

**HETEROPOLISAVAK ALKALMAZÁSA SZERVES
KÉMIAI ÁTALAKULÁSOKBAN**

PhD értekezés tézisei

Beregszászi Tímea



témavezető

Molnár Árpád

SZTE, Szerves Kémia Tanszék

Szeged

2000

1. Előzmények, célkitűzés

Az elektrofil katalizátorok hatására lejátszódó kémiai átalakulások mind a szerves kémiai kutatás, mind az ipari folyamatok (alkilezés, dehidratálás, éterképződés, izomerizáció, polimerizáció) szempontjából jelentősek. A hagyományosan használt katalizátorok (pl. cc. H_2SO_4 , AlCl_3) helyett az utóbbi évtizedben új, nagy aktivitású, szelektív és környezetvédelmi szempontból könnyebben kezelhető szilárd anyagok, vagyis heterogén katalizátorok (szupersavas műgyanták, zeolitok, rétegszilikátok) felhasználása került előtérbe.

Ebbe a tendenciába illeszkedik a heteropolisavak, mint hatékony, többfunkciós katalizátorok alkalmazása is. Erősen savas tulajdonságuknak megfelelően számos savkatalizált átalakulásban (pl. alkének hidratálása és alkoholizise, észteresítés, Friedel–Crafts-alkilezés és -acilezés) használhatók elektrofil katalizátorként. Emellett oxidációs reakciókban történő felhasználási lehetőségeik is jelentősek. Ipari eljárásokban a 70-es évek elejétől hasznosítják őket propilén, 1-butén és izobutilén hidratálásában, tetrahidrofurán polimerizációjában és a metakrolein oxidációjában. A hagyományosan használt elektrofil katalizátorokkal (ásványi savak, Lewis-savak) szemben több előnnyel

is rendelkeznek: egyrészt már önmagukban is bifunkciósak (elektrofil és redox jelleg), másrészt környezetbarát anyagok, ezért gyakorlati jelentőségük várhatóan a jövőben is tovább növekszik. A heteropolisavak elméleti szempontból is érdekesek, mivel mind heterogén, mind pedig homogén fázisban használhatók. Ráadásul kristályvíz-molekuláik helyettesíthetők poláros szerves vegyületekkel, s az ilyen esetben lejátszódó ún. "kvázifolyadékfázisú" reakciókban meglepő reakciókészség és szelektivitás figyelhető meg.

A fenti széleskörű és átfogó vizsgálatokra utaló információk fényében meglepő, hogy a heteropolisavakat oxigéntartalmú vegyületek átalakulásaiban alig tanulmányozták. Ezek, valamint a heteropolisavaknak az előzőekben vázolt tulajdonságai alapján célul tűztük ki kereskedelmi forgalomban beszerezhető, tehát könnyen hozzáférhető és már jól jellemzett, az $[XM_{12}O_{40}]^n$ sorozatba tartozó heteropolisavak, mint katalizátorok szerves vegyületek (elsősorban oxigéntartalmú vegyületek) kémiai átalakulásaiban mutatott tulajdonságainak vizsgálatát.

Vizsgálatainkat az alábbi reakciók körében végeztük.

(1) Különböző szerkezetű dehidratálása homogén és heterogén körülmények között, ami lehetőséget adott az átalakulások szelektivitásának a kísérleti körülményektől való függésének megfigyelésére.

(2) A Prins-reakció vizsgálata sztirol és α -metilsztirol esetében, formaldehiddel illetve acetaldehiddel. Ez esetben katalizátorként

heteropolisavak Cs-sóit, illetve ezek különböző hordozóra felvitt változatait is tanulmányoztuk. Az átalakulásokat termikus és mikrohullámú aktiválással is végrehajtottuk, összehasonlítottuk a kétfajta hőközlési eljárás eredményeit.

(3) Oxigéntartalmú funkciós csoportok védeése. A hidroxilcsoport tetrahidropiranyl-éter formában történő védeését a savasság szempontjából szélsőértéket jelentő heteropolisavak, a leggyengébb sziliko-molibdénsav, illetve a legerősebb foszfo-volfrámsav jelenlétében vizsgáltuk. Tanulmányoztuk továbbá az oxofunkció acetál formában történő védeését új típusú, inert hordozóra felvitt Lewis- és Brönsted-savak, ún. Envirocat reagensek felhasználásával, amelyek alkalmazása ez esetben is lehetőséget adott arra, hogy összehasonlítsuk a termikus reakciókat a mikrohullámban végzett aktiválással.

