg reflexiók, amely az anyagok szerkezetének hosszútávú rendezettségére utal. Az anyagok N₂ szorpciós izotermáinak menete rendkívül hasonlóan bizonyult. Az adszorpciós és deszorpciós ágak egybeesése megfelel az irodalmi adatoknak, amelyek szerint C₁₄-MCM-41 típusú anyagok esetében hiszterézishurok nem fordult elő [243,246]. A Pd-MCM-4 minta N₂ szorpciós izotermáját a 65. ábrán tüntettük fel. A N₂ felvétel szűk nyomástartományban történő jelentős növekedése arra utal, hogy a primer mezopórusokban végbement a N₂ kapilláriskondenzációja. Az adszorpciós és deszorpciós ágak számottevő meredeksége pedig arra enged következtetni, hogy a mezopórusok szűk mérettartományban helyezkedtek el [281]. Másodlagos mezopórusok jelenlétét nem mutattuk ki. A kapilláriskondenzáció azonos relatív nyomáson ($p/p_0 = 0.34$) történt, tehát a minták átlagos pórusátmérőjének értéke hasonló volt [279,280].

dc_13_10¹¹⁸



64. ábra

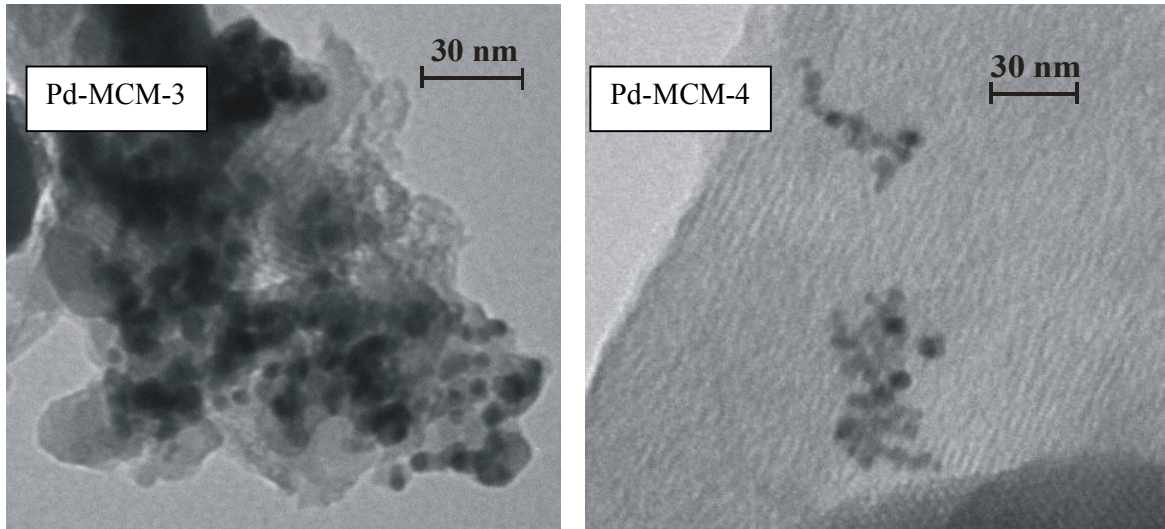
A Pd-MCM-3 és Pd-MCM-4 röntgendiffraktogramja



65. ábra

A Pd-MCM-4 N_2 szorpciós izotermája

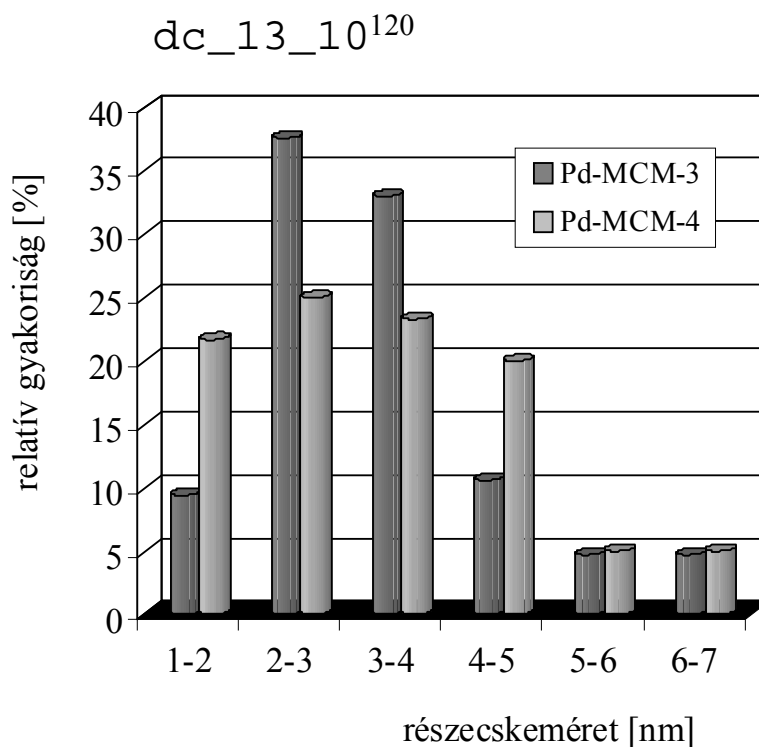
A Pd-MCM-3 elektronmikroszkópos felvételén (66. ábra) a hordozó külső felületén elhelyezkedő, gömbszimmetrikus Pd részecskék láthatók. A mezopórusok belsejében fémrészecskék nem azonosíthatók. Megfigyelhető a Pd kristallitok szabályos elrendeződése, amely az MCM-41 hordozó rendezett pórus szerkezetével hozható összefüggésbe.



66. ábra

A Pd-MCM-3 és a Pd-MCM-4 elektronmikroszkópos felvétele

A Pd-MCM-4 minta felvételén jól felismerhető a hordozó szabályos pórus szerkezete, ezenkívül megállapítható, hogy a redukált Pd részecskék mérete az MCM-41 pórusméretével összemérhető. A fémrészecskék megnyúlt alakja, alacsony kontrasztja és irányított elrendeződése egyaránt arra utal, hogy a redukált Pd kristallitok a mezopórusok belsejében helyezkednek el. A Pd-részecskék méreteloszlását a 67. ábrán tüntettük fel. A részecskék mérettartománya mindkét minta esetében azonos volt (1-7 nm), méreteloszlásuk azonban lényeges különbséget mutatott. A Pd-MCM-3 részecskéinek 70%-a esett a 2-4 nm tartományba, míg a Pd-MCM-4 minta esetében ez az arány 48% volt. Ezzel szemben az 1-2 nm-es, és a 4-5 nm-es részecskék előfordulásának gyakorisága az előbbi minta esetében 10%-nál kevesebb, az utóbbi esetében 20%-nál több volt. Az 5-7 nm átmérőjű részecskék mindkét anyagban sokkal kisebb mennyiségben fordultak elő. A fenti különbségek ellenére az átlagos részecskeméret értéke nagyon hasonlóan bizonyult: a Pd-MCM-3 mintáé 3.24 nm, a Pd-MCM-4 mintáé 3.35 nm volt.



67. ábra

A Pd-MCM-3 és a Pd-MCM-4 részecskeméret-eloszlása

Az elektronmikroszkópos vizsgálatok szerint tehát a redukált Pd részecskék méretének szabályozását mindkét előállítási módszer esetében sikerült megvalósítani, bár a szintézislépések sorrendje a Pd részecskék elhelyezkedését és méreteloszlását jelentősen befolyásolta. A minták szerkezetvizsgálatára vonatkozó adatokat a 26. táblázatban foglaltuk össze. A Pd-MCM-3 fajlagos felületének alacsonyabb értéke a hordozó kisebb mértékű szerkezeti rendezettségére utal [243], ennek ellenére a Pd tartalmú minták szerkezeti adatai az MCM-41 adataihoz nagyon hasonlóknak bizonyultak. A Pd részecskék képződése tehát az MCM-41 hordozó szabályos pórus szerkezetét jelentősen nem változtatta meg [272]. Az átlagos pórusátmérők N₂ szorpciós mérésekkel meghatározott értéke a röntgendiffrakciós vizsgálatok alapján számított értékekkel jó egyezést mutatott, és az átlagos részecskemérettel összemérhetőnek bizonyult.

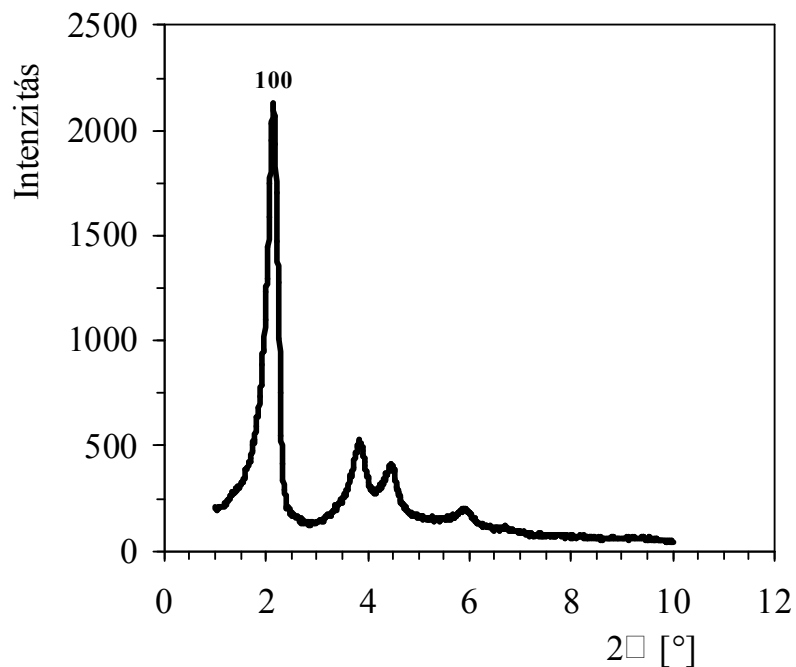
A Pd-MCM-3 és Pd-MCM-4 minták szerkezetvizsgálata

Minta	Pd [%]	$A_{\text{SBET}} [\text{m}^2\text{g}^{-1}]$	$D_{100} [\text{nm}]^{\text{a}}$	$d_p [\text{nm}]^{\text{b}}$	$d_p [\text{nm}]^{\text{c}}$	$V_t [\text{cm}^3\text{g}^{-1}]^{\text{d}}$	D^{e}
Pd-MCM-3	1.47	876	4.08	3.62	3.71	0.79	0.37
Pd-MCM-4	0.5	1037	3.78	3.54	3.36	0.92	0.35
MCM-41	0	1042	3.98	4.17	3.60	1.09	---

^a az MCM-41 periodicitása ^b átlagos pórusátmérő
^c átlagos pórusméret, $d_p = d_{100} \cdot (2/\sqrt{3}) - 1$ ^d teljes pórustérfogat ^e Pd diszperzitás

3.1.3. Pt-MCM-41

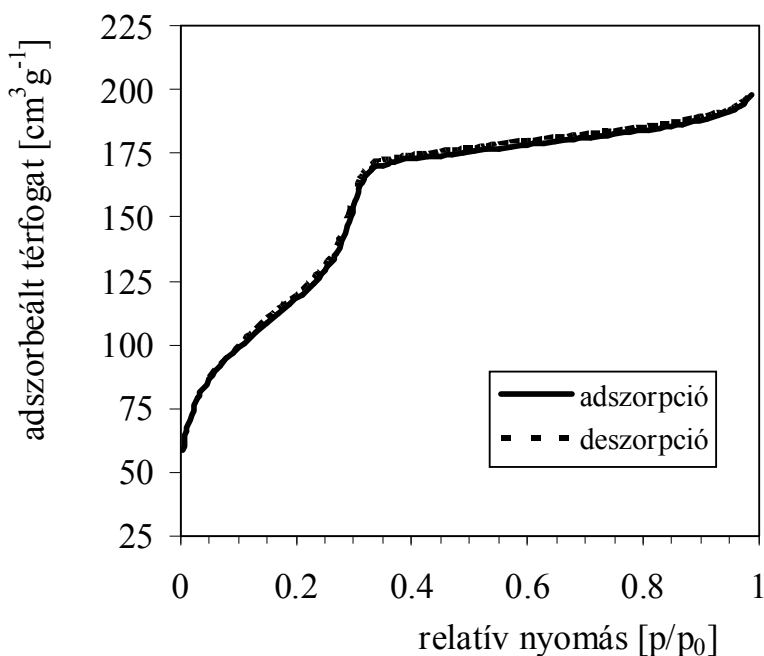
Az anyag röntgendiffraktogramján (68. ábra) megtalálhatók az MCM-41 hexagonális szimmetriájú szerkezetére jellemző diffrakciós csúcsok [281], amely szerint a redukált Pt részecskék képződése a hordozó hosszútávú rendezettségét nem csökkentette. Az anyag periodicitása (4.05 nm) alapján az átlagos pórusátmérő értékére 3.67 nm-t határoztunk meg.



68. ábra

A Pt-MCM-41 röntgendiffraktogramja

A Pt-MCM-41 N₂ szorpciós izotermáját a 69. ábra mutatja be. Az adszorbeált mennyiség ugrásszerű növekedése, amely a N₂ kapilláris-kondenzációjához rendelhető, szűk relatív nyomástartományban ($p/p_0 = 0.24-0.34$) figyelhető meg. Magasabb relatív nyomáson a meredekség csak kismértékben változott, amely arra utal, hogy a pórusok feltöltődése az inflexiós pontban, $p/p_0=0.29$ -nél ment végbe [294,295]. Az izoterma deszorpciós ága az adszorpciós ággal egybeesett, hiszterézishurok nem alakult ki, amely a nagyfokú szerkezeti rendezettséggel rendelkező anyagokra jellemző [243,281]. A minta fajlagos felülete $510 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, átlagos pórusmérete 3.25 nm volt, amely a röntgendiffraktogramból meghatározott értékkel jó egyezést mutatott.

