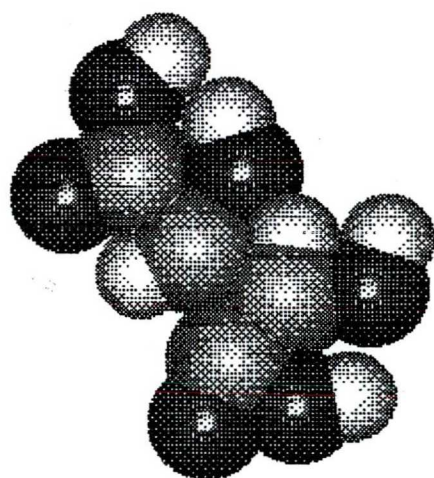


Tudományos tevékenységet összefoglaló tézisek

**MÓDOSÍTOTT RANEY-NIKKEL KATALIZÁLTA
ENANTIOSZELEKTÍV HIDROGÉNEZÉSEK**

**NAGYHATÉKONYSÁGÚ OXIDÁCIÓS ELJÁRÁSOK
VIZSGÁLATA**



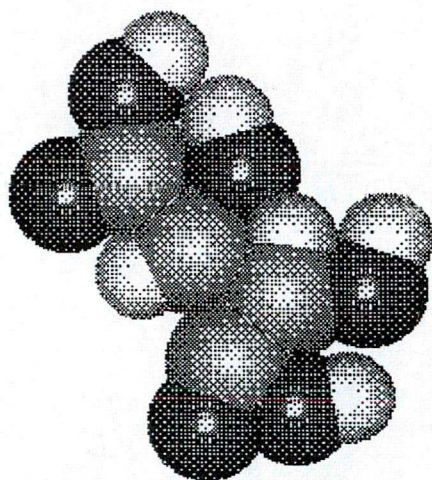
Dr. Wittmann Gyula

**József Attila Tudományegyetem
Szeged
1997**

Doktori (PhD) értekezés tézisei

**MÓDOSÍTOTT RANEY-NIKKEL KATALIZÁLTA
ENANTIOSZELEKTÍV HIDROGÉNEZÉSEK**

**NAGYHATÉKONYSÁGÚ OXIDÁCIÓS ELJÁRÁSOK
VIZSGÁLATA**



Dr. Wittmann Gyula

**József Attila Tudományegyetem
Szeged
1997**

TARTALOMJEGYZÉK

1. ENANTIOSZELEKTÍV HIDROGÉNEZÉSEK	1
1. 2. BEVEZETÉS, CÉLKITŰZÉSEK.....	1
1. 3. ALKALMAZOTT VIZSGÁLATI MÓDSZEREK	2
1. 4. AZ EREDMÉNYEK ISMERTETÉSE	2
1. 4. 1. <i>A doktori disszertációban bemutatott eredmények.....</i>	<i>2</i>
1. 4. 1. 1. <i>A katalizátor módosításával kapcsolatos vizsgálatok.....</i>	<i>2</i>
1. 4. 1. 2. <i>Prokirális C=C kötést tartalmazó vegyületek enantioszelektív hidrogénezése.....</i>	<i>5</i>
1. 4. 1. 2. 1. <i>. Prokirális olefin-karbonsavak, észterek és sók hidrogénezése.....</i>	<i>5</i>
1. 4. 1. 2. 2. <i>. Az (E)-α-fenil-fahéjsav nátrium-, kálium-, lítium-, kalcium- és nikkel-sóinak enantioszelektív hidrogénezése</i>	<i>6</i>
1. 4. 1. 2. 3. <i>A módosító oldat pH-jának hatása a nátrium-(E)-α-fenil-cinnamát hidrogénezésére</i>	<i>7</i>
1. 4. 2. A DOKTORI DISSZERTÁCIÓ MEGVÉDÉSE UTÁN VÉGZETT VIZSGÁLATOK EREDMÉNYEI.....	9
1. 4. 2. 1. <i>Gyűrűs β-keto-észterek enantioszelektív hidrogénezése</i>	<i>9</i>
1. 4. 2. 2. <i>Az ösztron-3-metil-éter királis hidrogénezése</i>	<i>12</i>
2. NAGYHATÉKONYSÁGÚ OXIDÁCIÓS ELJÁRÁSOK VIZSGÁLATÁNAK EREDMÉNYEI	14
2. 1. BEVEZETÉS.....	14
2. 2. KÍSÉRLETI RÉSZ.....	15
2. 3. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK.....	16
3. AZ EREDMÉNYEK ÖSSZEFOGLALÁSA.....	19
IRODALOMJEGYZÉK	20
KÖZLEMÉNYEK JEGYZÉKE.....	22

Az egyetemi doktori fokozatom Ph.D. fokozattá való átminősítését a következő kutatási eredményeim alapján kérem:

- a. a doktori disszertációmban bemutatott, az enantioszelektív katalizátorok módosításának, valamint a prokirális C=C kötés enantioszelektív hidrogénezésének vizsgálatával kapcsolatos eredmények,
- b. gyűrűs β -keto-észterek és szteroid ketonok enantioszelektív hidrogénezésének vizsgálata területén, a fokozat megszerzése után elért eredmények,
- c. a vízkezelésben a szerves mikroszennyezők eltávolítására alkalmas, úgynevezett nagyhatékonyságú oxidációs eljárások vizsgálatával -a fentiektől eltérő kutatási területen - elért eredmények.

