

## Ispitivanje katalitičkog dejstva jona bakra(II) adsorbovanih na površini klinoptilolita na reakciju kuplovanja aril-bromida i alifatičnih diola

Ispitivano je katalitičko dejstvo jona bakra(II) adsorbovanih na površini zeolita, klinoptilolita, na reakciju C–O kuplovanja alifatičnih diola i aril-bromida. Katalitičko dejstvo je ispitivano poređenjem prinosa reakcija katalizovanih izmenjenim zeolitom sa literaturnim podacima o prinosima reakcija, za koje je kao katalizator korišćen bakar(II)-hlorid. Kao kontrolna izvršena je reakcija glikola i 1-brom-4-hlorbenzena, gde je kao katalizator korišćen  $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , i njen prinos je iznosio 20%. Zeolitom su katalizovane reakcije etilen-glikola sa 3-bromacetofenonom, 4-bromacetofenonom, 1-brom-4-hlorbenzenom, 2-brom-1 i 4-dimetilbenzenom, kao i reakcije 1,3-propandiola sa 2-bromanizolom, 1-brom-3-hlorbenzenom, 2-brom-1,4-dimetilbenzenom i 2-bromtoluenom. Najbolje prinose imale su reakcije sa 3-bromacetofenonom, 1-brom-4-hlorbenzenom i 2-brom-1,4-dimetilbenzenom i to 18%, 25% i 33%. Prinosi reakcija nisu bili visoki, što je posledica vlage u reakcionom sudu, kako kod kontrolne, tako i kod reakcija katalizovanih zeolitom. Stoga se zaključuje je kataliza zeolitom moguća, ali je potrebno optimizovati uslove reakcija da bi se dobili reakcioni proizvodi u većem prinosu.

### Uvod

Zeoliti su kristalohidrati sa strukturom koja se sastoji od trodimenzionalne mreže tetraedarski povezanih  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$  koji međusobno dele jedan atom kiseonika. Struktura zeolita sa-

drži izvesne šupljine i kanale ispunjene molekulima vode i katjonima, što za posledicu ima mogućnost izmene prisutnih katjona. Zeoliti mogu biti prirodni i sintetički. Sintetički zeoliti se uglavnom dobijaju kristalizacijom iz gelova amorfnih baznih aluminosilikata pod hidrotermalnim uslovima. Glavne varijable u sintezi zeolita su sastav reakcione smeše, priroda reaktanata, temperatura, pH vrednost sredine i trajanje sinteze (Pavolová *et al.* 2016).

Zeoliti imaju tri različite osnovne strukture:

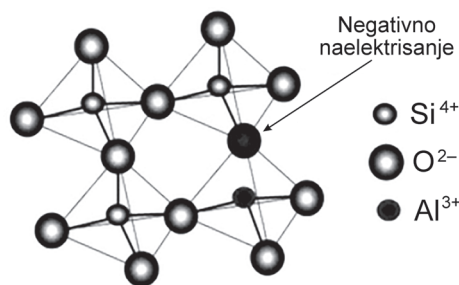
1. Struktura nalik lancu gde minerali formiraju igličaste prizmatične kristale,
2. Struktura nalik listu kod koje su kristali spljošteni i
3. Struktura kod koje su kristali jednakih dimenzija (Güvenir 2005).

Klinoptilolit je najkorišćeniji prirodni zeolit na svetu i koristi se u velikim količinama kao konstrukcioni material, kao dodatak hrani za životinje i kao sredstvo za posip. Dodavanjem zeolita u životinjsku hranu i njegovim unošenjem u telo, uklanjaju se toksini, teški metali i slobodni radikali iz organizma čime se sprečava veliki broj životinjskih bolesti. Primena zeolita kao sredstva za posip smanjuje mogućnost nastajanja bolesti papaka i kopita stoke, ali se i neutrališu neprijatni mirisi. Bogat je silikatima i član je grupe zeolita pod nazivom heulanditi, kod kojih je odnos silicijuma i aluminijuma veći od 4:1. Najveće prirodne rezerve ovog zeolita mogu se naći u sedimentnim strenama. Klinoptilolit se takođe može koristiti prilikom jonske razmene i adsorpcionih postupaka, uključujući prečišćavanje otpadnih voda i otklanjanje  $\text{SO}_2$ .