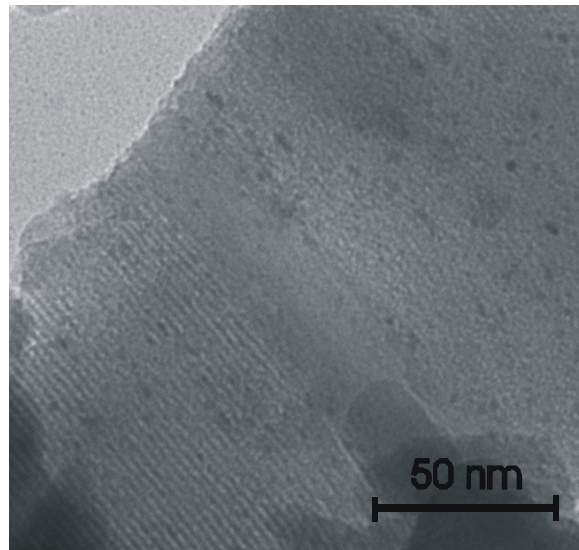


69. ábra

A Pt-MCM-41 N₂ szorpciós izotermája

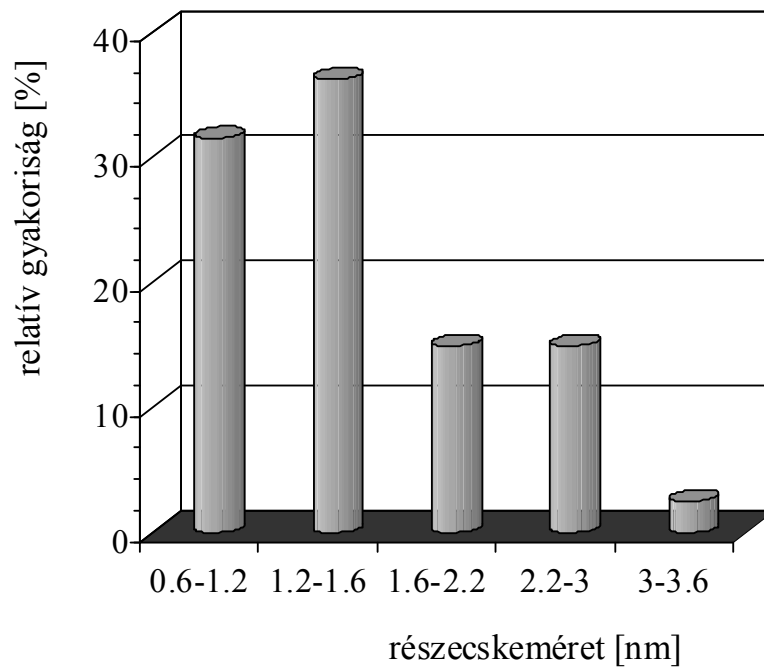
A Pt-MCM-41 elektronmikroszkópos felvételén (70. ábra) a hordozó szabályos pórus szerkezete és a Pt nanorészecskék elrendeződése egyaránt jól felismerhető. Látható, hogy a minta fémtartalmának túlnyomó része a mezopórusok belsejében helyezkedett el, a felületi Pt kristallitok mennyisége lényegesen kevesebb volt. A Pt-részecskék méreteloszlását a 71. ábrán tüntettük fel.

dc_13_10¹²³



70. ábra

A Pt-MCM-41 elektronmikroszkópos felvétele



71. ábra

A Pt-MCM41 részecskeméret-eloszlása

A Pt-MCM-41 előállítása során alkalmazott NaBH₄-es redukció kisméretű, monodiszperz Pt részecskék képződését eredményezte. A 0.6-3.6 nm mérettartományban

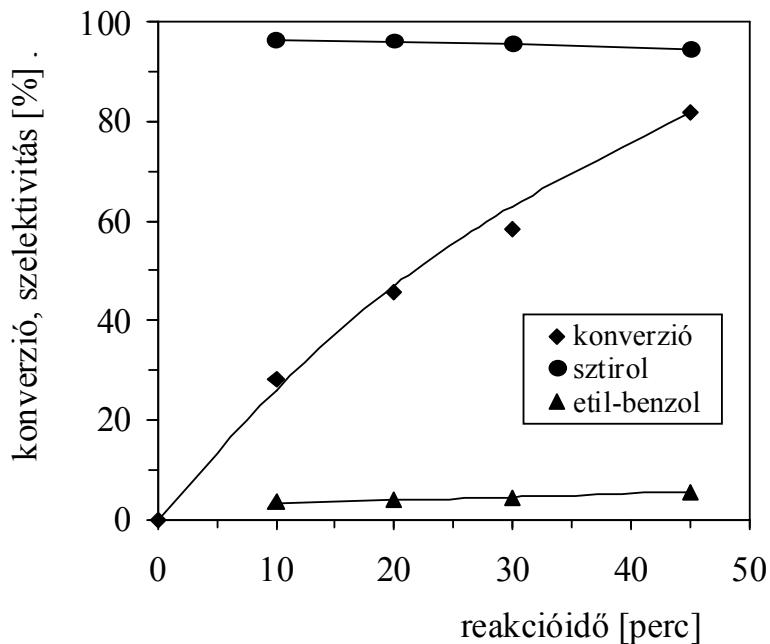
található Pt részecskék 68%-a 1.6 nm-nél kisebbnek, a 3 nm-nél nagyobb részecskék gyakorisága pedig mindössze 2.5%-nak bizonyult. Az átlagos részecskeméret értékére 1.52 nm-t határoztunk meg, amely a hordozó pórusméreténél lényegesen kisebb volt. A redukált Pt részecskék kis mérete és monodiszperz jellege a mezopórusok belsejébe történő beépülésüket várhatóan elősegítette. A Pt-MCM-41 diszperzitása a $D=0.985/d$ összefüggés [296] szerint 0.65-nek adódott.

3.2. Katalitikus hidrogénezési reakciók

3.2.1. Pd-MCM-1 és Pd-MCM-2 katalizátorok

3.2.1.1. Terminális alkinok hidrogénezése

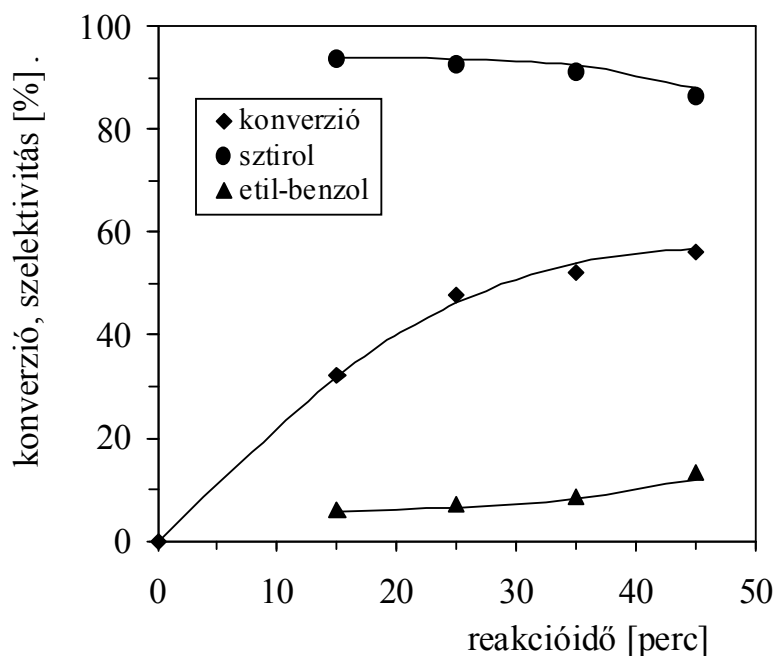
A 72. ábra a fenilacetilén Pd-MCM-1 katalizátoron végbemenő átalakulását mutatja be. A katalizátor jelentős hidrogénező aktivitását igazolja, hogy 45 perc alatt a reaktáns 82%-a alakult át, miközben a sztirol képződésének kezdeti magas szelektivitása (97%) lényegesen nem csökkent. A 73. ábrán látható, hogy a Pd-MCM-2 azonos körülmények között kisebb



72. ábra

Fenilacetilén hidrogénezése Pd-MCM-1 katalizátoron

dc_13_10¹²⁵

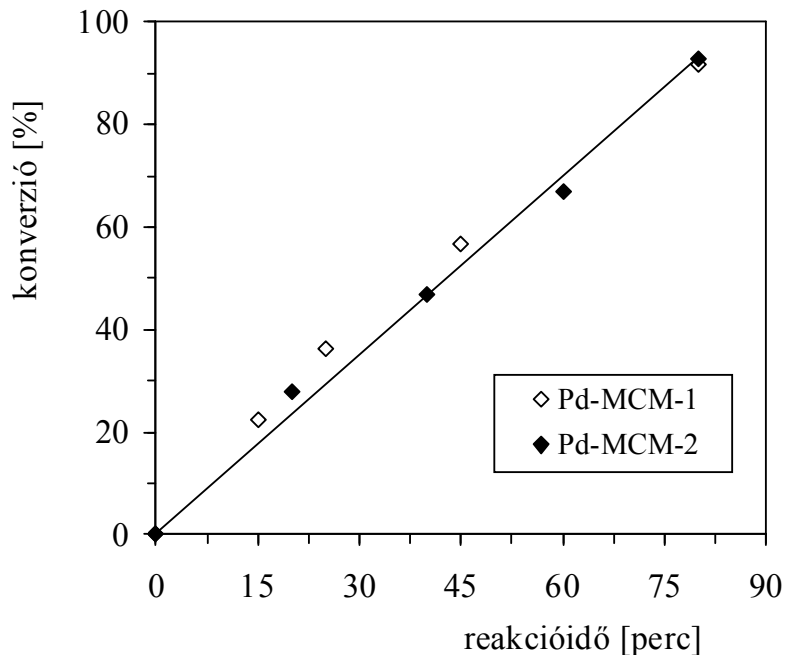


73. ábra

Fenilacetilén hidrogénezése Pd-MCM-2 katalizátoron

aktivitással rendelkezett. Az utóbbi mintán a reaktáns lényegesen nagyobb mértékű túlhidrogénezését figyeltük meg, amely jelentősen csökkentette a sztirol képződésének szelektivitását. A túlhidrogénezés előfordulását alacsony konverziók esetén is tapasztaltuk, eszerint a Pd-MCM-41 katalizátorokon az etil-benzol képződése közvetlen és közvetett úton egyaránt végbemehet [34,285]. A fentiek szerint fenilacetilén átalakulásában a Pd-MCM-1 minta hatékonyabb katalizátornak bizonyult.

A 74. ábrán a but-3-in-1-ol Pd-MCM-41 katalizátorokon végbemenő átalakulása látható. A hármas kötésű alkoholok Pd katalizátorokon végbemenő szelektív hidrogénezése során mellékreakcióként a túlhidrogénezésen kívül a hidroxilcsoport hidrogenolízise is végbemehet [36,286]. Hidrotalcit hordozós Pd katalizátorok alkalmazása esetén a főtermékként keletkező *cisz*-alkenol szelektivitására korábban 91%-ot határoztak meg [287]. A fenti reakcióban a minták katalitikus aktivitása rendkívül hasonlóknak, a reakciósebesség pedig a reaktáns koncentrációjától függetlennek bizonyult.



74. ábra

But-3-in-1-ol hidrogénezése Pd-MCM-41 katalizátorokon

Az alkén képződésének szelektivitása mindkét katalizátor esetében 100%-nak adódott, túlhidrogénezés, ill. hidrogenolízis tehát nem fordult elő, amely igazolta a Pd-MCM-41 minták nagymértékű hidrogénező aktivitását.

A terminális alkinek hidrogénezési reakcióira vonatkozó adatokat a 27. táblázatban foglaltuk össze. Fenilacetilén átalakulásában a Pd-MCM-41 katalizátorok lényegesen nagyobb aktivitással rendelkeztek, mint a but-3-in-1-ol reakciójában. A Pd-MCM-1-re meghatározott kezdeti sebességek és turnover frekvenciák a Pd-MCM-2-re vonatkozó értékeket mindkét átalakulásban jelentősen meghaladták, a konverziók értékében azonban számottevő eltérést nem tapasztaltunk. Azonos konverziónál a sztirol képződésének szelektivitása a Pd-MCM-2 mintán lényegesen alacsonyabb volt, a but-3-in-1-ol reakciójában azonban túlhidrogénezés még magas konverziónál sem fordult elő. A katalizátorok hatékonyságát tehát fémtartalmuk jelentősen nem befolyásolta. Összességében megállapítható, hogy terminális alkinek hidrogénezési reakciójában mindkét Pd-MCM-41 minta nagymértékben aktív és szelektív katalizátornak bizonyult.