Téziseimet ennek megfelelő taglalásban mutatom be.

1. Enantioszelektív hidrogénezések

1. 2. Bevezetés, célkitűzések

Az élő szervezetek felépítésében az optikailag aktív vegyületek szerepe jelentős. E vegyületek biológiai hatását lényegesen befolyásolja azok térszerkezete. A tényleges és ezen belül az enantiomerek élettani hatásának vizsgálata és előállítási módszereinek kidolgozása egyre inkább a kutatások középpontjába került.

1963-ban japán kutatók [1] írták le először, hogy a metil-acetilacetát hidrogénezéséhez borkósav vizes oldatával kezelt Raney-nikkel katalizátor használatával mintegy 30%-os optikai tisztaságú metil β -hidroxi-butirát képződik. A katalizátort - egyszerű elkészíthetősége és olcsósága miatt - mások is azonnal vizsgálni kezdték. A korai vizsgálatok eredményei szerint a katalizátor elsősorban ketonok hidrogénezésekor hatékony, és jelentős optikai hozam csak akkor érhető el, ha a keto-csoporthoz képest β -helyzetben karbonil- [2], észter- [3], szulfon- [4] vagy hidroxil-csoport [5] található a szubsztrátum molekulájában.

Munkám célja a katalizátor működési mechanizmusának és alkalmazhatóságának behatóbb megismerése volt.

A vizsgálatokat az irodalmi eredmények reprodukálásával kezdtem. Mérési eredményeim viszonylag nagy szórása is indokolta a katalizátor-előállítás, a borkósavas kezelés (módosítás) valamint a reakciókörülmények behatóbb vizsgálatát. Ezen vizsgálataim igazolták azt, hogy a katalizátor elkészítése és kezelése az enantioszelektív hidrogénezés mechanizmusának, kinetikai viselkedésének meghatározó tényezője. A katalizátor gondos elkészítésének kidolgozásával a hidrogénezési reakciók reprodukálhatósága és megbízhatósága jelentősen javult. A katalizátor módosítás néhány alapvető összefüggésének megértése és a módosítási eljárás megbízhatóvá tétele tette lehetővé a további tudományos igényességű vizsgálatokat.

Fontosnak tartottam annak vizsgálatát, hogy alkalmas-e a katalizátor prokirális C=C kötést tartalmazó vegyületek enantioszelektív hidrogénezésére. A kísérletekhez α -szubsztituált fahéjsavakat, -fahéjsav-észtereket és -fahéjsav-sókat használtam szubsztrátumként. Megvizsgáltam továbbá a reakciók optikai hozamának függését a katalizátormódosítástól és a hidrogénezési reakció paramétereitől.

A katalizátor működési mechanizmusát arra alkalmas tesztvegyületek hidrogénezésével vizsgáltam. A katalizátor elsősorban enolizációra hajlamos vegyületek hidrogénezésében hatékony, ezért a reakció mechanizmusának lényeges kérdése, hogy milyen szerepet játszik a szubsztrátum ezen tulajdonsága az enantioszelektív hidrogéneződésben, vagy másképpen az enol- vagy a keto-tautomer forma hidrogéneződik-e enantioszelektíven. A kérdés eldöntéséhez

gyűrűs β -keto-észterek hidrogénezési reakcióját vizsgáltam. Ezen vegyületekből képződő cisz- és transz-izomer termékek optikai tisztaságából következtetni lehet az enantioszelektíven hidrogéneződő vegyület tautomer szerkezetére. Összehasonlításképpen elvégeztem a hasonló szerkezetű, de enolizációra jóval kevésbé hajlamos β -metil-ciklohexanon hidrogénezését is.

Gyakorlati szempontból is érdekes kérdés a Raney-nikkel katalizátor módosításának hatása bonyolultabb szerkezetű szubsztrátumok pl. szteroid ketonok hidrogénezésének sztereoselektivitására. Ennek meghatározására az ösztron-3-metil-étert hidrogéneztem.

1. 3. Alkalmazott vizsgálati módszerek

A katalizátorok enantioszelektivitását tesztreakciók optikai hozamával jellemeztem. Tesztvegyületként az irodalomban is alkalmazott metil- és etil-acetil-acetátot alkalmaztam. A katalizátorok aktivitását a hidrogénfogyás - idő görbék kezdeti szakaszára illesztett érintőből számolt kezdeti reakciósebességgel jellemeztem.

A kinetikai méréseket atmoszférikus nyomású hidrogénező berendezésben végeztem. A hidrogénezési reakciók közegéül az vizsgálatok többségében etil-alkoholt használtam. A termékek optikai tisztaságát optikai forgatóképességük és királis schift reagens jelenlétében felvett $^1\text{H-NMR}$ spektrumuk alapján, illetve diasztereoizomer szteroidok esetében nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiával állapítottam meg. Az anyagok tisztaságának ellenőrzéséhez gáz-kromatográfiát, nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiát és rétegekromatográfiát alkalmaztam.