(4) Valamennyi heteropolisavat tanulmányoztuk Friedel–Crafts-reakciókban, nevezetesen különböző aromás rendszerek adamantilezési reakciójában, hordozóra felvitt Cs-sók jelenlétében pedig acilezési, benzilezési és adamantilezési reakciókat vizsgáltunk.

Röviden összegezve tehát kutatásaink általános célja, hogy szélesítsük a heteropolisavak szerves szintézisekben történő alkalmazási lehetőségeinek körét, ill. összehasonlító vizsgálatokat tegyünk a négy heteropolisav, valamint egyes Cs-sóik fenti reakciókban megfigyelhető katalitikus aktivitására vonatkozóan.

2. Alkalmazott módszerek

A vizsgálatokhoz egy általunk szintetizált ($H_4[SiMo_{12}O_{40}]$) és három, kereskedelmi forgalomban beszerezhető heteropolisavat ($H_3[PW_{12}O_{40}]$, $H_3[PMo_{12}O_{40}]$, $H_4[SiW_{12}O_{40}]$), valamint a foszfovolfrámsav Cs-sóit használtuk. A hordozón immobilizált heteropolisavak, illetve hordozóra vitt Cs-sók előállítását az ismert impregnációs módszerrel történt. Az Envirocat reagenseket [EPZG ($FeCl_3$), EPZ10 ($ZnCl_2$), EPIC (polifoszforsav)] a gyártó cég ajándékozta.

A reakciókat a szintetikus szerves kémiában szokásos egyszerű módszerekkel (keverős készülék, kidesztillációs módszer, átáramlásos reaktor) hajtottuk végre. Hőközlésre hagyományos melegítést vagy mikrohullámú aktiválást alkalmaztunk. Az analízist gáz-folyadék kromatográfiával és GC-MS-módszerrel végeztük.

3. Eredmények

1. A vizsgált négy heteropolisav mind heterogén, mind homogén, fázisban hatékony, nagy aktivitású katalizátornak bizonyult a vizsgált reakciókban, elsősorban oxigéntartalmú vegyületek átalakulásaiban.
2. A heteropolisavak alkalmasak az 1,2-diolok jellemző átalakulásának, a pinakolátrendeződésnek a kiváltására.

3. A két hidroxilcsoport által közrefogott szénatomon eltérő módon szubsztituált 1,3-diolok (2,4-pentándiol és 3-metil-2,4-pentándiol) vizsgálata alapján megállapítottuk, hogy az oxovegyületek képződése kétszeres 1,2-anionoid vándorlással megy végbe, vagyis kizárható az 1,3-anionoid vándorlás lehetősége.
4. A 2,2-dimetil-1,3-propándiol termékösszetételének a reakciókörülményektől való függése alapján megállapítottuk, hogy a termékösszetételt jelentősen befolyásolja a sav koncentrációja: növekvő savkoncentráció esetén az 1,3-hidridanion-vándorlás kedvezményezettebbé válik az 1,2-metilanion-vándorlással szemben.
5. Az 1,4- és 1,5-diolok gyűrűs éterek képződésével járó ciklodehidratációja heteropolisavak esetén is sztereoszélektív folyamat.
6. A vizsgált heteropolisavak és a foszfo-volfrámsav savas Cs-sói aktív katalizátumok bizonyultak a sztirol és α -metilsztirol, valamint a formaldehid között lejátszódó, a megfelelő 1,3-dioxánok szelektív képződését eredményező Prins-reakciójában. A folyamat mind termikus, mind mikrohullámú aktiválás mellett kivitelezhető.
7. Eljárásokat dolgoztunk ki oxigéntartalmú funkciós csoportok védési reakciójára.

- a) Különböző alkoholok és a fenol tetrahidropiraniil-éter formában történő védési reakciója, ill. a védőcsoport eltávolítása heteropolisavak által katalizálható gyors, egyszerű módszer.
- b) Oxovegyületek védeése gyűrűs acetal formában, újrafelhasználható Envirocat katalizátorokat alkalmazva és mikrohullámú aktiválás mellett kivitelezve gyors, egyszerű eljárás.
8. A foszfo-volfrámsav savas Cs-sói ($\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, ill. a $\text{Cs}_{2,9}\text{H}_{0,1}$ és Cs_2H_1 sztöchiometriájú hordozott sók) nagy aktivitású, szelektív és újrafelhasználható katalizátorok Friedel-Crafts-alkilezésben és -acilezésben.
9. A heteropolisavak és a $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ aktív katalizátorok különböző egyszerű aromás vegyületek adamantilezési reakciójában. A reakció nagy szelektivitással a megfelelő para-subsztituált vegyület képződését eredményezi.
10. Az adamantilezés regioszelektivitását az alkalmazott katalizátorok savassága befolyásolja azáltal, hogy erősebb savak, elsősorban a foszfo-volfrámsav jelenlétében *para-meta* izomerizáció következik be.