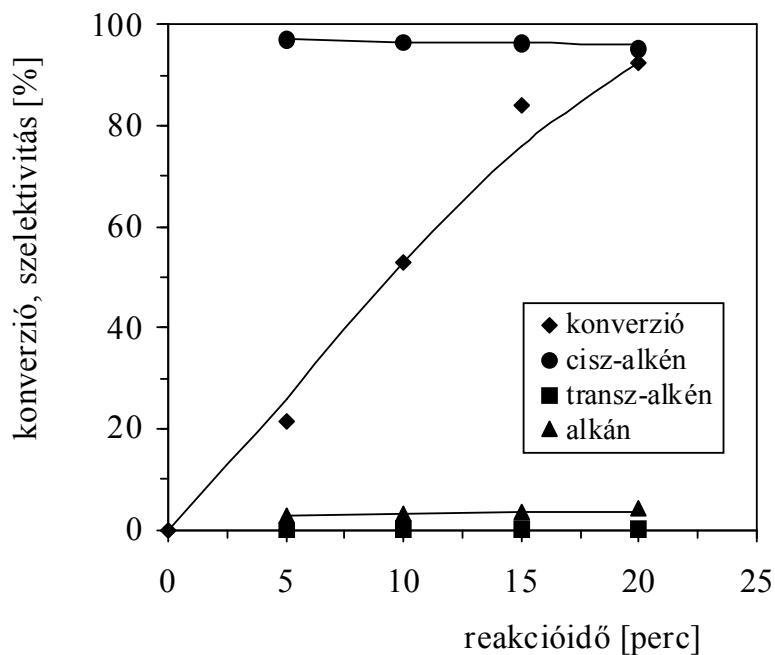
Terminális alkinek hidrogénezése Pd-MCM-1 és Pd-MCM-2 katalizátoron

Katalizátor	Reaktáns	R [cm ³ H ₂ /perc·g Pd]	TOF [s ⁻¹]	Konverzió [%]	S _{alkén} [%]	S _{alkán} [%]
Pd-MCM-1 ^a	Fenilacetilén	14566	12.9	58.1	95.5	4.5
Pd-MCM-2 ^b	Fenilacetilén	9568	5.1	56.4	84.1	15.9
Pd-MCM-1 ^c	But-3-in-1-ol	6838	6.0	91.8	100	0
Pd-MCM-2 ^c	But-3-in-1-ol	4729	2.5	93.1	100	0

^a reakcióidő: 30 perc^b reakcióidő: 45 perc^c reakcióidő: 80 perc

3.2.1.2. Belső alkinek hidrogénezése

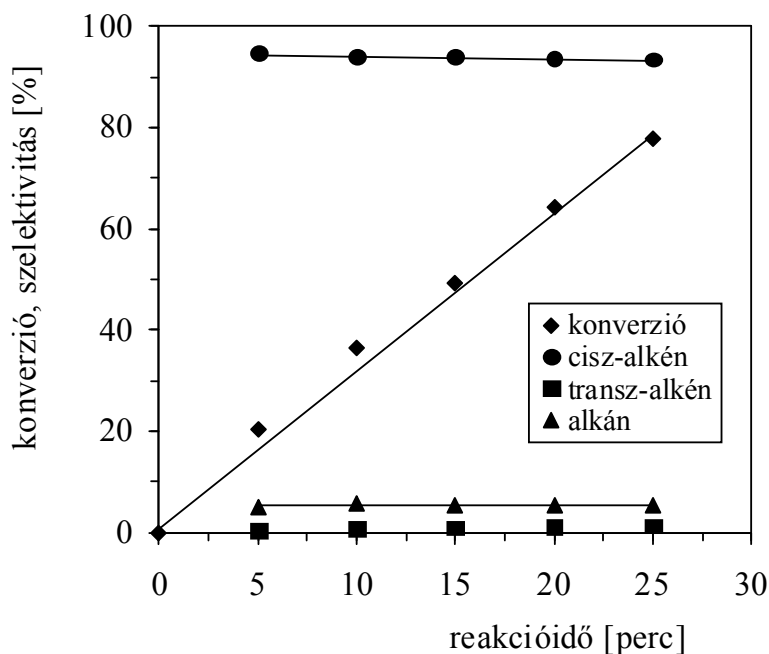
Az okt-4-in átalakulására meghatározott adatokat a 75. és 76. ábra mutatja be.



75. ábra

Okt-4-in hidrogénezése Pd-MCM-1 katalizátoron

A Pd-MCM-1 mintán a reaktáns 92.6%-a 20 perc alatt átalakult, miközben a *cisz*-alkén 95%-nál magasabb sztereoszelektivitással képződött. Eszerint csak kismértékű túlhidrogénezés ment végbe, a *transz*-alkén képződése pedig elhanyagolható volt. A 75. ábrán látható, hogy a túlhidrogénezett termék közvetlenül a reaktánsból képződött, míg a *transz*-alkén főként a *cisz*-alkén izomerizációja révén keletkezett. A Pd-MCM-2 hatékonysága az előbbiéhez hasonlóan bizonyult. Az utóbbi esetben a konverziók kissé alacsonyabbak voltak, a hidrogénezés pedig állandó sebességgel ment végbe. A reakciótermékek szelektivitása az előzőektől csak abban különbözött, hogy a túlhidrogénezett termék mennyisége kissé megnőtt.



76. ábra

Okt-4-in hidrogénezése Pd-MCM-2 katalizátoron

A belső alkincsoportot és aromás gyűrűt tartalmazó 1-fenilbut-1-in átalakulásában a fentieknél kisebb katalitikus aktivitásokat határoztunk meg, ezért a reakciót S:Pd=1000 alkalmazásával vizsgáltuk. A konverzió ekkor is lényegesen alacsonyabbnak bizonyult, mint az okt-4-in reakciójában, a *cisz*-alkén azonban magas sztereoszelektivitással (86-92%) képződött.

A belső alkinek hidrogénezésére vonatkozó adatokat a 28. táblázatban foglaltuk össze. A Pd-MCM-1 kezdeti aktivitása a Pd-MCM-2 mintáénál mindkét reakcióban lényegesen magasabb volt. A katalitikus aktivitás és a részecskeméret között egyértelmű összefüggést

Belső alkinek hidrogénezése hordozós Pd katalizátorokon

Katalizátor	Reaktáns	R [cm ³ H ₂ /perc·g Pd]	TOF [s ⁻¹]	Konverzió [%]	S _{cisz} [%]	S _{transz} [%]	S _{alkán} [%]
Pd-MCM-1 ^a	Okt-4-in	20818	18.4	92.6	95.1	0.4	4.3
Pd-MCM-2 ^b	Okt-4-in	12919	6.9	91.3	93.1	1.4	5.5
Pd-MCM-1 ^c	1-Fenilbut-1-in	7742	6.9	54.1	88.3	3.6	8.1
Pd-MCM-2 ^d	1-Fenilbut-1-in	5194	2.8	56.4	91.2	2.9	5.9

^a reakcióidő:20 perc ^b reakcióidő:30 perc ^c reakcióidő:120 perc ^d reakcióidő:50 perc

nem találtunk, a *cisz* sztereoselektivitás pedig a részecskemérettől függetlennek bizonyult, amely megfelel az irodalmi adatoknak [59,65,288,289] és a Pd-montmorillonitokra vonatkozó korábbi eredményeinkkel is összhangban áll.

3.2.2. Hordozós Pd katalizátorok

3.2.2.1. Terminális alkinek hidrogénezése

A fenilacetilén és but-3-in-1-ol átalakulására SiO₂-hordozós katalizátorokon meghatározott adatokat a 29. táblázatban tüntettük fel. Látható, hogy a hordozós katalizátorok

29. táblázat

Terminális alkinek hidrogénezése hordozós Pd katalizátorokon

Katalizátor	Reaktáns	R [cm ³ H ₂ /perc·g Pd]	TOF [s ⁻¹]	Konverzió [%]	S _{alkén} [%]	S _{alkán} [%]
Pd/SiO ₂ ^a	fenilacetilén	849	3.7	15.4	99.8	0.2
Pd/Cabosil ^a	fenilacetilén	2818	1.1	27.1	99.6	0.4
Pd/SiO ₂ ^b	but-3-in-1-ol	446	1.9	4.1	97.1	2.9
Pd/Cabosil ^b	but-3-in-1-ol	1384	0.5	4.2	100	0

^a reakcióidő: 45 perc

^b reakcióidő: 60 perc

fajlagos aktivitása és az átalakulások konverziója a Pd-MCM-41 mintakénál mindkét reakcióban lényegesen alacsonyabbnak bizonyult. Különösen szembeűnő a konverziók különbsége a but-3-in-1-ol reakciójában. A reakciótermékek szelektivitása azonban lényeges eltérést nem mutatott.

3.2.2.2. Belső alkinek hidrogénezése

A belső alkinek hordozós Pd katalizátorokon végzett hidrogénezésére vonatkozó adatokat a 30. táblázatban foglaltuk össze. A terminális alkinek átalakulásához hasonlóan a hordozós Pd katalizátorokra meghatározott kezdeti sebességek és konverziók alacsonyabbak voltak, mint a Pd-MCM-41 minták esetében. A TOF értékek kisebb mértékű csökkenése a minták diszperzitásának különbségére vezethető vissza. A termékek képződésének szelektivitását egységesen 20% konverziónál határoztuk meg, ezért az utóbbiak a Pd-MCM-41 a Pd-MCM-41 mintákra meghatározott, lényegesen nagyobb konverziókhoz tartozó értékeknél magasabbak voltak.

30. táblázat

Belső alkinek hidrogénezése hordozós Pd katalizátorokon

Katalizátor	Reaktáns	R [cm ³ H ₂ /perc·g Pd]	TOF [s ⁻¹]	Konverzió [%]	S _{cisz} [%]	S _{transz} [%]	S _{alkán} [%]
Pd/SiO ₂ ^a	Okt-4-in	1539	6.6	29.1	97.0	0	2.9
Pd/Cabosil ^a	Okt-4-in	2906	1.1	55.0	96.7	0.1	3.2
Pd/SiO ₂ ^b	1-Fenilbut-1-in	614	2.6	24.1	96.6	1.3	2.1
Pd/Cabosil ^b	1-Fenilbut-1-in	2632	1.0	48.4	95.4	1.6	3.0

^a reakcióidő: 20 perc

^b reakcióidő: 75 perc

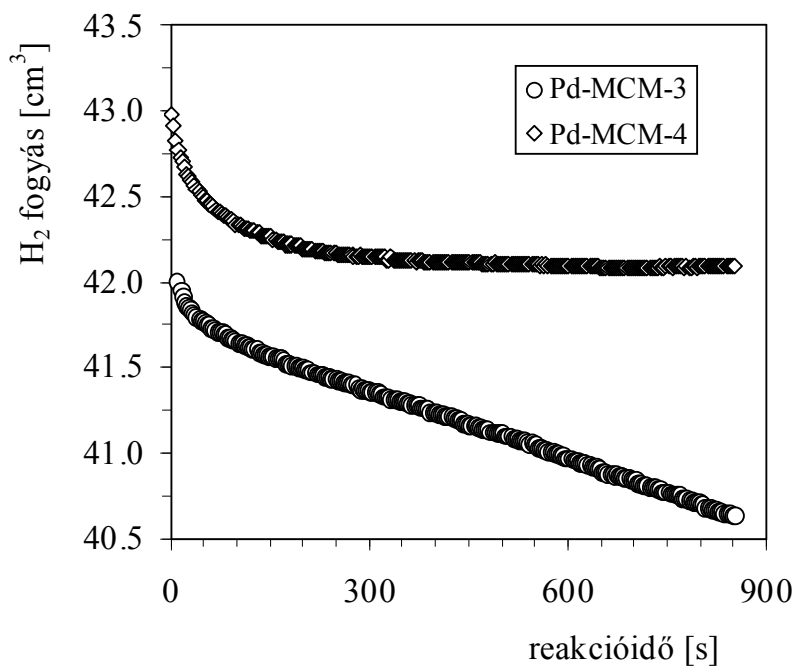
Belső alkinek átalakulásában a SiO₂ hordozós Pd katalizátor a Cabosil hordozós mintánál aktívabbnak bizonyult, a *cisz* sztereoselektivitások között azonban lényeges eltérést nem tapasztaltunk. A Pd-MCM-41 minták felületén azonosított Pd részecskék átlagos mérete meghaladta az 5 nm-t, tehát a felületi aktív centrumok főként nagymértékben koordinált terasz-atomokból álltak [35,67]. Irodalmi adatok szerint az utóbbiak a túlhidrogénezési reakcióban az alacsony koordinációjú atomoknál kisebb aktivitással rendelkeznek. Ezt úgy

értelmezték, hogy a kisebb mértékben koordinált atomokon hosszabb az alkén tartózkodási ideje, és magasabb a felületi hidrogén koncentrációja [290]. Másrészt a terasz-atomokon az alkén túlhidrogénezését elősegítő felületi hibahelyek is kisebb valószínűséggel fordultak elő [290,291].

A különböző reaktánsok átalakulásában - az irodalmi adatokkal összhangban - a Pd-MCM-41 katalizátorok fajlagos aktivitására a következő sorrendet állapítottuk meg: belső alifás alkin > terminális aromás alkin > belső aromás alkin > terminális alifás alkinol. Az MCM-41 hordozós Pd katalizátorok terminális és belső alkinek hidrogénezési reakcióiban egyaránt nagymértékben aktív és szelektív katalizátoroknak bizonyultak, amelyek hatékonysága a SiO₂-hordozós Pd katalizátorokét jelentősen meghaladta. A Pd-MCM-41 minták katalitikus tulajdonságait a hordozó nagyfokú szerkezeti rendezettsége kedvezően befolyásolta.