A diasztereoizomer gyűrűs β -hidroxi-karbonsav észterek elválasztásához frakcionált desztillációt és preparatív gáz-kromatográfiát használtam. A vegyületek szerkezetét $^1\text{H-NMR}$ és IR spektroszkópiával valamint összetételüket elemanalízissel bizonyítottam. A kísérleti körülmények és mérési módszerek részletes leírása az eredményeinkről számot adó közleményeinkben megtalálható.

1. 4. Az eredmények ismertetése

1. 4. 1. A doktori disszertációban bemutatott eredmények

1. 4. 1. 1. A katalizátor módosításával kapcsolatos vizsgálatok*

A katalizátor borkósavas előkezelése (módosítása) az irodalmi gyakorlat szerint úgy történik, hogy a frissen aktivált Raney-nikkel katalizátort egy előre beállított pH-jú borkósav oldattal kezelik (a továbbiakban "B" módszer). A módosítás során azonban lényegesen változik az oldat hidrogén-ion koncentrációja, az oldat lúgosodik. A munka kezdeti stádiumában az így kezelt katalizátorok nagyon rosszul reprodukálható eredményekhez vezettek a tesztelésükre használt metil-acetil-acetát hidrogénezés optikai hozamait és kezdeti reakciósebességeit illetően.

A módosítási folyamat jobb kontrolálását értem el azáltal, hogy a tartarátos felületkezelés során bekövetkező pH-változást borkósav oldat adagolásával kompenzáltam úgy, hogy ne változzék az oldat tartarát koncentrációja (a továbbiakban "A" módszer).

* Publikálva: Wittmann, Gy., Bartók, B.G., Bartók, M., G. V. Smith : J. Mol. Catal., 60, 1 (1990).

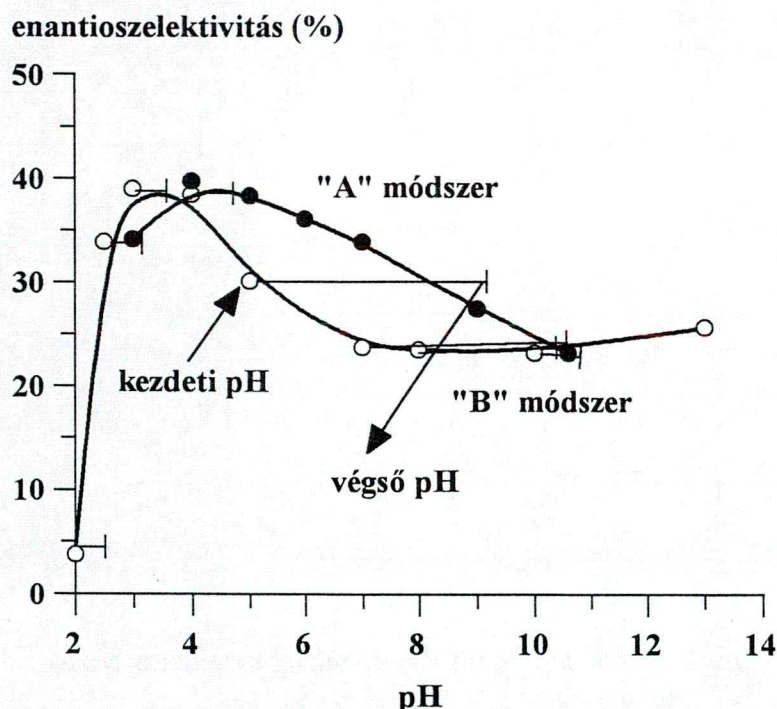
Az 1. táblázatban bemutatott eredmények alapján is megállapítható, hogy az eljárás megváltoztatása eredményre vezetett. Különösen szembeűnő a reprodukálhatóság javulása a katalizátor enantioszelektivitásában (a reakció optikai hozamában).

A katalizátor aktivitása (amit az egységnyi katalizátortömegben időegység alatt elreagáló hidrogén mennyiségével jellemeztem) ugyan valamelyest csökkent, aminek magyarázata abban keresendő, hogy a kezelőoldat pH-növekedésének megakadályozása ("A" módszer) a nikkell-katalizátor nagyobb mérvű feloldódását (az aktív helyek csökkenését) eredményezi.

Az 1. ábrán a kétféle módszerrel módosított katalizátorok enantioszelektivitását mutatja a kezelőoldat pH-jának függvényében. (A "B" módszer szerinti kezelés során bekövetkezett pH-változást vízszintes vonalak szemléltetik.) Látható hogy a kétféle kezeléssel készült katalizátorok enantioszelektivitása $5 < \text{pH} < 9$ tartományban lényegesen eltérő.

1.táblázat Az irodalmi ("B") és az általam kidolgozott ("A") módszerrel a $\text{pH}=7$ borkósav oldattal módosított Raney-nikkel katalizátorok enantioszelektivitása és aktivitása metil-acetil-acetát hidrogénezése során.

