

Nanokompozitok előállítása, jellemzése és felhasználásuk a szerves kémiában.

Különböző módszerekkel (ko-kondenzáció, mechanokémia, ill. grafting technika) állítottunk elő funkcionizált rendezett szerkezetű, szulfonsavcsoportokkal módosított nanokompozitokat. A nyert katalizátorokat műszeres módszerekkel jellemeztük (DRIFT- és Raman spektroszkópia, BET felületmérés, XRD, XPS, savasságmérés, ^{13}C és ^{29}Si NMR), illetve vizsgálatokat végeztünk különböző reakciókban mutatott aktivitásuk/szelektivitásuk összehasonlítására. Úgy találtuk, hogy az előállítási módszerek, illetve a funkciós csoport jelenléte csak kismértékben befolyásolják a kapott rendszerek szerkezetét, ill. pórusméretét és pórusméret eloszlását. A szulfonsavcsoportok koncentrációja 0,4–1,6 mmol H^+ g^{-1} tartományban változik. A katalizátorokat Friedel–Crafts-alkilezésben, észteresítésben, a Claisen–Schmidt-kondenzációban, 2-fenilpropén dimerizációjában és ketoizoforon aromatizációjában teszteltük. A katalizátorkészítési módszerek összehasonlítása alapján a vizsgált reakciókban két esetben találtunk egyértelmű, a szerkezettel kapcsolatos összefüggéseket.

Eljárásokat dolgoztunk ki a kereskedelmi forgalomban lévő SAC-13 szilárd katalizátor (szol–gél módszerrel készült Nafion-H/ SiO_2) több célú, szintetikus szerves kémiai alkalmazására: alkoximetilezések, az új reagensekkel végzett Friedel–Crafts-reakciók, különböző, oxigéntartalmú funkciós csoportok védési reakciója, nevezetesen alkoholok tetrahidropiranyl-étereinek képzése és a védőcsoport eltávolítása, karbonilvegyületek gyűrűs acetáltként történő védelme, aldehidek átalakítása vegyes acetálokká. A katalizátor minden folyamatban nagy hatékonysággal működik és többször újrafelhasználható.

Az őrléssel készült HPW/ SiO_2 minták aktivitása összemérhető az impregnálással nyert mintákéival, azonban előbbiek sokkal ellenállóbbak a poláris oldószereknek, és újrafelhasználás esetén sokkal tartósabb aktivitást mutatnak. A Nafion-H/ SiO_2 katalizátorok magas aktivitással rendelkeznek, és a legjobb katalizátorok felülmúlják a kereskedelmi forgalomban kapható, szol–gél módszerrel készült SAC-13 minta aktivitását is. Különösen kiemelkedő szelektivitást tapasztaltunk a 2-fenilpropén dimerizációjában az indánszármazék szelektív képződésében.

Új módszerrel előállított módosított Pd-katalizátorok aktívak voltak jódbenzol és aktivált aromás brómvegyületek többféle alkénnel végzett Heck-reakciójában, és nagy szelektivitással adják a megfelelő *E*-alkéneket. Impregnálással, ill. borohidrides redukcióval nyert Pd-MCM-41 minták újrafelhasználás során messze felülmúlták az irodalomban legjobbnak tartott 5 % Pd/C-katalizátort (utóbbi 4–5 ismétlésben tartja eredeti aktivitását, míg a mi katalizátoraink 10–12 újrafelhasználás után is kielégítő aktivitásúak).

Egy, az irodalomban ismert módszer módosításával három, eltérő Pd-tartalmú Pd–MCM-41 katalizátort készítettünk. Ezek mindegyike nagy aktivitású a Heck-reakcióban, azonban két szempontból mutatnak különösen kiemelkedő tulajdonságot: aktívak nem aktivált aromás brómvegyületek átalakulásában is, és az 5,85 % Pd–MCM-41 minta rendkívül stabil, tartós aktivitással rendelkezik az újrafelhasználás során. A korábbi Pd– SiO_2 minta, valamint egy új, NaBH_4 -del redukált, MCM-41-hordozós katalizátor, megfelelő bázis alkalmazásával kiemelkedő aktivitású a Suzuki-kapcsolásban.

Királis nanokompozitok előállítása és felhasználása enantioszelektív hidrogénezésekben.