3.2.3. Pd-MCM-3 és Pd-MCM-4 katalizátorok

A minták katalitikus tulajdonságait elsőként a pent-1-in hidrogénezési reakciójában tanulmányoztuk. A 77. ábra az átalakult hidrogén mennyiségét mutatja be a reakcióidő függvényében. A Pd-MCM-3 katalizátoron végzett reakció sebessége nem változott, tehát a minta aktív Pd részecskéi hozzáférhetőek voltak a reaktánsmolekulák számára [292]. Hasonló megállapítást tettek korábban fenilacetilén és 1-fenil-hex-1-in MCM-41 hordozós Pd katalizátorokon végbemenő hidrogénezésére [255]. A reakciósebesség állandó értéke összhangban áll a TEM mérések eredményeivel, amelyek Pd részecskék jelenlétét csak a hordozó külső felületén mutatták ki. A Pd-MCM-4 katalitikus viselkedése a fenti mintától alapvetően különbözött, mivel a reakció kezdeti sebessége néhány perc múlva jelentősen lecsökkent. A továbbiakban az átalakulás sebességét feltehetően transzportfolyamatok határozták meg, amely a mezopórusokban elhelyezkedő Pd részecskék korlátozott hozzáférhetőségére utal. A reakciósebesség nagymértékű csökkenése egyben igazolta, hogy a Pd-MCM-4 minta felületén katalitikusan aktív Pd részecskék nem találhatók.



77. ábra

Pent-1-in hidrogénezése Pd-MCM-3 és Pd-MCM-4 katalizátorokon

Az egyes katalizátorokra meghatározott H₂-felvétel mértékének különbségét (77. ábra) a hex-1-in és hex-3-in hidrogénezési reakciójában is megállapítottuk. A reaktánsok átalakulására vonatkozó adatokat a 31. táblázatban foglaltuk össze.

Alkinek hidrogénezése Pd-MCM-3 és Pd-MCM-4 katalizátorokon

Katalizátor ^a	Reaktáns	R [cm ³ H ₂ /perc·g Pd]	TOF [s ⁻¹]	Konverzió [%]	Szelektivitás ^b [%]
Pd-MCM-3	Pent-1-in	4927	0.97	55.5	100
Pd-MCM-4	Pent-1-in	35333	7.32	38.1	100
Pd-MCM-3	Hex-1-in	6369	1.25	33.3	100
Pd-MCM-4	Hex-1-in	26853	5.56	8.7	100
Pd-MCM-3	Hex-3-in	5848	1.15	46.3	94.2
Pd-MCM-4	Hex-3-in	25793	5.34	8.2	94.5

^a S:Pd = 1000, reakcióidő: 30 perc

^b a reakció főtermékére vonatkozó szelektivitás (alkén vagy *cisz*-alkén)

A kezdeti sebességekből számított turnover frekvenciák a Pd-MCM-4 mintára minden esetben sokkal magasabbnak bizonyultak, a reakciósebesség jelentős csökkenése miatt azonban célszerűbbnek tűnt az azonos reakcióidőhöz tartozó konverziók összehasonlítása, amelyek szerint a Pd-MCM-3 lényegesen aktívabb katalizátornak bizonyult. Terminális alkinek reakciójában az alkén főtermék képződésének szelektivitása minden esetben 100% volt. A hex-3-in hidrogénezése révén keletkező *cisz*-alkén sztereoszelektivitása mindkét katalizátoron magas volt, amely terasz-atomok jelenlétének tulajdonítható. Mivel a Pd alacsony felületi energiája nem kedvez a *cisz*-alkén hidrogénezésének [290,293], ezért a termékegyben a túlhidrogénezett termék mennyisége (<2%) a *transz*-alkén mennyiségénél (~4%) lényegesen kevesebb volt.

A 30. táblázat adatai szerint a Pd-MCM-4 minta alkinek hidrogénezésében mérsékelten aktív katalizátor volt. Ez a megfigyelés eltér a korábbi irodalmi adatoktól, amelyek szerint az MCM-41 hordozó mezopórusaiban található Pd, ill. Pt részecskék jelentős katalitikus aktivitással rendelkeztek alkének és etil-piruvát hidrogénezési reakcióiban [262,274,276]. Az utóbbi katalizátorok esetében azonban a fémrészecskék tényleges elhelyezkedését elektronmikroszkópos felvételekkel nem igazolták. Ezért nagyobb mértékű aktivitásuk feltehetően felületi fémkristallitok előfordulásával hozható összefüggésbe [262,276].

Összességében megállapítható, hogy az új szintézismódszerrel előállított Pd-MCM-41 minták fém tartalmának helyzetét és méreteloszlását a szintézislépések sorrendje alapvetően meghatározta. A Pd-MCM-3 mintában található redukált Pd részecskéket az MCM-41 szerkezet kialakítása előtt hoztuk létre, amelynek hatására a hordozó felületén

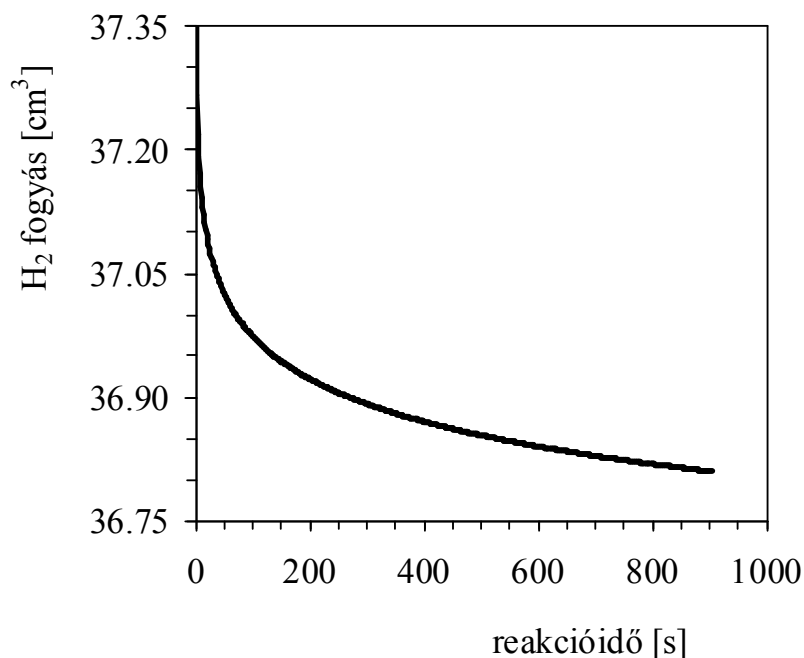
dc_13_10¹³⁴

gömb-szimmetrikus fémkristallitok keletkeztek. Ez a minta tehát MCM-41-hordozós Pd katalizátornak tekinthető. Ezzel szemben a Pd-MCM-4 fém-tartalma, amelynek redukciójára az MCM-41 szerkezet kialakítása után került sor, alapvetően a mezopórusok belsejében helyezkedett el. Az utóbbi minta mérsékelt hidrogénező aktivitása döntően transzportfolyamatok hatásának tulajdonítható.

3.2.4. Pt-MCM-41 katalizátor

3.2.4.1. Alkének hidrogénezése

A Pt-MCM-41 katalitikus tulajdonságait elsőként ciklohexén hidrogénezési reakciójában tanulmányoztuk. A reakcióban átalakult hidrogén mennyiségének a reakcióidő függvényében történő változását a 78. ábra mutatja be.



78. ábra

Ciklohexén hidrogénezése Pt-MCM-41 katalizátoron

A reakciósebesség jelentős csökkenése arra utal, hogy a Pt-MCM-41 minta katalitikus viselkedése alapvetően különbözött a hagyományos hordozós katalizátorokétól. A minta fémtartalmának túlnyomó része a mezopórusok belsejében található, ezért a fenti csökkenés transzportgátlás előfordulására vezethető vissza. A reakció kezdeti sebességének magas értéke szerint az aktív centrumok kezdetben hozzáférhetőek voltak a reaktánsmolekulák számára. A reaktáns adszorpcióját követően azonban rövid idő múlva a termékmolekulák diffúziója vált sebességmeghatározóvá. A reakció előrehaladása ugyanis további reaktánsmolekulák átalakulásának függvénye, amelyet a reaktánsok és a termékmolekulák diffúziójának sebessége jelentősen befolyásolhat. Ebből a szempontból meghatározó jelentőségű az MCM-41 pórusszerkezete, amely a mezopórusokban elhelyezkedő aktív centrumok esetében szterikus gátlást idézhet elő. A kezdeti sebesség hasonló mértékű csökkenését tapasztaltuk

hex-1-én és sztirol hidrogénezési reakciójában, amely arra utal, hogy a Pt-MCM-41 katalitikus tulajdonságait alapvetően a mezopórusokban található fémtartalom határozta meg. Az alkének hidrogénezésére vonatkozó kísérleti adatokat a 32. táblázatban foglaltuk össze.

32. táblázat
Alkének hidrogénezése Pt-MCM-41 katalizátoron

Reaktáns ^a	S:Pt	R [cm ³ H ₂ /perc·g Pd]	TOF [s ⁻¹]	Konverzió [%]
Hex-1-én	2500	8954	1.01	45.2
Hex-1-én	1000	18697	2.12	68.4
Ciklohexén	2500	5983	0.67	34.3
Ciklohexén	1000	10221	1.14	47.6
Sztirol	5000	889	0.10	10.2
Sztirol	1500	2042	0.23	15.9

^a reakcióidő: 30 perc

A hex-1-én hidrogénezési reakciójában az S:Pt arány csökkentése az átalakulás sebességét és konverzióját jelentősen megnövelte. A ciklohexén és sztirol átalakulásában az S:Pt arány csökkentése a reakciósebesség hasonló mértékű növekedését eredményezte, a konverziót azonban kevésbé befolyásolta. A sztirol reakciójában tapasztalt alacsony katalitikus aktivitás az aromás gyűrű jelenlétével, és az ebből származó sztérikus gátlással hozható összefüggésbe. Hasonló megállapítást tettek korábban hex-1-én és benzol Pd-MCM-41 katalizátoron végbemenő hidrogénezési reakciójára [297]. A fentiek alapján a Pt-MCM-41 minta alakszelektív katalizátorként viselkedett. Érdeemes megemlíteni, hogy a mezopórusokban elhelyezkedő Pt nanorészecskék jelentősen csökkenthetik a pórusok hatékony átmérőjét. A mezopórusok átmérőjének (3.25 nm) és a Pt részecskék átlagos méretének (1.52 nm) figyelembevételével ugyanis a Pt-MCM-41 mezopórusainak hatékony átmérője legfeljebb 1.73 nm lehet.

3.2.4.2. Alakszelektivitás alkének hidrogénezési reakciójában

A reaktánsmolekulák mérete és alakja legstabilabb konformerük figyelembevételével, ab initio módszerrel határozható meg [298]. A vizsgált reaktánsmolekulák elektronsűrűségét az MP2 módszer alapján, dinamikus elektron korrelációs hatások segítségével számítottuk, a molekulák dimenzióit paraméterbecsléssel állapítottuk meg [299]. A reaktánsmolekulák dimenzióit a molekulát magábafoglaló legkisebb paralelepipedon dimenziói alapján határoztuk meg. Három dimenziót vettünk figyelembe, mivel a molekulák térbeli elrendeződése három paraméterrel jellemezhető [299,300]. Az alkén reaktánsok MP2 módszerrel számított molekuláris dimenzióit a 33. táblázatban tüntettük fel.

33. táblázat

Az alkén reaktánsok MP2 molekuláris dimenziói

Reaktáns	Dimenzió [nm]
Hex-1-én	0.52 x 0.53 x 0.88
Ciklohexén	0.50 x 0.63 x 0.71
Sztirol	0.37 x 0.65 x 0.95

A paraméterbecslés alapvető feltételének tekintettük, hogy az optimális paralelepipedon egyik keresztmetszete a lehető legkisebb érték legyen [299]. A molekula tényleges mérete a legkisebb keresztmetszetét meghatározó értékek közül a nagyobbikkal jellemezhető. Az utóbbi a sztirolra 0.65 nm, a ciklohexénre 0.63 nm, az hex-1-énre pedig 0.53 nm volt. Ennek alapján a reaktánsmolekulák méretére a következő sorrendet állapítottuk meg: hex-1-én < ciklohexén < sztirol. Ez a sorrend összhangot mutat a katalitikus tesztreakció eredményével, amely szerint a Pt-MCM-41 katalizátor aktivitása a reaktánsmolekula méretének növekedésével csökkent. Az ab initio számítások és a paraméterbecslés eredménye igazolta fenti megállapításunkat, amely szerint az alkének Pt-MCM-41 katalizátoron végbemenő hidrogénezésének sebességét a mezopórusok belsejében végbemenő transzportfolyamatok határozták meg.

3.2.4.3. Alkinek hidrogénezése

A Pt-MCM-41 katalitikus aktivitását pent-1-in és hex-1-in hidrogénezési reakciójában tanulmányoztuk. Az átalakulások sebessége az alkének reakciójában tapasztalt csökkenést mutatta (78. ábra). Az eredményeket a 34. táblázatban foglaltuk össze.

A kezdeti sebességek és turnover frekvenciák a hex-1-én hidrogénezésére vonatkozó értékekhez hasonlóan bizonyultak (32. táblázat). Az S:Pt arány csökkentése az átalakulás sebességét és konverzióját jelentősen megnövelte. Azonos S:Pt arány alkalmazása esetén a

34. táblázat

Alkinek hidrogénezése Pt-MCM-41 katalizátoron

Reaktáns	S:Pt	R [cm ³ H ₂ /perc·g Pd]	TOF [s ⁻¹]	Konverzió [%]	S ₁ -alkén [%]	S ₂ -alkén [%]	S _{alkán} [%]
Pent-1-in	2500	9571	1.1	32.8	89.4	9.9	0.7
Pent-1-in	1000	16979	1.9	78.4	86.7	10.7	2.6
Hex-1-in	2500	7458	0.8	23.5	88.7	9.4	1.9
Hex-1-in	1000	18550	2.1	42.7	86.1	10.5	3.4

kezdeti sebességek és a turnover frekvenciák mindkét reaktáns esetében hasonlóak voltak, a konverziók azonban jelentősen különböztek. A legnagyobb katalitikus aktivitást a pent-1-in átalakulásában tapasztaltuk.