Mérések száma	Módszer	optikai hozam (%)		aktivitás $\cdot 10^4$ ($\text{mmol H}_2 \cdot \text{g}_{\text{Ni}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	
		átlag	szórás	átlag	szórás
10	<u>A</u>	39,36	$\pm 0,99$	52,07	$\pm 4,36$
5	<u>B</u>	22,98	$\pm 3,64$	60,04	$\pm 6,29$

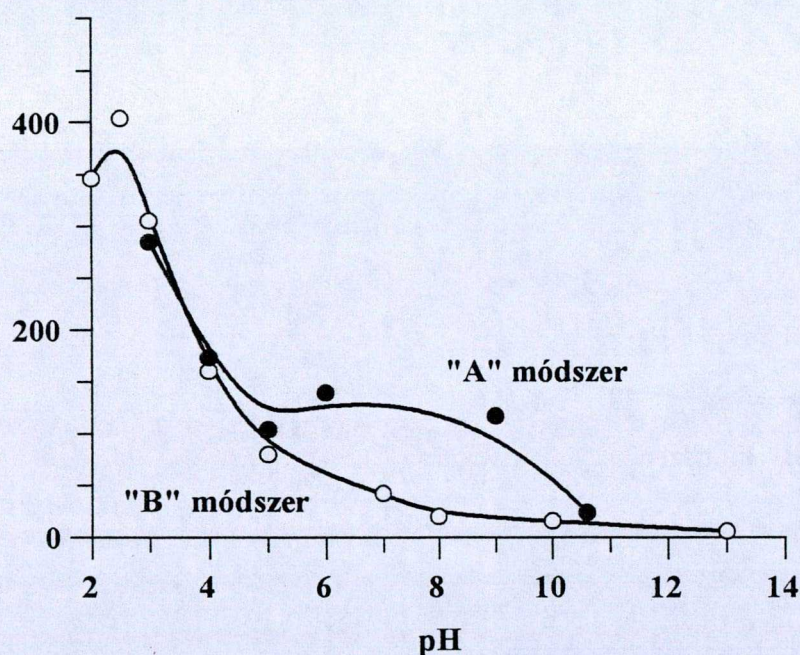


1. ábra Az "A" és a "B" módszer szerinti készített katalizátorok enantioszelektivitása a kezelőoldat pH-jának függvényében

A katalizátor egy része, az oldat pH-jától függően a módosítás során feloldódik (2. ábra). A kétféle kezelés során feloldódott nikkell mennyiségében lényeges az eltérés. Különösen szembeűnő ez - az enantioszelektiváshoz hasonlóan - az $5 < \text{pH} < 9$ tartományban.

A kétféleképpen ("A" és "B" módszer szerint) módosított katalizátor eltérő viselkedését érdemes az irodalmi eredmények tükrében tárgyalni. Harada és munkatársai [6] kimutatták, hogy a Raney-nikkel katalizátornak a módosítást megelőző hidroxikarbonsavas kezelése lényegesen megnöveli a katalizátor enantioszelektivitását. A szerzők ezt azzal magyarázzák, hogy az oldódás során a katalizátor felülete átalakul, feloldódnak az amorf, a hidrogénezési reakcióban nagyon aktív, de az enantioszelektív reakció szempontjából negatív hatású részecskék. Másképpen ez azt jelenti, hogy a módosítás során végbemenő változások között, -feltehetően- lényeges szerepe van a katalizátorfelület oldódásának. Az "A" módszer alkalmazása esetén a felület oldódása nagyobb mértékű és jobban ellenőrzött, ami hozzájárul a nagyobb enantioszelektivitáshoz és jobb reprodukálhatósághoz. A módosítás közben bekövetkező, és a katalizátor enantioszelektivitását szintén lényegesen befolyásoló változás, a borkősav kötődése a felülethez, amely az irodalom szerint nikkel(II)-tartarátó-komplex kialakulásával értelmezhető [7]. A felületi nikkel(II)-ionok kialakulásának a pH csökkenése, a nikkel(II)-tartarátó-komplex kialakulásának a pH növekedése kedvez. Ebből eredően kell lennie olyan optimális pH-tartománynak, ahol a felületnek a borkősavval való borítottsága a legnagyobb. A katalizátorok enantioszelektivitása a $3 < \text{pH} < 4$ tartományban végzett kezelés esetén a maximális, ebből arra lehet következtetni, hogy ebben a tartományban a legnagyobb a felület borkősavval való fajlagos borítottsága is.

kioldódott Ni^{2+}
(mg/2,5g kiindulási ötvözet)



2. ábra: A 2,5 g Ni:Al = 1:1 ötvözet lúgos kioldásával készült Raney-nikkel katalizátorból a módosítás közben kioldódott Ni^{2+} mennyisége

1. 4. 1. 2. Prokirális C=C kötést tartalmazó vegyületek enantioszelektív hidrogénezése

1. 4. 1. 2. 1. . Prokirális olefin-karbonsavak, észterek és sók hidrogénezése^{*}

A bevezetőben is kitértem arra, hogy a borkősavval módosított nikkeltkatalizátor a korábbi vizsgálatok során főleg prokirális C=O kötést tartalmazó vegyületek hidrogénezési reakciójában bizonyult hatékonynak. Prokirális C=N- kötést tartalmazó vegyületek hidrogénezésekor csak csekély mennyiségű, prokirális olefinek átalakításakor pedig egyáltalán nem tapasztalták optikailag aktív termék keletkezését [8].