Alumino-silikatna struktura klinoptilolita (slika 1) je negativno naelektrisana i privlači pozitivno naelektrisane jone, omogućavajući tako

Aleksa Mijatović (1999), Kotraž (Lučani), učenik 3. razreda Srednje škole „Dragačevo“ Guča

MENTOR: Miloš Pešić, Istraživačka stanica Petnica

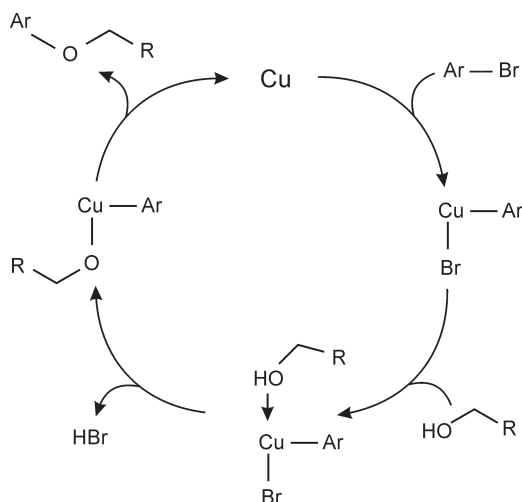


Slika 1. Struktura klinoptiolita

Figure 1. Structure of clinoptilolite with negative charge indicated

adsorpciju različitih katjona poput natrijuma, kalijuma, barijuma, kalcijuma ali i katjona drugih metala. Adsorbovani joni bi se tako mogli koristiti kao katalizatori za hemijske reakcije umesto svojih soli. Jedan od katjona koji se može adsorbovati jeste  $\text{Cu}^{2+}$ .

U ogranškoj hemiji veliki broj reakcija zahteva prisustvo katalizatora, a metali kao katalizatori su nezaobilazni u reakcijama kuplovanja. Kuplovanje je vrsta hemijske reakcije u kojoj se dva organska jedinjenja spajaju posredstvom metala. Kao katalizatori u reakcijama kuplovanja



Slika 2. Mehanizam kuplovanja aril-bromida i alifatičnih diola

Figure 2. Mechanism of aryl-bromides and aliphatic diols coupling

najviše se koriste paladijum, gvožđe, nikel, zlato, platina i bakar. U reakcijama kuplovanja generalno je prihvaćeno da je bakar(I) pravi katalizator a da se bakar(II) redukuje nukleofilima do bakra(I), što objašnjava uglavnom sporiju reakciju i nižu reaktivnost soli bakra(II). Međutim, ono što je karakteristično za reakcije kuplovanja aril-bromida i alifatičnih diola jeste to da se za katalizu mogu koristiti soli bakra(II) (slika 2) koje su se pokazale kao reaktivnije i kao bolji katalizatori u odnosu na soli bakra(I). U pogledu katalitičkog dejstva i cene, stabilnosti na vazduhu i rastvorljivosti u vodi, korišćenje soli bakra(II) bi moglo dovesti do ekonomičnijeg i bržeg postupka sinteze (Liu *et al.* 2014).

**Cilj rada** je ispitivanje katalitičkog dejstva (određivanje prinosa reakcija) jona bakra(II) adsorbovanih na površini klinoptiolita na reakcije kuplovanja aril-bromida i alifatičnih diola i upoređivanje sa katalitičkim dejstvom samog bakra(II) (odnosno soli bakra(II)). Ukoliko bi joni adsorbovani na klinoptiolitu pokazali bolje ili podjednako katalitičko dejstvo kao i soli bakra(II), to bi doprinelo ekologiji i smanjilo troškove jer bi se bakar(II) mogao dobiti adsorpcijom iz vodenih rastvora otpadnih i zagađenih voda.