A jól definiált aktív helyekkel rendelkező királis nanokompozitok előállításának egyik módja a fémkatalizátorok módosítása királis vegyületekkel, a másik pedig a fémkomplexek immobilizálása. Mindkét módszert alkalmaztuk enantioszelektív hidrogénező katalizátorok felhasználásához. Cinkona alkaloidokkal módosított Pt és Pd katalizátorokkal folytattuk a korábbi években végzett kutatásokat. A kutatások fő

célkitűzései a módszer alkalmazásának kiterjesztése újabb fontos királis építőelemek előállítására, valamint a reakció mechanizmusának mélyebb megismerése.

C=C kötésű vegyületek kemo- és enantioszelektív hidrogénezésének újabb eredményei

NaY zeolithoz heteropolisavon keresztül kötött in situ képződő Ru²⁺ hidridkomplexek a homogén komplexekhez hasonló kemoszelektivitást mutatnak a *transz*-fahéjaldehid és a krotonaldehid hidrogénezésében. A szelektív hidrogénezés eredménye iparilag fontos telítetlen alkoholok előállítása. A szelektivitás mellett a heterogenizált komplex újrafelhasználható az aktivitás és a szelektivitás változása nélkül.

Prokirális C=C kötést tartalmazó vegyületek közül enolészterek és α,β -telítetlen karbonsavak enantioszelektív hidrogénezését tanulmányoztuk Pt és Pd katalizátorokon. Ezek a fémkatalizátorok megfelelő cinkona alkaloidokkal, mint királis módosítókkal történő kezeléssel kerültek felhasználásra. Ezen kutatások során új enantioszelektív heterogén katalitikus reakciót ismertünk fel az aktivált enolészterek hidrogénezésekor. α,β -Telítetlen karbonsavak hidrogénezése esetén - a reaktánsok szerkezetének, valamint benzilamin adaléknak a hatását vizsgálva Pd-Al₂O₃-cinkonidin (CD) királis katalizátoron - új eljárást dolgoztunk ki az itakonsav hidrogénezése útján a metilborostyánkősav előállítására (enantioszelektivitás ~ 60%).

[Rh(nbd)(2*S*,4*S*)bdpp]PF₆ típusú komplexek heteropolisavas módszerrel heterogenizálva aktívak az α -acetamido-fahéjsav és metil-észtere hidrogénezésében. Aktivitásuk és szelektitásuk megegyezik a homogén megfelelőikkel. Három egymást követő kísérletben is megmarad eredeti jó tulajdonságuk.

Prokirális ketonok enantioszelektív heterogén katalitikus hidrogénezésének újabb eredményei

Az enantioszelektív heterogén katalitikus reakciók terén (főleg Orito reakció) vizsgáltuk a 2-oxo-glutársav dietilészter és a piruvaldehid dimetilacetál hidrogénezését cinkona alkaloidokkal módosított alumíniumoxid hordozós Pt-katalizátoron. Kiemelkedően magas (95-97 %) optikai tisztaságot értünk el. Ugyancsak magas enantioszelektivitást értünk el (92 %) egy jelentős királis építőelem, az (*R*)-5-oxo-tetrahydrofuran-2-karbonsavnak 2-oxo-glutársavból, vizes közegben történő hidrogénezése során. Az új eljárás - a vizes közeg következtében - környezetvédelmi szempontból különösen jelentős. Sikerrel oldottuk meg nagy térkitöltésű szubsztituenseket tartalmazó és szteránvázas α -keto-karbonsavészterek hidrogénezését is (az enantioszelektivitás 78-80%).

A szakirodalomban elsőként írtunk le dinamikus kinetikus rezolválást az enantioszelektív heterogén katalitikus hidrogénezésben az Orito reakció körülményei között. Ezzel az új eljárással - magas diasztereoselektivitás mellett - 82 %-os optikai hozammal állítottunk elő α -fluoro- β -hidroxi észtereket. Racém 2-fluorociklohexanon enantioszelektív hidrogénezésével ugyancsak elsőként igazoltunk, hogy az Orito reakció alkalmazható α -monofluoro ketonok hidrogénezésére is.

A királis indukció eredetének megismerését célzó kutatások eredményei

Folytattuk azokat a vizsgálatokat, amelyek a fentiekben ismertetett enantioszelektív hidrogénezések mechanizmusának minél mélyebb értelmezését tűzték ki célul. Az új kísérleti eredmények alapján megállapítást nyert, hogy a hidrogénezés mechanizmusában az oldószerektől függően (AcOH, toluol) sokkal nagyobb a különbség, mint amit a szakirodalomban korábban feltételeztek.