Ezek a lényeges különbségek azzal is értelmezhetők, hogy elsősorban csak ketonok lépnek kölcsönhatásba a katalizátor felületén lévő borkősavval és ez a kölcsönhatás különösen kedvező, ha a prokirális C=O csoporthoz képest β -helyzetben karbonil-, észter-, szulfon- vagy hidroxil-csoport található a szubsztrátum molekulájában.

További vizsgálataim célja a korábban használt szubsztrátumoktól eltérő szerkezetű prokirális C=C kötést tartalmazó vegyületek hidrogéneződésének tanulmányozása volt. Kilenc, e szempontból kiválasztott vegyülettel elvégzett vizsgálataim eredményeit a 2. táblázatban foglaltam össze.

A vizsgált olefin-karbonsav észterek átalakulása (2. táblázat 2-4. sorszámú vegyületek) viszonylag nagy sebességgel játszódott le borkősavval módosított Raney-nikkel jelenlétében. A metil-(E)- α -fenil-cinnamát (1. sorszámú vegyület) hidrogéneződése kis sebességgel ment végbe és csekély optikai aktivitással rendelkező termék volt izolálható.

Az α -fenil-fahéjsavak (2. táblázat 5-7. sorszámú vegyületek) hidrogénezésekor a reakcióelegyben nikkell(II)-ionok megjelenése volt észlelhető, a savak ionosan oldották a katalizátort. A (Z)- α -fenil-fahéjsav és az (E)- α -fenil-4-metoxi-fahéjsav nem alakult át, az (E)- α -fenil-fahéjsav pedig hozzávetőleg 90%-os konverzióval, és csekély optikai hozammal hidrogéneződött.

A vizsgált észterek és karbonsavak enantioszelektív hidrogénezéséhez tehát a borkősavval módosított Raney-nikkel nem megfelelő katalizátor. Az észterek átalakulása során keletkező enantiomerek arányára a katalizátor felületén lévő borkősav nincs hatással, a karbonsavak kémiai reakcióba lépnek a katalizátorral, ami meggátolja átalakulásukat.

Ismeretes [9], hogy bázikus sók (pl. Na_2CO_3) jelenléte a hidrogénezéskor nagymértékben növeli a Raney-nikkel katalizátor aktivitását. Annak eldöntése végett, hogy a vegyületek bázikus sói megváltoztatják-e a hidrogénezési reakció optikai hozamait, elkészítettem a már vizsgált karbonsavak nátrium-sóit. A módosított katalizátor jelenlétében hidrogénezett olefin-karbonsav nátrium sók (2. táblázat 8-12. sorszámú vegyületek) kivétel nélkül optikailag aktív terméket eredményeztek.

Eredményeim figyelemre méltóak, mivel az eddig vizsgált prokirális ketonok szerkezetétől lényegesen eltérő szerkezetű vegyületek enantioszelektív hidrogénezéséről van szó. Valószínű, hogy a módosított katalizátor kiralitása más mechanizmuson keresztül idézi elő az optikailag aktív termék kialakulását e sók esetében. Feltételezhető volt, hogy a sók további vizsgálata a katalizátor működési mechanizmusának jobb megértéséhez vezet.

^{*} Publikálva: Bartók, M., Wittmann, Gy., Göndös, Gy., Smith, G.V.: J.Org.Chem., 52, 1139 (1987)

Bartók, M., Wittmann, Gy., Bartók, B.G., Göndös, Gy., J. Organomet. Chem., 384, 385 (1990)

Bartók, M., Wittmann, Gy., Göndös, Gy., Smith, G., V.: Asymmetric Hydrogenation of the Prochiral C=C bond on Modified Raney Nickel Catalyst IUPAC-VI. International Conference on Organic Synthesis. Moscow, Aug. 10-15.1986. Programme and Abstracts of Papers, 65.p. B-003.

2. táblázat. Prokirális C=C kötést tartalmazó vegyületek katalitikus hidrogénezése

Szubsztrátum (és jele)	Termék	$[\alpha]_D^{20}$	konfigu- - ráció ^a	optikai hozam ^d (%)	konverzió (%)	aktivitás · 10 ⁴ (mmol H ₂ · g _{Ni} ⁻¹ · s ⁻¹)
metil-(E)- α -fenil- cinnamát (1)	metil-2,3-difenil- propionát	+0,58° (c:11, MeOH)	-	-	100	6,66
metil- α -metil- cinnamát (E) : (Z) = 6:4 (2)	metil-3-fenil-2- metil-propionát	0,00° (c:11, MeOH)	-	0,00	100	66,66
metil- β -metil- cinnamát (E) : (Z) = 6:4 (3)	metil-3-fenil-2- metil- butirát	0,00° (c:10, MeOH)	-	0,00	100	75,00
metil-1-metil- 1,2,5,6- tetrahidropiridin- -3-karboxilát (4)	metil-1-metil- piperidin-3- karboxilát	0,00° hígítás nélkül	-	0,00	100	261,66
(E)- α -fenil- fahéjsav (5)	2,3-difenil- propionsav	-0,28° (c:10, aceton)	(R)	0,21	90	4,98
(Z)- α -fenil- fahéjsav (6)	nem alakult át	-	-	-	-	-
(E)- α -fenil- fahéjsav (7)	nem alakult át	-	-	-	-	-
nátrium-(E)- α - fenil-cinnamát (8)	2,3-difenil-propionát	-12,31° (c:10, aceton)	(R)	9,20	100	19,85
nátrium-(Z)- α - fenil-cinnamát (9)	2,3-difenil-propionát	-0,66° (c:10, aceton)	(R)	0,49	100	6,66
nátrium-(E)- α - fenil-4-metoxi- cinnamát (10)	2-fenil-3-(4-metoxi- fenil)-propionsav ^b	-2,12° (c:14, EtOH)	-	-	100	29,33
nátrium-(Z)- α - fenil-4-metoxi- cinnamát (11)	2-fenil-3-(4-metoxi- fenil)-propionsav ^b	-0,19° (c:12, EtOH)	-	-	100	15,16
nátrium- β -metil- cinnamát (E):(Z)=6:4 (12)	3-fenil-vajsav ^c	+0,54° (c:12, benzol)	(S)	0,94	100	54,50