4. Az értekezés alapját képező publikációk

a. Folyóiratközlemények

1. B. Török, I. Bucsi, T. Beregszászi, I. Kapocsi, Á. Molnár
Transformation of diols in the presence of heteropoly acids under homogeneous and heterogeneous conditions.
J. Mol. Catal. A: Chem., **107**, 305 (1996).
2. Á. Molnár, T. Beregszászi
Mild and efficient tetrahydropyranlation and deprotection of alcohols catalyzed by heteropoly acids.
Tetrahedron Lett., **37**, 8597 (1996).
3. T. Beregszászi, Á. Molnár
Microwave-assisted acetalization of carbonyl compounds catalyzed by reusable Envirocat[®] supported reagents.
Synth. Commun., **27**, 3705 (1997).
4. T. Beregszászi, B. Török, Á. Molnár, G.A. Olah, G.K.S. Prakash
Friedel-Crafts reactions induced by heteropoly acids.
Regioselective adamantyl substitution of aromatic compounds.
Catal. Lett., **48**, 83 (1997).

b. Közlemények referált konferenciakiadványokban

5. B. Török, I. Bucsi, T. Beregszászi, Á. Molnár

Rearrangements of oxygen-containing compounds induced by heteropoly acids.

Catalysis of Organic Reactions, R.E. Malz, Jr., szerk., Marcel Dekker, New York, 1996, 393-396. old.

6. Á. Molnár, Cs. Keresszegi, T. Beregszászi, B. Török, M. Bartók

The Prins reaction catalyzed by heteropoly acids.

Catalysis of Organic Reactions, F.E. Herkes, szerk., Marcel Dekker, New York, 1998, 507-512. old.

7. Á. Molnár, T. Beregszászi, Á. Fudala, B. Török, M. Rózsa-Tarjáni, I. Kiricsi

Preparation, characterization, and application of new, supported, superacidic heteropoly acid caesium salts.

Supported Reagents and Catalysts in Chemistry, B.K. Hodnett, A.P. Kybett, J.H. Clark, K. Smith, szerk., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998, 25-30. old.

c. Előadások

8. B. Török, I. Bucsi, T. Beregszászi, I. Kapocsi, Á. Molnár

Transformation of diols in the presence of heteropoly acids under homogeneous and heterogeneous conditions.

8th Int. Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Balatonfüred, Hungary, 1995. Book of Abstracts O24

9. Á. Molnár, T. Beregszászi, Á. Fudala, B. Török, M. Rózsa-Tarjáni, I. Kiricsi

Preparation, characterization, and application of new, supported, superacidic heteropoly acid caesium salts.

3rd International Symposium on Supported Reagents and Catalysts in Chemistry, Limerick, Ireland, 1997. Abstracts OC.4.

d. Poszterbemutatók

10. B. Török, I. Bucsi, T. Beregszászi, Á. Molnár

Rearrangements of oxygen-containing compounds induced by heteropoly acids.

16th Conference in Catalysis of Organic Reactions, Atlanta, USA, 1996. Preprints.

11. B. Török, Á. Molnár, T. Beregszászi

Microwave assisted reactions on solid superacids.

New Horizons in Chemistry Symposium, Los Angeles, 1997. Proceedings, P25.

12. Á. Molnár, Cs. Keresszegi, T. Beregszászi, B. Török, M. Bartók

The Prins reaction catalyzed by heteropoly acids.

17th Conference in Catalysis of Organic Reactions, New Orleans, 1998. Pre-prints, poster #1.

13. T. Beregszászi, Á. Molnár, Cs. Keresszegi, B. Török, M. Bartók

Selective synthesis of substituted 1,3-dioxanes by heteropoly acid catalysis.

12th International Conference on Organic Synthesis, Venice, 1998. Book of Abstracts, P D60, 502. old.