## Materijal i metode

**Sinteza 2-bromtoluena.** U balon od 500 mL odmeri se 16.2 g o-toluidina, a zatim se pažljivo, uz mešanje, doda 88 mL 40% bromovodonične kiseline. Reakciona smeša se ohladi u ledenom kupatilu ispod  $10^{\circ}\text{C}$  i u porcijama joj se dodaje 11.6 g (1.13 ekvivalenata) natrijum-nitrita. Nakon dodatka svake porcije, balon treba zatvoriti staklenim zapašaćem i mućkati rukom dok se ne apsorbuju mrke pare azotnih oksida. Kada se završi diazotovanje, smeši se doda 0.5 g bakra u prahu, balon se opremi povratnim kondenzatorom i pažljivo zagreje pomoću tople vode. Čim se primeti da reakcija započinje (izdvajanje gasa), balon se uroni u ledeno kupatilo, kako bi se burna reakcija kontrolisala. Po smirivanju reakcije, smeša se zagreva na vodenom kupatilu 30 min, prenese u balon za destilaciju vodenom parom i doda se 100 mL vode. Destilacija vodenom parom se vrši sve dok ne prestane izdvajanje uljanih kapi u prihvatnom sudu. U destilat se

Tabela 1. Uslovi pri kojima su izvođene reakcije i reakcioni prinosi

Supstrat	Katalizator	Temp.	Trajanje	Masa proizvoda	Liter. prinos (Liu <i>et al.</i> 2014)	Prinos
1-brom-4-hlorbenzen	$\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$	130°C	20 h	33.5 mg	96%	20%
2-brom-1,4-dimetilbenzen	$\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$	130°C	20 h	68.9 mg	×	38%
3-bromacetofenon	Zeolit	110°C	20 h	33.0 mg	90%	18%
1-brom-4-hlorbenzen	Zeolit	130°C	20 h	43.5 mg	96%	25%
2-brom-1,4-dimetilbenzen	Zeolit	130°C	20 h	55.1 mg	×	33%

doda 200 mL dietil-etra i rastvor 1 g natrijum-hidroksida u 10 mL vode. Žuto obojeni etarski sloj se odvoji i ispere zasićenim vodenim rastvorom natrijum-hlorida i suši preko anh. natrijum-sulfata. Sušilo se ukloni ceđenjem i filtrat upari, a sirov proizvod se prečisti destilacijom pod sniženim pritiskom. Dobijeno je 215.6 mg o-bromtoluena, u obliku bezbojne tečnosti (Bigelow 1941).

**Adsorpcija jona bakra(II) na površini zeolita.** U erlenmajer od 2 L dodato je 1 L vode, 10 g sorbenta-klioptilolita i 5.8938 g  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ . Sud sa smešom stavljen je na mešalicu i mešan na 200 obrtaja u minuti, na 25°C tokom 6 sati da bi se postigla ravnoteža jonske razmene. Količina adsorbovanog bakra određena je jodimetrijskom titracijom, na osnovu čega je određeno da je na zeolitu adsorbovano 86.4 mg Cu/g zeolita.

**Kuplovanje aril-bromida alifatičnim diolima.** U balon od 5 mL (koji je bio opremljen povratnim kondenzatorom i kalcijum-hloridnom cevi) sipano je 1 mmol aril-bromida, 1 mL diola, 37 mg klioptilolita na kome su adsorbovani joni bakra(II) i 414 mg  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (3 mmol). Temperatura na kojoj su se reakcije odigravale bila je 13°C i reakcije bi trajale po 20 sati (sva odstupanja od ovih vrednosti navedena su tabeli 1).

Po završetku reakcije u reakcionu smešu dodata je voda i pH smeše je podešena na 3. Vodena faza je dva puta ekstrahovana sa po 10 mL etil-acetata, a zatim su pomešani ogranski slojevi bili ispirani sa 5 mL vode i 5 mL zasićenog rastvora NaCl, osušeni iznad  $\text{MgSO}_4$  i koncentrovani na vakuum uparivaču. Prečišćavanje proizvoda vršeno je metodom hromatografije na gravitacionij koloni, gde je kao stacionarna faza

korišćen silika gel. Kao eluent korišćena je smeša petroletra i etil-acetata.

## Rezultati

Nakon završene obrade reakcionih smeša, metodom gasne hromatografije potvrđeno je prisustvo željenih jedinjenja u frakcijama. Prinosi su prikazani u tabeli 1. Za reakcije čiji su literaturni prinosi obeleženi sa „×” nisu nađeni podaci o prinosima.