^a: a nagyobb mennyiségben keletkezett enantiomer abszolút konfigurációja

^b: az optikailag tiszta enantiomer fajlagos forgatóképessége nem ismert

^c: $[\alpha]_D^{20} \text{ max} +57.23^\circ$ (c:9, benzol)

^d: optikai hozam, vagy enantioszelektivitás (%): $\frac{[\alpha]_{D \text{ termék}}^{20}}{[\alpha]_{D \text{ max}}^{20}} \cdot 100 = \frac{(A - B)}{A + B} \cdot 100$, ahol A és B a keletkezett

enantiomerek mennyisége

Hidrogénezés: 12,18 mmol szubsztrátum 15 cm³ abs. EtOH-ban 30°C-on

1. 4. 1. 2. 2. . Az (E)- α -fenil-fahéjsav nátrium-, kálium-, lítium-, kalcium- és nikkelsóinak enantioszelektív hidrogénezése

A kapott eredményekre építve, a legnagyobb optikai hozammal átalakult nátrium-(E)- α -fenil-cinnamát, és az α -fenil-fahéjsav más fém sóinak hidrogénezését is megvizsgáltam. A nátrium-, kálium-, lítium-, kalcium- és nikkelsók hidrogénezési reakcióinak jellemzőit a 3. táblázatban foglaltam össze.

3. táblázat. Az (E)- α -fenil-fahéjsav különböző fémionokkal képzett sói enantioszelektív hidrogénezésének vizsgálati eredményei

sors	fémion	oldószer	optikai hozam (%)	aktivitás 10^4 (mmol H ₂ ; g _{Ni} ⁻¹ ·s ⁻¹)
1.	Li ⁺	EtOH	3,64	17,66
2.	K ⁺	EtOH	5,40	12,75
3.	Na ⁺	EtOH	9,20	20,80
4.	Ni ²⁺	EtOH	nem alakult át	
5.	Ca ²⁺	EtOH	nem alakult át	
6.	Ca ²⁺	THF	0,49	2,15
7.	Ni ²⁺	THF	0,56	2,45
8.	Na ⁺	THF	0,35	10,33
9.	Na ⁺	0,1 cm ³ H ₂ O + 15 cm ³ EtOH	2,56	33,66
10.	Na ⁺	H ₂ O	0,47	23,50

Hidrogénezés: 12,18 mmol szubsztrátum 15 cm³ oldószerben, 30°C-on

A hidrogénezéseket a szokásos etil-alkohol oldószerben végezve az (E)- α -fenil-fahéjsav alkáli (Li⁺, Na⁺, K⁺) sói (3. táblázat 1. - 3. sorszámú kísérletek) közül a nátriumsó hidrogéneződése játszódt le a legnagyobb optikai hozammal. A kalcium- és nikkelsó (3. táblázat 4., 5. sorszámú kísérletek) etil-alkoholban nem alakult át, ezért hidrogénezésüket más oldószerben is elvégeztem. Tetrahydrofuranban (THF), (6., 7. kísérlet) az átalakulás csekély optikai hozammal és kis sebességgel ugyan, de már lejátszódt. Meglepő viszont, hogy a nátriumsó tetrahydrofuranban lényegesen kisebb optikai hozammal és sebességgel hidrogéneződött mint tiszta etil-alkoholban (3. táblázat 3., 8. kísérletek). Ezen tapasztalat alapján megvizsgáltam az oldószer poláris jellegének változtatásával bekövetkező hatásokat (9., 10. kísérletek). Az oldószer etil-alkohol már 0,7%-os víztartalma az optikai hozam jelentős csökkenését idézte elő, míg vízben mint oldószerben végzett hidrogénezés optikai hozama az etil-alkoholban végzett reakcióénak csak mintegy 5%-a.

A kísérleti eredmények mutatják, hogy az (E)- α -fenil-fahéjsav átalakulásának optikai hozamára lényeges hatása van a hidrogénezett só ionos-kovalens jellege, valamint az oldószer protikus-aprotikus természete. A kalcium(II)- és a nikkelsó inkább kovalens mint ionos természetű, míg az alkáli-sók esetében az ionos jelleg dominál. A sók disszociációjának mértékét befolyásolja az oldószer ionizáló képessége, protikus-aprotikus jellege.