3.2.4.4. Alakszelektivitás alkinek hidrogénezési reakcióiban

Az alkinekre számított molekuláris dimenziók a 35. táblázatban láthatók.

35. táblázat

A pent-1-in és hex-1-in MP2 molekuláris dimenziói

Reaktáns	Dimenzió [nm]
Pent-1-in	0.49 x 0.51 x 0.77
Hex-1-in	0.50 x 0.61 x 0.78

A hex-1-in legkisebb keresztmetszete a pent-1-in molekuláénál lényegesen nagyobbak bizonyult, amely összhangban áll az átalakulására meghatározott konverzió alacsony értékével. A molekuláris dimenziók összehasonlítása alapján megállapítható, hogy a vizsgált reaktánsmolekulák közül a pent-1-in mérete volt a legkisebb. Ez megerősíti korábbi megállapításunkat, amely szerint a Pt-MCM-41 mezopórusaiban végbemenő hidrogénezési reakciók sebességét a reaktáns mérete és szterikus hatások egyaránt befolyásolták. A Pt-MCM-41 tényleges diszperzitása az elektronmikroszkópos mérések alapján számított értéknél feltehetően kisebb volt, ezért a 31. és 33. táblázatban szereplő adatok látszólagos turnover frekvenciáknak tekinthetők. Hasonló megállapítást tehetünk a Pd-MCM-4 katalizátorra, amelynek aktív fémtartalma szintén a hordozó mezopórusaiban található.

A terminális alkének hidrogénezési reakcióiban főtermékként azonosított 1-alkének képződését kinetikai tényezők szabályozták [37]. Melléktermékként kis mennyiségben alkánok, nagyobb mennyiségben 2-alkének keletkeztek. Az S:Pt arány változtatása az 1-alkén képződésének szelektivitását jelentősen nem befolyásolta (33. táblázat).

Összességében megállapítható, hogy a Pt-MCM-41 katalizátor aktív fémtartalmát képező monodiszperz Pt részecskék a hordozó mezopórusaiban helyezkedtek el. Gyűrűs és aromás alkének hidrogénezési reakcióiban a minta mérsékelt aktivitást mutatott, terminális alifás alkének és hex-1-én hidrogénezésében azonban lényegesen aktívabbnak bizonyult. A reaktáns molekuláris dimenziójának növekedése a katalitikus aktivitás csökkenését eredményezte, ezért a Pt-MCM-41 minta alakszelektív katalizátornak tekinthető.

V. ÖSSZEFOGLALÁS

1. Organofil Pd-montmorillonit mintákat állítottunk elő micellás rendszerben. A szintézismódszer a felhasznált kationos tenzid sztérikus és elektrosztatikus stabilizáló hatásán alapult. Kimutattuk, hogy a redukált Pd részecskék a hordozó külső felületén helyezkedtek el. Megállapítottuk, hogy az organofil Pd-M minták jelentős katalitikus aktivitással és szelektivitással rendelkeztek az 1-fenilbut-1-in folyadékfázisú hidrogénezési reakciójában. A magasabb fémtartalmú minta, amelynek katalitikus teljesítménye a Lindlar katalizátoréhoz hasonlónak bizonyult, nagyobb *cisz* sztereoszelektivitása miatt hatékonyabban segítette elő az átalakulást.
2. A fenti katalizátorok 1-fenilpent-1-in hidrogénezésében történő alkalmazása során meghatároztuk a *cisz*-alkén képződésére vonatkozó optimális reakciókörülményeket. Igazoltuk, hogy az organofil Pd-montmorillonitok duzzadó- és dezaggregálódó képessége katalitikus tulajdonságaikat jelentősen befolyásolta. A katalizátorok nagymértékű *cisz* sztereoszelektivitását alacsony fémtartalmukra és az 1-2 nm méretű Pd részecskék előfordulásának jelentős gyakoriságára vezettük vissza. A fenti reakcióban a minták *cisz* sztereoszelektivitása a Lindlar katalizátoréval összemérhetőnek, katalitikus aktivitása pedig az utóbbiénál lényegesen magasabbnak bizonyult.
3. A fenti szintézismódszer alkalmazásával azonos fémtartalmú Pd-montmorillonit mintákat állítottunk elő, amelyek csak a fémrészecskék méreteloszlásában különböztek egymástól. Hidrogén kemisorpció vizsgálatokkal tanulmányoztuk a Pd tömbfázisában a β -hidridfázis képződését, és megvizsgáltuk ennek hatását a minták katalitikus tulajdonságaira. A minták aktív és szelektív katalizátoroknak bizonyultak fenilacetilén és okt-4-in folyadékfázisú hidrogénezési reakciójában. Megállapítottuk, hogy a Pd diszperzítésének növelése a minták katalitikus aktivitását fokozta, az alkén képződésének szelektivitását azonban nem befolyásolta. Kimutattuk, hogy a β -hidridfázis az alkén túlhidrogénezését nem segítette elő.
4. Új szintézismódszert dolgoztunk ki nagydiszperzítású Pt részecskék montmorillonit és Optigel agyagásványokban, királis módosító jelenlétében történő előállítására. Megállapítottuk, hogy a királis módosító beépült az agyagásványok rétegeközi terébe, a minták aktív fémtartalma azonban főként az agyaglamellák külső felületén helyezkedett el. Kimutattuk, hogy etil-piruvát enantioszelektív hidrogénezési reakciójában a minták aktív és mérsékelten enantioszelektív katalizátorok voltak, és katalitikus tulajdonságaikat aktív

centrumaik elhelyezkedése alapvetően meghatározta. Igazoltuk, hogy az Optigel agyagásvány katalizátorhordozóként kedvezően alkalmazható.

5. Királis módosított tartalmazó Pt-bentonit mintákat állítottunk elő, amelyek szintézise során a redukció és az ioncsere lépéseinek sorrendjét felcseréltük. Igazoltuk, hogy a szintézislépések sorrendje a minták fémtartalmának elhelyezkedését és méreteloszlását jelentősen befolyásolta. Az anyagok katalitikus tulajdonságait ciklohex-2-én-1-on kemoszelektív és etil-piruvát enantioszelektív hidrogénezési reakciójában tanulmányoztuk. Megállapítottuk, hogy a katalizátorok hatékonysága a kemoszelektív átalakulásban lényegesen nem különbözött, az enantioszelektív reakcióban azonban a nagyobb rétegeközi fémtartalommal rendelkező minta lényegesen aktívabb volt. Az etil-piruvát átalakulására kimutattuk, hogy a reakció aktív centrumai a hordozó rétegeközi terében helyezkedtek el, a katalizátorok előállításakor alkalmazott szintézislépések sorrendje pedig hatékonyságukat alapvetően meghatározta.
6. A DMEB királis kationos tenzid montmorillonit hordozón történő immobilizálása révén organofil DME-M agyagásvány organokomplexet állítottunk elő. Röntgendiffrakciós vizsgálatokkal kimutattuk, hogy szerves oldószerben történő diszpergálás hatására a DME-M hordozójának duzzadása és dezaggregációja ment végbe. A DMEB és DME-M minták katalitikus tulajdonságait benzaldehid dietil-cinkkel végzett enantioszelektív alkilezési reakciójában tanulmányoztuk. Azonos reakciókörülmények között az immobilizált DME-M aktívabb, de kevésbé enantioszelektív katalizátornak bizonyult. Megállapítottuk, hogy a katalizátorok mennyiségének, ill. a reakció hőmérsékletének emelése kedvezően hatott az átalakulásra.
7. Anionos hidrotalcit agyagásványból anionos tenzid jelenlétében, micellás rendszerben organofil Pd-hidrotalcit mintákat készítettünk. Igazoltuk, hogy a redukált minták fémtartalmának túlnyomó része a hordozó felületén helyezkedett el. A minták fenilacetilén és okt-4-in hidrogénezési reakciójában aktív és nagymértékben szelektív katalizátoroknak bizonyultak, hatékonyságukat az oldószer jellege is befolyásolta. Megállapítottuk, hogy a hordozó interlamelláris terében található Pd részecskék is közreműködtek a katalitikus reakciókban, ezért az 1-fenilpent-1-in átalakulásában tapasztalt sebességcsökkenést szterikus tényezők hatására vezettük vissza. Belső alkinek hidrogénezési reakcióiban a Pd/HT minták a hagyományos hordozós Pd katalizátoroknál sztereoszelektívebb katalizátoroknak bizonyultak.
8. Tanulmányoztuk a hidrotalcit módosítók hatását a Cu/ZnO/Al₂O₃ katalizátor tulajdonságaira. Megállapítottuk, hogy a módosított CZA-HT minták előállítása során az

- eredeti hidrotalcit fázisok kristályos jellege lecsökkent. A minták katalitikus tulajdonságait metanol gőzfázisú reformálási reakciójában vizsgáltuk. Igazoltuk, hogy a módosított katalizátorok aktivitását és termikus stabilitását a hidrotalcit agyagásvány interlamelláris terében található anion kémiai minősége alapvetően meghatározta. A HTNO₃ módosító alkalmazása kedvező hatásúnak bizonyult, mivel a katalizátor aktivitását és a H₂ képződés szelektivitását megnövelte, a nemkívánatos szén-monoxid melléktermék mennyiségét pedig lecsökkentette.
9. PdCl₂-grafit rétegvegyületek redukációjával Pd/grafit mintákat állítottunk elő, amelyek fémtartalma a grafithordozó rétegek közti terében helyezkedett el. A minták szerkezetét és tulajdonságait a felületi fémtartalommal rendelkező Pd-graphimet tulajdonságaival hasonlítottuk össze. A Pd/grafit minták esetében a hordozós Pd katalizátorokra jellemző β-hidridfázis képződését nem tapasztaltuk, amely igazolta, hogy fémtartalmuk kvázi-kétdimenziós nanorészecskék formájában fordult elő. A minták katalitikus tulajdonságait but-1-én, *cisz*-pent-2-én és ciklohexén gázfázisú hidrogénezési reakciójában tanulmányoztuk. Megállapítottuk, hogy a but-1-én és a *cisz*-pent-2-én hidrogénezése a grafithordozó rétegek közti terében ment végbe. Kimutattuk, hogy a Pd/grafit vegyületek alakszelektív tulajdonsággal rendelkeznek, mivel katalitikus hatékonyságukat a reaktánsmolekulák mérete és szerkezete alapvetően meghatározta. A minták 473 K-en történő előkezelése aktív fémtartalmuk átrendeződése révén jelentős dezaktiválódáshoz vezetett.
 10. Elsőként alkalmaztuk katalizátor-hordozóként a poláros funkciós csoportokkal rendelkező, rétegszerkezetű, hidrofil grafít-oxidot. Első szintézismódszerünk a hordozó interkalációs tulajdonságán alapult. A grafít-oxid hordozós mintát kationos tenziddel stabilizált, monodiszperz Pd szol felhasználásával állítottuk elő. Elektronmikroszkópos vizsgálatokkal igazoltuk, hogy a Pd részecskék grafít-oxidba történő beépülése során aggregáció nem ment végbe. Belső alkinek folyadékfázisú hidrogénezési reakcióiban az organofil Pd/GO nagymértékben aktív és sztereoszelektív katalizátornak bizonyult. Megállapítottuk, hogy a grafít-oxid lemezek felületén, valamint a rétegek közti térben található Pd részecskék egyaránt résztvettek a katalitikus reakciókban. Igazoltuk, hogy a katalizátor aktivitását és sztereoszelektivitását a reaktánsmolekulák mérete alapvetően meghatározta, amely arra utalt, hogy az organofil Pd/GO alakszelektív katalizátorként működött.
 11. A Pd/grafít-oxid előállítására kidolgozott második szintézismódszer a hordozó kationcserélő tulajdonságán alapult. Pd/grafít-oxid katalizátorokat állítottunk elő

- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ komplex prekuzorral történő ioncserével, majd áramló hidrogénben végzett redukcióval. Megállapítottuk, hogy az ioncserélt grafit-oxid rétegeközi terében képződött $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ kationok redukciójának hatására a hordozó felületén és interlamelláris terében egyaránt Pd kristallitok alakultak ki. Belső alkinek folyadékfázisú hidrogénezési reakcióiban a minta nagymértékben aktív és sztereoszelektív katalizátornak bizonyult, aktivitása a hordozós Pd katalizátorokét jelentősen meghaladta. Megállapítottuk, hogy a grafit-oxid rétegeközi terében található aktív fémtartalma miatt a minta alak szelektív tulajdonsággal rendelkezik.
12. Pd-MCM-41 mintákat állítottunk elő Pd nanorészecskék és mezopórusos MCM-41 egyidejű kialakításával. Megállapítottuk, hogy a redukált Pd részecskék képződése az MCM-41 jellegzetes pórus szerkezetét nem változtatta meg. Felületi fémtartalmuk miatt a mintákat MCM-41 hordozós Pd katalizátoroknak tekintettük, katalitikus tulajdonságaikat terminális és belső alkinek folyadékfázisú hidrogénezési reakcióiban tanulmányoztuk. Terminális alkinek átalakulásában a kisebb fémtartalmú Pd-MCM-41 minta hatékonyabb katalizátornak bizonyult. Belső alkinek hidrogénezési reakcióira kimutattuk, hogy a katalizátor diszperzitásának növelése fajlagos aktivitását csökkentette, sztereoszelektivitását azonban jelentősen nem befolyásolta. A minták nagymértékű *cis* sztereoszelektivitását magas koordinációjú terasz-atomok előfordulásával hoztuk összefüggésbe. Megállapítottuk, hogy a Pd-MCM-41 minták katalitikus tulajdonságait fémtartalmuk mennyisége és méreteloszlása jelentősen nem befolyásolta.
 13. Pd nanorészecskéket állítottunk elő mezopórusos hordozóban olyan módon, hogy az MCM-41 szerkezet kialakítására és a Pd részecskék stabilizálására ugyanazt a kationos tenzidet alkalmaztuk. A minták szintézise a Pd prekuzor redukciójának és az MCM-41 váz kialakításának sorrendjében különbözött. Igazoltuk, hogy a szintézis lépések sorrendjének megváltoztatása a Pd részecskék elhelyezkedését és méreteloszlását alapvetően meghatározta. Az MCM-41 szerkezet utólagos kialakításával előállított anyag felületi Pd részecskéket tartalmazott, a mezopórusos hordozó előzetes létrehozása esetén azonban a redukált Pd kristallitok a pórusok belsejében helyezkedtek el. Ennek megfelelően a minták katalitikus viselkedése lényeges különbséget mutatott. Alkinszármazékok folyadékfázisú hidrogénezési reakcióiban az előbbi minta hordozós Pd katalizátorként viselkedett, és az utóbbinál lényegesen aktívabbnak bizonyult.
 14. A fenti szintézismódszer alkalmazását Pt-MCM-41 előállítására is kiterjesztettük. Megállapítottuk, hogy a redukált Pt nanorészecskék kialakulása a mezopórusos hordozó szerkezetének rendezettségét nem csökkentette. Igazoltuk, hogy a minta fémtartalmának

túlnyomó része a mezopórusok belsejében helyezkedett el. A Pt-MCM-41 katalitikus tulajdonságait alkének és alkinek folyadékfázisú hidrogénezési reakciójában tanulmányoztuk. Aktivitását terminális alifás alkinek és hex-1-én átalakulásában lényegesen magasabbnak találtuk, mint gyűrűs és aromás alkének reakciójában. Meghatároztuk a reaktánsok molekuláris paramétereit. Kimutattuk, hogy a reaktáns molekuláris dimenziójának csökkenése a katalizátor aktivitását megnövelte, s ezáltal igazoltuk a Pt-MCM-41 alakszelektív tulajdonságát.

VI. IRODALOM

- [1] P. Laszlo, *Science* 235, 1473 (1987).
- [2] T.J. Pinnavaia, *Science*, 220, 365 (1983).
- [3] P.J. Isaacson, B.L. Sawhney, *Clay Miner.* 18, 253 (1983).
- [4] A. Shimoyama, W.D. Johns, *Nature* 232, 140 (1971).
- [5] B. Miller, *Acc. Chem. Res.* 8, 245 (1975).
- [6] P. Laszlo, J. Lucchetti, *Tetrahedron Lett.* 25, 1567 (1984).
- [7] W.G. Dauben, H.O. Krabbenhoft, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 1992 (1976).
- [8] G.M. Kramer, G.B. McVicker, *Acc. Chem. Res.* 19, 78 (1986).
- [9] A. Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, 850 (1981).
- [10] G.W. Brindley, G. Brown, *Crystal Structure of Clay Minerals and their X-Ray Identification*, Mineralogical Society, London, 1980.
- [11] R.M. Barrer, D.M. MacLeod, *Trans. Faraday Soc.* 51, 1290 (1955).
- [12] Z. Király, I. Dékány, Á. Mastalir, M. Bartók, *J. Catal.* 161, 401 (1996).
- [13] Á. Patzkó, I. Dékány, *Colloids Surfaces A*, 71, 299 (1993).
- [14] M.M. Taqui Khan, S.A. Samad, M.R.H. Siddiqui, H.C. Bajaj, G. Ramachandran, *Polyhedron* 10, 2729 (1991).
- [15] R. Margalef-Catala, P. Salagre, E. Fernandez, C. Claver, *Catal. Lett.* 60, 121 (1999).
- [16] A. Yamagishi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 119 (1987).
- [17] S. Moreno, R. Sun Kou, R. Molina, G. Poncelet, *J. Catal.* 182, 174 (1999).
- [18] T. Matsuda, T. Fuse, E. Kikuchi, *J. Catal.* 106, 38 (1987).
- [19] J.B. Harrison, V.E. Berkheiser, G.W. Erdos, *J. Catal.* 112, 126 (1988).
- [20] B.M. Choudary, P. Bharathi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1505, 1987.
- [21] M. Crocker, J.G. Buglass, R.H.M. Herold, *Chem. Mater.* 5, 105 (1993).
- [22] B.M. Choudary, G.V.M. Sharma, P. Bharathi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28, 465 (1989).
- [23] H. Bönemann, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 91, 185 (1994).
- [24] H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, R. Fretzen, T. Jousen, B. Korall, *J. Mol. Catal.* 74, 323 (1992).
- [25] S. Bouquillon, A. du Moulinet d'Hardemare, M.T. Averbuch-Pouchot, F. Hénin, J. Muzart, *Polyhedron* 1, 3511 (1999).
- [26] J. Turkevich, G. Kim, *Science* 169, 873 (1970).

- [27] M.T. Reetz, W. Helbig, S.A. Quaiser, U. Stimming, N. Breuer, R. Vogel, *Science* 267, 367 (1995).
- [28] Y. Nakao, K. Kaeriyama, *J. Colloid Interface Sci.* 110, 82 (1985).
- [29] Y. Berkovich, N. Garti, *Colloids Surfaces A*, 128, 91 (1997).
- [30] M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, *Colloids Surfaces A* 5, 209 (1982).
- [31] K. Okitsu, H. Bandow, Y. Maeda, *Chem. Mater.* 8, 315 (1996).
- [32] N. Arul Dhas, A. Gedanken, *J. Mater. Chem.* 8, 445 (1998).
- [33] K. Esumi, T. Itakura, K. Torigoe, *Colloids Surfaces A* 82, 111 (1994).
- [34] M. Bartók, *Stereochemistry of Heterogeneous Metal Catalysis*, Wiley, Chichester, 1985.
- [35] Á. Molnár, A. Sárkány, M. Varga, *J. Mol. Catal. A:Chem.* 173, 185 (2001).
- [36] S. Bailey, F. King, *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, Wiley, New York, 2001.
- [37] H. Gutman, H. Lindlar, *Chemistry of Acetylenes*, Marcel Dekker, New York, 1969.
- [38] W.T. Tysoe, G.L. Nyberg, R.M. Lambert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 623 (1989).
- [39] H.H. Kung, R.J. Pellet, R.L. Burwell, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 5603 (1976).
- [40] D.N. Furlong, A. Launikonis, H.F. Sasse, J.V. Sanders, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 80, 571 (1984).
- [41] P.C. Aben, *J. Catal.* 10, 224 (1968).
- [42] U.K. Singh, M.A. Vannice, *Appl. Catal. A* 213, 1 (2001).
- [43] Á. Mastalir, F. Notheisz, Z. Király, M. Bartók, I. Dékány, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 108, 477 (1997).
- [44] G.C. Bond, G. Webb, P.B. Wells, J.M. Winterbottom, *J. Catal.* 1, 74 (1962).
- [45] R.L. Burwell, Jr., *Chem. Rev.* 57, 895 (1957).
- [46] J.G. Ulan, W.F. Maier, *J. Mol. Catal.* 54, 243 (1989).
- [47] H. Lindlar, R. Dubuis, *Org. Synth.* 46, 89 (1966).
- [48] C.A. Henrick, *Tetrahedron* 33, 1845 (1977).
- [49] B.M. Choudary, M.L. Kantam, N.M. Reddy, K.K. Rao, Y. Haritha, V. Bhaskar, F. Figueras, A. Tuel, *Appl. Catal. A* 181, 139 (1999).
- [50] J. Margitfalvi, P. Szedlacsek, M. Hegedűs, F. Nagy, *Appl. Catal.* 15, 69 (1985).
- [51] Z. Paál, X. Lun Xu, J. Paál-Lukács, W. Vogel, M. Muhler, R. Schlögl, *J. Catal.* 152, 252 (1995).
- [52] Z. Paál, Z. Zhan, *Langmuir* 13, 3752 (1997).
- [53] B. Veisz, Z. Király, L. Tóth, B. Pécz, *Chem. Mater.* 14, 2882 (2002).

- [54] B. Veisz, Z. Király, *Langmuir* 19, 4817 (2003).
- [55] Z. Király, Á. Mastalir, F. Berger, I. Dékány, *Langmuir* 13, 465 (1997).
- [56] D.H. Everett, P.A. Sermon, *Zeitschr. Phys. Chem. Neue Folge* 114, 109 (1979).
- [57] J.F. Lynch, T.B. Flanagan, *Faraday Trans. I* 70, 814 (1974).
- [58] W. Palcewska, *Hydrogen Effects in Catalysis* (Z. Paál, P.G. Menon, Eds.), Marcel Dekker, New York, 1988, p. 373.
- [59] J.F. Lynch, T.B. Flanagan, *J. Phys. Chem.* 77, 2628 (1973).
- [60] J.A. Konvalinka, J.J.F. Scholten, *J. Catal.* 48, 374 (1977).
- [61] J.E. Benson, H.S. Hwang, M. Boudart, *J. Catal.* 30, 146 (1973).
- [62] R.W. Wunder, J.W. Cobes, J. Phillips, L.R. Radovic, A.J. Lopez Peinado, F. Carrasco-Marin, *Langmuir* 9, 984 (1993).
- [63] G. Carturan, G. Facchin, G. Cocco, S. Enzo, G. Navazio, *J. Catal.* 76, 405 (1982).
- [64] L. Guzzi, Z. Schay, Gy. Stefler, L.F. Liotta, G. Deganello, A.M. Venezia, *J. Catal.* 182, 456 (1999).
- [65] D. Duca, F. Frusteri, A. Parmaliana, D. Deganello, *Appl. Catal. A* 146, 269 (1996).
- [66] A. Sárkány, A.H. Weiss, L. Guzzi, *J. Catal.* 98, 550 (1986).
- [67] G.A. Somorjai, *Catal. Lett.* 7, 169 (1990).
- [68] J.W. Geus, *Hydrogen Effects in Catalysis* (Z. Paál, P.G. Menon, Eds.), Marcel Dekker, New York, 1988, p. 86.
- [69] A.N. Collins, G.N. Sheldrake, J. Crosby, *Chirality in Industry: The Commercial Manufacture and Applications of Optically Active Compounds*, Wiley, 1995.
- [70] A. Baiker, *J. Mol. Catal. A:Chem.* 115, 473 (1997).
- [71] P.B. Wells, A.G. Wilkinson, *Top. Catal.* 5, 39 (1998).
- [72] H.U. Blaser, H.P. Jalett, M. Müller, M. Studer, *Catal. Today* 37, 441 (1997).
- [73] Y. Izumi, *Adv. Catal.* 32, 215 (1983).
- [74] G.V. Smith, F. Notheisz, *Heterogeneous Catalysis in organic Chemistry*, Academic Press, San Diego, 1999.
- [75] Y. Orito, S. Imai, S. Niwa, G.H. Nguyen, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* 37, 173 (1979).
- [76] J.T. Wehrli, A. Baiker, D.M. Monti, H.U. Blaser, *J. Mol. Catal.* 61, 207 (1990).
- [77] W. Reschetilowski, U. Böhmer, J. Wiehl, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84, 2021 (1994).
- [78] M. Bartók, K. Felföldi, B. Török, T. Bartók, *Chem. Commun.* 2605 (1998).
- [79] M. Bartók, K. Felföldi, Gy. Szöllösi, T. Bartók, *Catal. Lett.* 61, 1 (1999).
- [80] J. Wang, Y. Sun, C. LeBlond, R.N. Landau, D.G. Blackmond, *J. Catal.* 161, 752 (1996).