Sve reakcije su imale dosta niske prinose u poređenju sa literaturnim prinosima, pa čak i dve kontrolne reakcije kod kojih je katalizator bila hidratizovana so koja je u literaturi upotrebljena kao katalizator. Prinosi reakcija u kojima su korišćeni 4-bromacetofenon, 1-brom-3-hlorbenzen, 2-brom-1,4-dimetilbenzen, 2-bromtoluen i 2-bromanizol su niži od 10%, pa nisu navedeni u tabeli 1. Shodno tome, prinosi reakcija su najverovatnije niski zbog prisustva određene količine vode u reakcionom sudu. Negativno dejstvo vode ogleda se u tome što voda onemogućava vezivanje kiseonika iz hidrosilne grupe diola za bakar, prilikom dejstva katalizatora. Imajući u vidu da je voda prisutna i reakcijama katalizovanim zeolitom, ali i u reakcijama gde je katalizator hidratizovana so bakra, reakcije se mogu uporediti.

## Zaključak

Prinosi svih reakcija su dosta niski u poređenju sa literaturnim prinosima, pa čak i prinosi dve kontrolne reakcije kod kojih je kao katalizator korišćen dihidrat soli koja je u literaturi korišćena kao katalizator. Stoga, razlog zbog kog

su prinosi najverovatnije niski je prisustvo vode u reakcionoj smeši. Ali, i pored toga, u datim reakcijama su učestvovali isti reaktanti ali različiti katalizatori i, kako je vlaga prisutna u oba suda, može se izvesti zaključak da zeolit izmenjen na ovaj način pokazuje veoma dobro katalitičko dejstvo i da su reakcije katalizovane na ovaj način moguće, ali da je potrebna dalja optimizacija reakcionih uslova sa ciljem postizanja viših prinosa.

## Literatura

Bigelow L. A. 1941. *Organic Synthesis Collective*. Vol. 1, str. 135.

Güvenir Ö. 2005. Synthesis and characterization of clinoptilolite. MSc thesis. The Middle East Technical University, Department of Chemical Engineering. <https://etd.lib.metu.edu.tr/upload/12606392/index.pdf>

Liu Y., Kyung Park S., Xiao Y., Chae J. 2014. Copper(II)-catalyzed C–O coupling of aryl-bromides with aliphatic diols: synthesis of ethers, phenols, and benzo-fused cyclic ethers. *Organic & Biomolecular Chemistry*, **12**: 4747.

Pavolová H., Khouri S., Cehlár M., Domaracká L., Puzder M. 2016. Modeling of copper and zinc adsorption onto zeolite. *Metalurgija*, **55** (4): 712.

---

Aleksa Mijatović

## Determination of the Catalytic Effect of Copper(II) Ions Adsorbed onto a Surface of Clinoptilolite on the Coupling Reaction of Aryl-bromides and Aliphatic Diols

The catalytic effect of copper(II) ions adsorbed onto the surface of zeolite, clinoptilolite, on the C–O coupling reaction between aliphatic diols and aryl-bromides is tested. The catalytic effect is tested by comparing the yields of chemical reactions catalyzed by the changed zeolite with yields found in literature, for which a copper salt, copper(II)-chloride, is used as a catalyst. As a control reaction, a reaction between glycol and 1-bromo-4-chloro-benzene was carried out, where the  $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  was used as a catalyst and its yield was 20%. The reactions between 3-bromoacetophenone, 4-bromoacetophenone, 1-bromo-4-chlorobenzene, 2-bromo-1,4-dimethylbenzene and ethylen-glycol and reactions between 2-bromoanisole, 1-bromo-3-chlorobenzene, 2-bromo-1,4-dimethylbenzene, 2-bromotoluene and 1,3-propanediol were carried out with zeolite as the catalyst. The best yields were obtained with 3-bromoacetophenone, 1-bromo-4-chlorobenzene and 2-bromo-1,4-dimethylbenzene – 18%, 25% I 33% respectively. The yields were not high, because of the presence of water, both in the control reaction and in the reactions catalysed by zeolite. It is concluded that catalysis by this kind of zeolite is possible, but it is necessary to optimize reaction conditions so that the biggest possible yields can be accomplished.