Az irodalomból ismeretes, hogy a karbonsavak hajlamosak savanyú komplex alkáli-sók képzésére [10]. Az optikai hozamok eltéréseiből arra lehet következtetni, hogy a szubsztrátum és a katalizátor felületén lévő borkősav között, az átalakulás során valamilyen ionos kölcsönhatás, - esetleg komplex sóképződés játszódik le. A kialakult komplexben a borkősav térszerkezete hatással van a szubsztrátum átalakulásának térkémiájára, ezen keresztül eredményezi (vagy akadályozza meg) optikailag aktív termék keletkezését.

1. 4. 1. 2. 3. A módosító oldat pH-jának hatása a nátrium-(E)- α -fenil-cinnamát hidrogénezésére

Az előzőekben már bemutattam, hogy Raney-nikkel katalizátor módosításához alkalmazott tartarát oldat pH-ja és a módosított katalizátor enantioszelektivitása között összefüggés van a



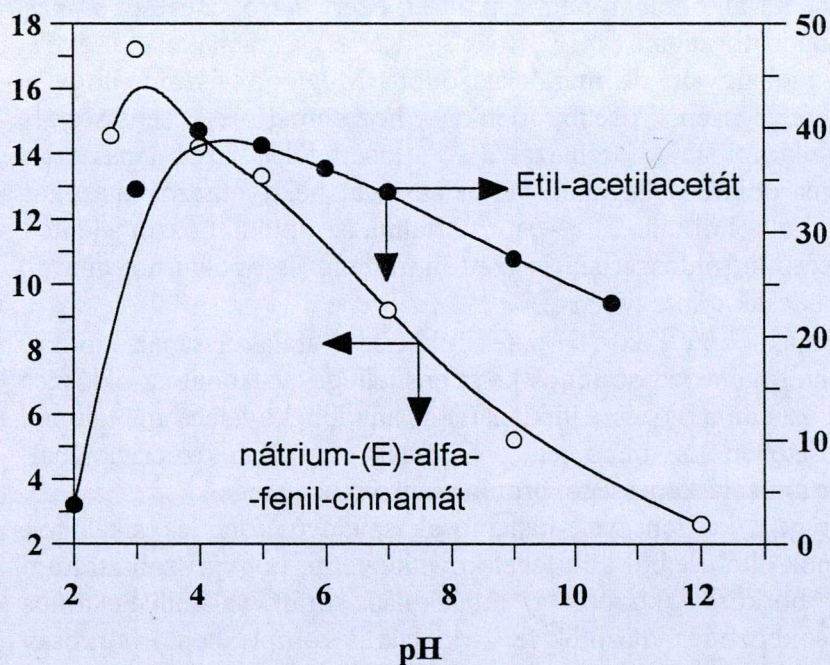
teszt-reakcióként használt etil acetil-acetát hidrogénezésében. Érdekesnek tartottam a nátrium-(E)- α -fenil-cinnamát átalakulása esetében is hasonló jellegű vizsgálat elvégzését. A kísérletek eredményeit a 3. és 4. ábrán mutatom be.

A 3. ábrán látható, hogy az optikai hozam szempontjából a katalizátort módosító oldat pH-jának optimuma van. Mind a mind a nátrium-(E)- α -fenil-cinnamát, mind az etil acetil-acetát a savas ($3 < \text{pH} < 4$) módosított katalizátor felületén hidrogéneződik maximális optikai hozammal.

Az etil acetil-acetát hidrogénezésének sebessége a módosító oldat savanyításával ($\text{pH}=3$ értékig enyhén, ennél kisebb értékeknél jelentősen) csökken. Ezzel ellentétben a nátrium-(E)- α -fenil-cinnamát hidrogénezésének sebessége a pH növelésével kezdetben mérsékelten, később jelentősen csökken.

Az etil acetil-acetát $3 < \text{pH}$ oldattal módosított katalizátorokon végbemenő hidrogéneződésének csekély optikai hozamát és kicsiny sebességét feltehetően a katalizátor elsősorban nikkel(II)-ionokkal való nagy felületi borítottsága okozza. Az etil acetil-acetát lévén jó komplexképző a felületi Ni^{2+} -ionokkal stabilis komplexet képez lezorítva egyrészt az enantioszelektivitást biztosító tartarátot a felületről (kicsiny optikai hozam), másfelől gátolja a H_2 felületi adszorpcióját (kicsiny aktivitás). A pH növelésével csökken a felület Ni^{2+} -ionokkal való borítottsága teret engedve egyrészt az enantioszelektivitást eredményező tartarát megkötődésének, (a tartarát csak a deprotonált formája kötődik a felületen maradó Ni^{2+} -ionokhoz) másfelől a katalizátor felületén növekszik a H_2 -t aktiváló fémcentrumok száma (és ez aktivitásnöveléshez vezet).

optikai hozam (%)