- [81] H.U. Blaser, H.P. Jalett, D.M. Monti, J.F. Reber, J.T. Wehrli, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 41, 153 (1988).
- [82] H.U. Blaser, H.P. Jalett, D.M. Monti, A. Baiker, J.T. Wehrli, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 67, 147 (1991).
- [83] B. Minder, T. Mallat, P. Skrabal, A. Baiker, *Catal. Lett.* 29, 115 (1994).
- [84] M. Mazzei, W. Marconi, M. Riocci, *J. Mol. Catal.* 9, 381 (1980).
- [85] L.X. Tao, D.X. Zou, *Progress in Chemistry* 14, 200 (2002).
- [86] X.D. Li, S.J. Lu, A.S.C. Chan, *Progress in Chemistry* 13, 33 (2001).
- [87] K. Balázsik, B. Török, G. Szakonyi, M. Bartók, *Appl. Catal. A:Gen.* 182, 53 (1999).
- [88] B. Török, K. Balázsik, I. Kun, Gy. Szöllösi, G. Szakonyi, M. Bartók, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 125, 515 (1999).
- [89] O. Schwalm, B. Minder, J. Weber, A. Baiker, *Catal. Lett.* 23, 271 (1994).
- [90] J.L. Margitfalvi, M. Hegedűs, E. Tfirst, *Tetrahedron:Asymmetry* 7, 571 (1996).
- [91] Y. Sun, R. N. Landau, Y. Wang, C. LeBlond, D.G. Blackmond, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 1348 (1996).
- [92] X. Zuo, H. Liu, D. Guo, X. Yang, *Tetrahedron* 55, 7787 (1999).
- [93] I.M. Sutherland, A. Ibbotson, R.B. Moyes, P.B. Wells, *J. Catal.* 125, 77 (1990).
- [94] C. Li, *Catal. Rev.* 46, 419 (2004).
- [95] R. Noyori, N. Kitamura, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30, 49 (1991).
- [96] N. Bellocq, D. Brunel, M. Laspéras, P. Moreau, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 108, 485 (1997).
- [97] S. Abramson, M. Laspéras, D. Brunel, *Tetrahedron: Asymmetry* 13, 357 (2002).
- [98] S.W. Kim, S.J. Bae, T. Hyeon, B.M. Kim, *Microporous Mesoporous Mater.* 44, 523 (2001).
- [99] M. Watanabe, K. Soai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 3125 (1994).
- [100] M. Yamakawa, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* 117, 6327 (1995).
- [101] K. Soai, S. Niwa, *Chem. Rev.* 92, 833 (1992).
- [102] J. Näslund, C.J. Welch, *Tetrahedron: Asymmetry* 2, 1123 (1991).
- [103] P.A. Chaloner, S.A. Renuka Perera, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 3013.
- [104] K. Soai, S. Yokoyama, T. Hayasaka, *J. Org. Chem.* 56, 4264 (1991).
- [105] K. Soai, S. Yokoyama, K. Ebihara, T. Hayasaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1690 (1987).
- [106] D.W.L. Sung, P. Hodge, P.W. Stratford, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1463 (1999).
- [107] P. Hodge, D.W.L. Sung, P.W. Stratford, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 2335 (1999).
- [108] S. Itsuno, J. M.J. Fréchet, *J. Org. Chem.* 52, 4142 (1987).

- [109] D. Meunier, A. Piechaczyk, A.D. Mallmann, J.M. Basset, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, 3540 (1999).
- [110] J.M. Thomas, T. Maschmeyer, B.F.G. Johnson, D.S. Shepard, *J.Mol. Catal. A:Chem.* 141, 139 (1999).
- [111] S. Fireman-Shores, I. Popov, D. Avnir, S. Marx, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 2650 (2005).
- [112] I. Dékány, F. Szántó, L.G. Nagy, *J. Colloid Interface Sci.* 109, 376 (1986).
- [113] I. Dékány, A. Farkas, Z. Király, E. Klumpp, H.D. Narres, *Colloids Surf.* 119, 7 (1996).
- [114] D. Brunel, N. Bellocq, P. Sutra, A. Cauvel, M. Laspéras, P. Moreau, F. Di Renzo, A. Galarneau, F. Fajula, *Coord. Chem. Rev.* 178, 1085 (1998).
- [115] P. Hodge, *Chem. Soc. Rev.* 26, 417 (1997).
- [116] S. Abramson, N. Bellocq, M. Laspéras, *Top. Catal.* 13, 339 (2000).
- [117] A. Vaccari, *Appl. Clay Sci.* 14, 161 (1999).
- [118] A. Ookubo, K. Ooi, H. Hayashi, *Langmuir* 9, 1418 (1993).
- [119] F. Basile, G. Fornasari, M. Gazzano, A. Vaccari, *Appl. Clay Sci.* 16, 185 (2000).
- [120] T. Kwon, G.A. Tsigdinos, T.J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.* 110, 3653 (1988).
- [121] E. L. Crepaldi, P. C. Pavan, J. B. Valim, *Chem. Commun.* 155 (1999).
- [122] M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaim, E., *J. Phys. Chem.* 100, 8257 (1996).
- [123] T. Lopez, P. Bosch, E. Ramos, R. Gomez, O. Novaro, D. Acosta, F. Figueras, *Langmuir* 12, 189 (1996).
- [124] I. Dékány, F. Berger, K. Imrik, G. Lagaly, *Colloid Polym. Sci.* 275, 681 (1997).
- [125] F. Basile, G. Fornasari, E. Poluzzi, A. Vaccari, A., *Appl. Clay Sci.* 13, 329 (1998).
- [126] R. Rajagopal, T. M. Jyothi, T. Daniel, K. V. Srinivasan, B. S. Rao, *Synth. Commun.* 31, 3113 (2001).
- [127] B.F. Sels, D.E. De Vos, P.A. Jacobs, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 43(4), 443 (2001).
- [128] J. C. A. A. Roelofs, D. J. Lensveld, A.J. van Dillen, K.P. de Jong, *J. Catal.* 203, 184 (2001).
- [129] J. I. Di Cosimo, V. K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguía, *J. Catal.* 178, 499 (1998).
- [130] B. M. Choudary, M.L. Kantam, C. R. V. Reddy, K.K. Rao, F. Figueras, *J. Mol. Catal. A:Chem.* 146, 279 (1999).
- [131] B. Coq, D. Tichit, S. Ribet, *J. Catal.* 189, 117 (2000).
- [132] A. Alejandre, F. Medina, X. Rodriguez, P. Salagre, J.E. Sueiras, *J. Catal.* 188, 311 (1999).

- [133] T. Nishimura, N. Kakiuchi, M. Inoue, S. Uemura, *Chem. Commun.* 1245 (2000).
- [134] M. P. Kapoor, Y. Matsumura, *Chem. Commun.* 95 (2000).
- [135] I. Dobrosz, K. Jiratova, V. Pitchon, J.M. Rynkowski, *J. Mol. Catal. A:Chem.* 234, 187 (2005).
- [136] F. Basile, L. Basini, G. Fornasari, M. Gazzano, F. Trifiró, A. Vaccari, *Chem. Commun.* 243 (1996).
- [137] A. Morato, C. Alonso, F. Medina, Y. Cesteros, P. Salagre, J.E. Sueiras, D. Tichit, B. Coq, *Appl. Catal. B:Env.* 32, 167 (2001).
- [138] N. Kakiuchi, Y. Maeda, T. Nishimura, S. Uemura, *J. Org. Chem.* 66, 6620 (2001).
- [139] Y. Z. Chen, C.W. Liaw, L.I. Lee, *Appl. Catal. A:Gen.* 177, 1 (1999).
- [140] B. M. Choudary, S. Madhi, N.S. Chowdari, M.L. Kantam, B.J. Sreedhar, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 14127 (2002).
- [141] F. A. P. Cavalcanti, A. Schitz, A., P. Biloen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 31, 165 (1987).
- [142] T. Yonezawa, T. Tominaga, N. Toshima, *Langmuir* 11, 4601 (1995).
- [143] D. Duca, L.F. Liotta, G. Deganello, *J. Catal.* 154, 69 (1995).
- [144] J. H. Hildebrand, *J. Phys. Chem.* 58, 671 (1954).
- [145] U.K. Singh, M.A. Vannice, *AIChE J.* 5, 1059 (1999).
- [146] Gonzo, E. E., and Boudart, M., *J. Catal.* 52, 462 (1978).
- [147] M. Boudart, G. Djega-Mariadassou, *Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*, Princeton University Press, Princeton, 1984.
- [148] P. Cadiot, W. Chodkiewich, *Bull. Soc. Chim. France* 1951, 457 (1951).
- [149] R.S. Mann, K.C. Khulbe, *Can. J. Chem.* 48, 2075 (1970).
- [150] J. E. Douglas, B.S. Rabinovitch, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 2486 (1952).
- [151] S. D. Jackson, G.J. Kelly, *Top. Catal.* 1, 47 (1997).
- [152] M. Crocker, R.H.M. Herold, J.G. Buglass, P. Companje, *J. Catal.* 141, 700 (1993).
- [153] H. Kopka, K. Beneke, G. Lagaly, *J. Coll. Interface Sci.* 123, 427 (1988).
- [154] J. M. Moses, A.H. Weiss, K. Matusek, L. Gucci, *J. Catal.* 86, 417 (1984).
- [155] G.A. Somorjai, Y.G. Borodko, *Catal. Lett.* 76, 1 (2001).
- [156] G.A. Somorjai, K.R. McCrea, J. Zhu, *Top. Catal.* 18, 157 (2002).
- [157] B. Lindström, L.J. Pettersson, *Int. J. Hydrogen Energy* 26, 923 (2001).
- [158] S. Velu, K. Suzuki, M. Okazaki, M.P. Kapoor, T. Osaki, F. Ohashi, *J. Catal.* 194, 373 (2000).
- [159] P.J. de Wild, M.J.F.M. Verhaak, *Catal. Today* 60, 3 (2000).

- [160] J. Agrell, H. Birgersson, M. Boutonnet, I. Melian-Cabrera, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, *J. Catal.* 219, 389 (2003).
- [161] J. Agrell, M. Boutonnet, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A* 253, 213 (2003).
- [162] J. Agrell, H. Birgersson, M. Boutonnet, *J. Power Sources*, 4654, 1 (2002).
- [163] B. Lindström, L.J. Pettersson, *J. Power Sources* 106, 264 (2002).
- [164] S. Velu, K. Suzuki, T. Osaki, *Chem. Commun.* 2341 (1999).
- [165] J.P. Breen, J.R.H. Ross, *Catal. Today* 51, 521 (1999).
- [166] W.H. Cheng, I. Chen, J. Liou, S.S. Lin, *Top. Catal.* 22, 225 (2003).
- [167] H. Purnama, T. Ressler, R.E. Jentoft, H. Soerijanto, R. Schlögl, R. Schomäcker, *Appl. Catal. A* 259, 83 (2004).
- [168] M.M. Günter, T. Ressler, R.E. Jentoft, B. Bems, *J. Catal.* 203, 133 (2001).
- [169] B.A. Peppley, J.C. Amphlett, L.M. Kearns, R.F. Mann, *Appl. Catal. A* 179, 21 (1999).
- [170] F. Raimondi, B. Schnyder, R. Kötz, R. Schelldorfer, T. Jung, J. Warmbach, A. Wokaun, *Surf. Sci.* 532, 383 (2003).
- [171] S. Murcia-Mascaros, R.M. Navarro, L. Gomez-Sainero, U. Constantino, M. Nocchetti, J.L.G. Fierro, *J. Catal.* 198, 338 (2001).
- [172] Y. Liu, K. Suzuki, S. Hamakawa, K. Murata, T. Ishii, M. Kumagai, *Catal. Lett.* 66, 205 (2000).
- [173] S.R. Segal, K.B. Anderson, K.A. Carrado and C.L. Marshall, *Appl. Catal. A* 231 (2002) 215.
- [174] H. Kopka, K. Beneke, G. Lagaly, *J. Colloid Interface Sci.* 123, 427 (1988).
- [175] H. P. Boehm, I. Steinle, C. Vieweger, *Angew. Chem. Int. Ed.* 16, 265 (1977).
- [176] M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaim, *J. Phys. Chem.* 100, 8527 (1996).
- [177] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 373 (1951).
- [178] J.C. Amphlett, R.F. Mann, R.D. Weir, *Can. J. Chem. Eng.* 66, 950 (1988).
- [179] Á. Mastalir, B. Frank, A. Szizybalski, H. Soerijanto, A. Deshpande, M. Niederberger, R. Schomäcker, R. Schlögl, T. Ressler, *J. Catal.* 230, 464 (2005).
- [180] M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaim, *J. Phys. Chem.* 100, 8527 (1996).
- [181] PCPDFWIN Version 1.20 JCPDS-ICDD (1996).
- [182] X.R. Zhang, P. Shi, J. Zhao, M. Zhao and C. Liu, *Fuel Processing Technol.* 83, 183 (2003).
- [183] T. Takahashi, M. Inoue, T. Kai, *Appl. Catal. A* 218, 189 (2001).

- [184] W. Rüdorff, E. Schulze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 277, 156 (1954).
- [185] L.B. Ebert, *J. Mol. Catal.* 15, 275 (1982).
- [186] R. Csuk, B.I. Glänzer, A. Fürstner, *Adv. Organomet. Chem.* 28, 85 (1988).
- [187] M.E. Volpin, Y.N. Novikov, N.D. Lapkina, V.I. Kasatochkin, Y.T. Struchkov, M.E. Kazakov, R.A. Stukan, V.A. Povitskij, Y.S. Karimov, A.V. Zvarikina, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3366 (1975).
- [188] S. Ergun, *Carbon* 6, 141 (1968).
- [189] R. Setton, F. Béguin, S. Piroelle, *Synth. Met.* 4, 299 (1982).
- [190] S. Flandrois, J.M. Masson, J.C. Rouillon, J. Gaultier, C. Hauw, *Synth. Met.* 3, 1 (1981).
- [191] M.A.M. Boersma, *Advanced Materials in Catalysis* (J.J. Burton, R.L. Garten, Eds.), Academic Press, New York, 1977, p.67.
- [192] H. Kamimura, *Physics Today*, 64 (1987).
- [193] M.S. Dresselhaus, *Mater. Sci. Eng. B1*, 259 (1988).
- [194] Y.N. Novikov, M.E. Volpin, *Physica* 105B, 471 (1981).
- [195] E. Kikuchi, T. Ino, Y. Morita, *J. Catal.* 57, 27 (1979).
- [196] J. Bertin, H.B. Kagan, J.L. Luche, R. Setton, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 8113 (1974).
- [197] K. Aika, T. Yamaguchi, T. Onishi, *Appl. Catal.* 23, 129 (1986).
- [198] H. Klotz, A. Schneider, *Naturwissenschaften* 49, 448 (1962).
- [199] R. Erre, A. Messaoudi, F. Béguin, *Synth. Met.* 23, 493 (1988).
- [200] D.J. Smith, R.M. Fischer, L.A. Freeman, *J. Catal.* 72, 51 (1981).
- [201] A. Fürstner, F. Hofer, H. Weidmann, *Carbon* 29, 915 (1991).
- [202] J. Walter, *Adv. Mater.* 12, 31 (2000).
- [203] M. Shirai, K. Igeta, M. Arai, *Chem. Commun.* 623 (2000).
- [204] P. Marceau, F. Béguin, G. Guillaumet, *J. Organomet. Chem.* 342, 137 (1988).
- [205] J. Walter, H. Shioyama, *Phys. Lett.* 254, 65 (1999).
- [206] A. Fürstner, F. Hofer, H. Weidmann, *J. Catal.* 118, 502 (1989).
- [207] Á. Mastalir, F. Notheisz, M. Bartók, T. Haraszti, Z. Király, I. Dékány, *Appl. Catal. A:Gen.* 144, 237 (1996).
- [208] Á. Mastalir, F. Notheisz, J. Ocskó, M. Bartók, *React. Kinet. Catal. Lett.* 56, 69 (1995).
- [209] J. Walter, J. Heiermann, G. Dyker, S. Hara, S. Shioyama, *J. Catal.* 189, 449 (2000).
- [210] R. L. Augustine, R. W. Warner, *J. Catal.* 80, 358 (1983).
- [211] P.L.J. Gunter, J.W.H. Niemantsverdriet, F.H. Ribeiro, G.A. Somorjai, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 39, 77 (1997).