A merev szerkezetű izocinkona-alkaloidokkal történő újabb vizsgálatok megerősítették a már publikált eredményünket, mely szerint az enantioszelekcióért felelős intermedierben a cinkona-alkaloidok un. open-3 konformációban vannak jelen. ESI-MS-MS és HPLC-MS mérésekkel igazoltuk ugyanis, hogy izocinkona

alkaloidokkal módosított Pt-n történő hidrogénezés során (1 bar-nál nem nagyobb nyomások esetén) a gyűrűs éter szerkezeti rész hidrogenolízise nem megy végbe.

Különböző aktivált ketonok enantioszelektív hidrogénezése indukciós szakaszának vizsgálata alapján megállapítottuk, hogy az optikai hozam függ a konverziótól és hogy ez a jelenség a Pt-dihidrocinkonidin-hidrogén-oldószer katalitikus rendszer jellemző tulajdonságának tekinthető, amelyben a reakció során a Pt-felület átrendeződésének van meghatározó szerepe.

A királis indukció értelmezése céljából vizsgáltuk különböző szerkezetű CD és cinkonin (CN) származékoknak az enantioszelektív hidrogénezés körülményei közötti átalakulását, a mellékreakciók szerepét, a hidrogénezési reakció során keletkező hidrogénezett termékek szerkezetét, valamint Pt-n történő adszorpcióját NMR és MS módszerekkel. Az enantioszelektív általunk felismert inverziójának részletes vizsgálatával jelentős új adatokat szolgáltatunk a reakció mechanizmusához és új összefüggéseket tárunk fel a királis módosítók konformációjának szerepéről. Megállapítottuk, hogy az enantioszelektióért felelős intermedier egy 1:1 β -izocinkonin (β -ICN) - reaktáns felületi komplex, amelyben a β -ICN nukleofilként kapcsolódik a hidrogénezendő molekulához.

Az enantioszelektivitás inverziója nagyterkitöltésű α -ketoészterek hidrogénezése során valamint mindkét merev szerkezetű vegyület esetén (a királis módosító β -ICN és a hidrogénezendő ketopantolakton), lehetővé tette az enantioszelektióért felelős intermedier vegyület - eddigi kevésbé preferált - szerkezetének és ezen keresztül az Orito reakció nukleofil mechanizmusának valószínűsítését.

Egyéb vizsgálatok új eredményei

Cinkona alkaloidok egyes származékainak előállítása, valamint aszimmetrikus szintézisekben történő felhasználása céljából vizsgáltuk két izomer cinkona alkaloid (CN, CD) kinolinvázának hidrogéneződését Pt-alumíniumoxid katalizátoron. CD hidrogéneződése esetén főként a kinolinváz nitrogént tartalmazó gyűrűje hidrogéneződött, CN esetén túlnyomórészt a benzol-váz hidrogéneződött. A hexahidro származékok szerkezetét ^1H -, ^{13}C -NMR, ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HetCOSY és NOESY spektroszkópiai módszerekkel tanulmányoztuk. Az előállított 5 cinkóna-származékot királis módosítóként, valamint bázikus katalizátorként alkalmaztuk enantioszelektív heterogén katalitikus hidrogénezésben, valamint Michael-típusú addícióban.

Aceton és alifás aldehidek enantioszelektív aldolkondenzációját tanulmányoztuk D-prolin, L-prolin és származékainak, valamint két dipeptidszármazék (L-Pro-L-Try-CH₂OH és L-Pro-L-TrP-OCH₃) királis báziskatalizátorok, valamint műgyantához kötött L-prolin hatására homogén oldatfázisban és heterogén fázisban. Mind a homogén fázisú, mind a heterogén fázisú kondenzációkat 10 különböző szerkezetű aldehiddel végezve 70-98 % közötti enantioszelektivitásokat lehetett elérni.

Szerkesztői felkérésre az aktivált ketonok enantioszelektív hidrogénezéséről, a heterogénizált fémkomplexek valamint egyes nanokompozitok szerves kémiai reakciókban történő alkalmazásáról három összefoglaló dolgozatot állítottunk össze.