- [212] G. A. Somorjai, *Catal. Lett.* 7, 169 (1990).
- [213] G. A. Somorjai, *Catal. Lett.* 9, 311 (1991).
- [214] R.J. Beckett, R.C. Croft, *J. Phys. Chem.* 56, 929 (1952).
- [215] S. Stankovich, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Carbon* 44, 3342 (2006).
- [216] B. Brodie, *Ann. Chim. Phys.* 45, 351 (1855).
- [217] L. Staudenmaier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 31, 1484 (1898).
- [218] T. Nakajima, A. Mabuchi, R. Hagiwara, *Carbon* 26, 357 (1988).
- [219] T. Szabó, A grafit-oxid kémiai és nanoszerkezete, PhD. értekezés, Szegedi Tudományegyetem, Kolloidkémiai Tanszék, 2006.
- [220] M. Mermoux, Y. Chabre, A. Rousseau, *Carbon* 29, 469 (1991).
- [221] C. Hontoria-Lucas, A.J. Lopez-Peinado, J.D. Lopez-Gonzalez, M.L. Rojas-Cervantes, R.M. Martín-Aranda, *Carbon* 33, 1585 (1995).
- [222] H.P. Boehm, A. Clauss, G. Fischer, U. Hofmann, *Proceedings of the Fifth Conference on Carbon*, Pergamon Press, Oxford, 1962, p. 73.
- [223] E. Anders, E. Zinner, *Icarus* 112, 303 (1994).
- [224] L. M. Ferris, *J. Chem. Eng. Data* 9, 387 (1964).
- [225] Z. Liu, Z.M. Wang, X. Yang, K. Ooi, *Langmuir* 18, 4926 (2002).
- [226] I. Dékány, R. Krüger-Grasser, A. Weiss, *Colloid Polym. Sci.* 276, 570 (1998).
- [227] A.B. Bourlinos, D. Gournis, G. Petridis, T. Szabó, A. Szeri, I. Dékány, *Langmuir* 19, 6050 (2003).
- [228] N.I. Kovtyukhova, P.J. Ollivier, B.R. Martin, T.E. Mallouk, S.A. Chizhik, E.V. Buzaneva, A.D. Gorchinskiy, *Chem. Mater.* 11, 771 (1999).
- [229] T. Szabó, E. Tombácz, E. Illés, I. Dékány, *Carbon* 44, 537 (2006).
- [230] U. Hofmann, R. Holst, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 72, 754 (1939).
- [231] H. He, T. Riedl, A. Lerf, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* 100, 19954 (1996).
- [232] A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B* 102, 4477 (1998).
- [233] T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dékány, *Chem. Mater.* 18, 2740 (2006).
- [234] A. Lerf, A. Buchsteiner, J. Pieper, S. Schöttl, I. Dékány, T. Szabó, H.P. Boehm, *J. Phys. Chem. Solids* 67, 1106 (2006).
- [235] N.A. Kotov, *Nature* 442, 254 (2006).
- [236] N.A. Kotov, I. Dékány, J.H. Fendler, *J. Phys. Chem.* 99, 13065 (1996).
- [237] S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Nature*

- [238] I. Dékány, F. Szántó, A. Weiss, G. Lagaly, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 90, 422 (1986).
- [239] Y. Matsuo, T. Niwa, Y. Sugie, Carbon 37, 897 (1999).
- [240] Y. Matsuo, T. Miyabe, T. Fukutsuka, Y. Sugie, Carbon 45, 1005 (2007).
- [241] N. Kovtyukhova, E. Buzaneva, A. Senkevich, Carbon 36, 549 (1998).
- [242] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Nature 359, 710 (1992).
- [243] M. Broyer, S. Valange, J.P. Bellat, O. Bertrand, G. Weber, Z. Gabelica, Langmuir 18, 5083 (2002).
- [244] A. Taguchi, F. Schüth, Microporous Mesoporous Mater. 77, 1 (2005).
- [245] A Corma, Top. Catal. 4, 249 (1997).
- [246] C.G. Sonwane, S.K. Bhatia, Langmuir 15, 2809 (1999).
- [247] M. Grün, K.K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, Microporous Mesoporous Mater. 27, 207 (1999).
- [248] K.J. Edler, P.A. Reynolds, J.W. White, J. Phys. Chem. B 102, 3676 (1998).
- [249] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, Langmuir 13, 6267 (1997).
- [250] A. Sayari, Chem. Mater. 8, 1840 (1996).
- [251] S. Ernst, M. Selle, Microporous Mesoporous Mater. 27, 355 (1999).
- [252] F.A. Twaiq, A.R. Mohamed, S. Bhatia, Microporous Mesoporous Mater. 64, 95 (2003).
- [253] B.G. Johnson, C.H. Bartholomew, D.W. Goodman, J. Catal. 128, 231 (1991).
- [254] S. Dominguez-Dominguez, A. Berenguer-Murcia, A. Linares-Solano, D. Cazorla-Amoros, J. Catal. 257, 87 (2008).
- [255] N. Marin-Astorga, G. Pecchi, T.J. Pinnavaia, G. Alvez-Manoli, P. Reyes, J. Mol. Catal. A:Chem. 247, 145 (2006).
- [256] A. Bhaumik, T. Tatsumi, J. Catal. 189, 31 (2000).
- [257] B. Solsona, T. Blasco, J.M. Lopez Nieto, M.L. Pena, F. Rey, A. Vidal-Moya, J. Catal. 203, 443 (2001).
- [258] D.M. Antonelli, J.Y. Ying, Curr. Opin. Colloid Surf. Sci. 1, 523 (1996).
- [259] A. Sayari, Y. Yang, J. Phys. Chem. B 104, 4835 (2000).
- [260] C.G. Göltner, M. Antonietti, Adv. Mater. 9, 431 (1997).
- [261] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, Science 267, 865 (1995).
- [262] C.A. Koh, R. Nooney, S. Tahir, Catal. Lett. 47, 199 (1997).

- [263] J. Panpranot, K. Pattamakomsan, J.G. Goodwin Jr., P. Prasertham, *Catal. Commun.* 5, 583 (2004).
- [264] U. Junges, W. Jacobs, I. Voigt-Martin, B. Krutzsch, F. Schüth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 2283 (1995).
- [265] B.M. Choudary, K.L. Kantam, N.M. Reddy, K.K. Rao, Y. Haritha, V. Bhaskar, F. Figueras, A. Tuel, *Appl. Catal. A* 181, 139 (1999).
- [266] M. Hartmann, C. Bischof, Z. Luan, L. Kevan, *Microporous Mesoporous Mater.* 44-45, 385 (2001).
- [267] S. Behrens, G. Spittel, *Dalton Transactions* 5, 868 (2005).
- [268] S. Basu, M. Mapa, C.S. Gopinath, M. Doble, S. Bhaduri, G.K. Lahiri, *J. Catal.* 239, 154 (2006).
- [269] S. Zheng, L. Gao, *Mater. Chem. Phys.* 78, 512 (2003).
- [270] S.H. Choi, *J. Ind. Eng. Chem.* 10, 1005 (2004).
- [271] X.G. Zhao, J.L. Shi, B. Hu, L.X. Zhang, Z.L. Hua, *Mater. Lett.* 58, 2152 (2004).
- [272] Z. Kónya, V.F. Puentes, I. Kiricsi, J. Zhu, P. Alivisatos, G.A. Somorjai, *Catal. Lett.* 81, 137 (2002).
- [273] M.T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* 116, 740 (1994).
- [274] J.P.M. Niederer, A.B.J. Arnold, W.F. Hölderich, B. Spliethof, B. Tesche, M. Reetz, H. Bönemann, *Top. Catal.* 18, 265 (2002).
- [275] I. Yuranov, P. Moeckli, E. Suvorova, P. Buffat, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, *J. Mol. Catal. A:Chem.* 1, 3754 (2002).
- [276] T.J. Hall, J.E. Halder, G.J. Hutchings, R.L. Jenkins, P. Johnston, P. McMorn, P.B. Wells, R.P.K. Wells, *Topics Catal.* 11, 351 (2000).
- [277] T. Yonezawa, T. Tominaga, N. Toshima, *Langmuir* 11, 4601 (1995).
- [278] F. Notheisz, Á. Zsigmond, M. Bartók, Zs. Szegletes, G.V. Smith, *Appl. Catal. A* 120, 105 (1994).
- [279] J.C. Groen, J. Pérez-Ramírez, *Appl. Catal. A* 268, 121 (2004).
- [280] M. Kruk, M. Jaroniec, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, C. Hyun Ko, *J. Phys. Chem. B* 104, 292 (2000).
- [281] M.J. Meziani, J. Zajac, D.J. Jones, J. Roziere, S. Partyka, *Langmuir* 13, 5409 (1997).
- [282] C. Yang, P. Liu, Y. Ho, C. Chiu, K. Chao, *Chem. Mater.* 15, 275 (2003).
- [283] X.Q. Tong, M. Aindow, J.P.G. Farr, *J. Electroanal. Chem.* 395, 117 (1985).
- [284] J. Zhu, Z. Kónya, V.F. Puentes, I. Kiricsi, C.X. Miao, J.W. Ager, A.P. Alivisatos, G.A. Somorjai, *Langmuir* 19, 4396 (2003).

- [285] L. Guzzi, R.B. Lapierre, A.H. Weiss, E. Biron, *J. Catal.* 60, 83 (1979).
- [286] T.F. Rutledge, *Acetylenic Compounds, Preparation and Substitution Reactions*, Reinhold Book Corporation, 1968.
- [287] J.C.A.A. Roelofs, P.H. Berben, *Chem. Commun.* 970 (2004).
- [288] R.K. Edvinsson, A.M. Holmgren, S. Irandoust, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 94 (1995).
- [289] J.P. Boitiaux, J. Cosyns, S. Vasudevan, *Appl. Catal.* 6, 41 (1983).
- [290] J.G. Ulan, W.F. Maier, *J. Org. Chem.* 52, 3132 (1987).
- [291] P. Albers, K. Seibold, G. Prescher, H. Müller, *Appl. Catal. A* 176, 135 (1999).
- [292] J. Panpranot, O. Tangjitwattakorn, P. Praserttham, J.G. Goodwin Jr., *Appl. Catal. A* 292, 322 (2005).
- [293] R. van Hardeveld, F. Hartog, *Adv. Catal.* 22, 75 (1972).
- [294] Q. Cai, Z.S. Luo, W.Q. Pang, Y.W. Fan, X.H. Chen, F.Z. Cui, *Chem. Mater.* 13, 258 (2001).
- [295] B. Grunberg, T. Emmler, E. Gedat, J. Shenderovich, G.H. Findenegg, H.H. Limbach, G. Buntkowsky, *Chem. Eur. J.* 10, 5689 (2004).
- [296] W. Zou, R.D. Gonzalez, *Catal. Lett.* 12, 73 (1992).
- [297] S.S. Park, Y.K. Park, S.J. Choe, D.H. Park, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 42, 35 (2007).
- [298] G. Tasi, F. Mizukami, *J. Math. Chem.* 25, 55 (1999).
- [299] G. Tasi, F. Mizukami, I. Pálinkó, M. Toba, Á. Kukovecz, *J. Phys. Chem. A* 105, 6513 (2001).
- [300] G. Tasi, I. Pálinkó, Á. Molnár, I. Hannus, *J. Mol. Structure* 666, 69 (2003).

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondok Dr. Bartók Mihálynak, az MTA rendes tagjának, első témavezetőmnek, amiért tudományos munkámat kezdettől fogva figyelemmel kísérte és segítette.

Köszönetemet fejezem ki Dr. Dékány Imrének, az MTA rendes tagjának, aki szakmai együttműködés keretében lehetővé tette, hogy a műszeres vizsgálatok egy részét az SZTE Kolloidkémiai Tanszékén végezzük el.

Köszönetet mondok Dr. Király Zoltán egyetemi docensnek a katalizátorok szintézisében, műszeres jellemzésében és a kísérleti eredmények értelmezésében nyújtott segítségéért.

Megköszönöm Dr. Notheisz Ferenc egyetemi tanárnak az értékes szakmai konzultációkat, és ösztönző támogatását, amellyel hozzájárult az értekezés elkészüléséhez.

Köszönöm az értekezés témakörében készült dolgozatok és konferenciaanyagok társszerzőinek együttműködését.