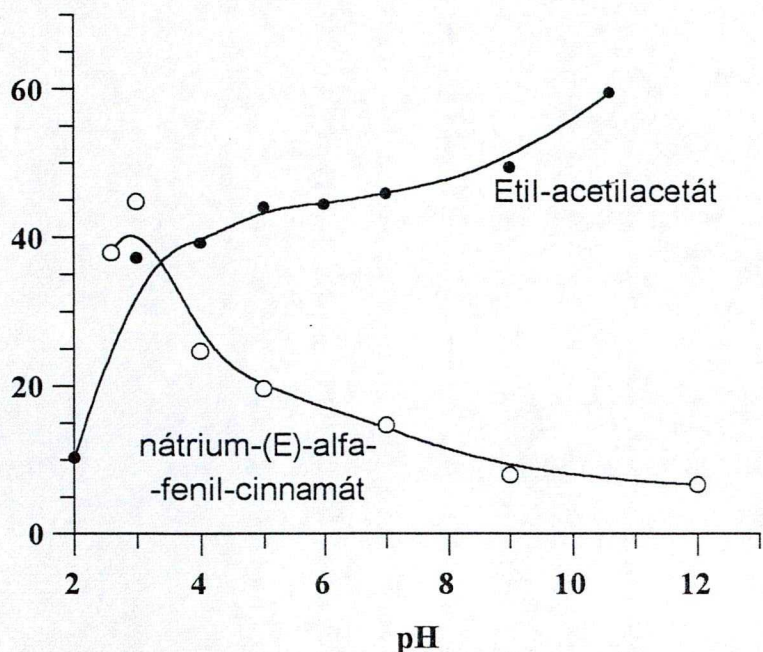


3. ábra: A nátrium-(E)- α -fenil-cinnamát és az etil acetil-acetát hidrogénezés optikai hozama különböző pH-kon módosított katalizátorokon

A nátrium-(E)- α -fenil-cinnamát hidrogénezésénél az optikai hozamok és a katalizátor módosításához használt borkősav oldat pH-ja közötti változás jellege $\text{pH} < 4$ értékig hasonló az etil acetil-acetát hidrogénezésénél tapasztaltakkal. A nátrium-(E)- α -fenil-cinnamát kevésbé hatékony komplexképző, mint az etil acetil-acetát, ezért a savas oldatban megkötődő borkősavat nem szorítja le a felületről és a hidrogénezést sem gátolja. A pH növelésével bekövetkező rohamos optikai hozam és aktivitáscsökkenés értelmezhető azzal, hogy a kezelés

során a katalizátor felületén kialakuló nagymérvű tartarát ion borítottság gátolja az α -fenil-fahéjsav felületre jutását és ezáltal a hidrogéneződés végbemenetelét.

aktivitás 10^4 ($\text{mmol H}_2 \cdot \text{g}_{\text{Ni}}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)



4. ábra: A nátrium-(E)- α -fenil-cinnamát és az etil acetil-acetát hidrogénezési reakciójának sebessége (aktivitása) a különböző pH-kon módosított katalizátorokon.

1. 4. 2. A doktori disszertáció megvédése után végzett vizsgálatok eredményei

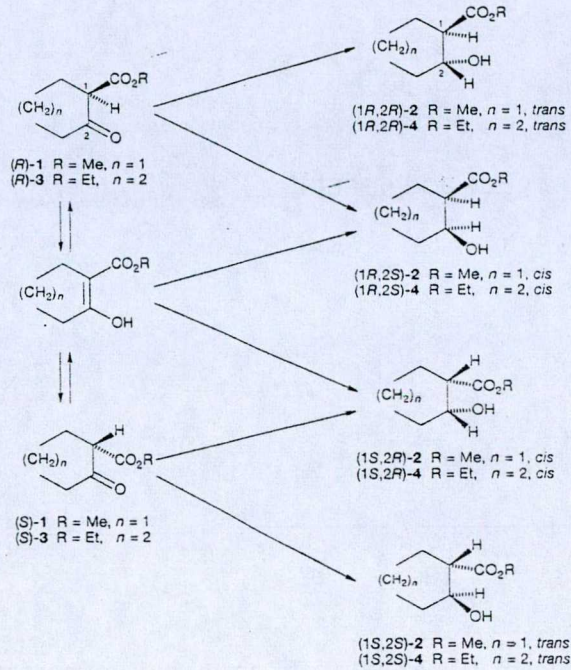
1. 4. 2. 1. Gyűrűs β -keto-észterek enantioszelektív hidrogénezése ^{*}

Számottevő enantioszelektivitással azok a szubsztrátumok hidrogéneződnek a módosított katalizátoron, amelyek molekulájában a prokirális keto-csoporthoz képest β -helyzetben karbalkoxi-, karbonil-, szulfon-, vagy hidroxil-csoport van. Ezek a vegyületek enol- és oxo-tautomérek formájában léteznek, felmerül ezért a kérdés, hogy az enol- vagy az oxo-forma hidrogéneződik-e enantioszelektíven. Gyűrűs β -keto-észterek átalakulásának vizsgálata megfelelő módszernek bizonyult a kérdés megválaszolásához. Az 1. sémán bemutatottak szerint, a vegyületek hidrogénezésekor a syn hidrogénaddíció miatt a cisz-hidroxi-észter képződhet a szubsztrátum enol- és keto-formájából is, míg a transz-hidroxi-észter csak a keto-tautomerből keletkezhet. A fenti megfontolások alapján (2. séma) a metil 2-oxociklopentánkarboxilát (1) és az etil 2-oxociklohexánkarboxilát (3) aszimmetrikus hidrogénezését vizsgáltuk borkősavval és nátrium-bromiddal módosított, valamint kezeletlen Raney-nikkel katalizátorokon. Összehasonlításképpen katalitikusan

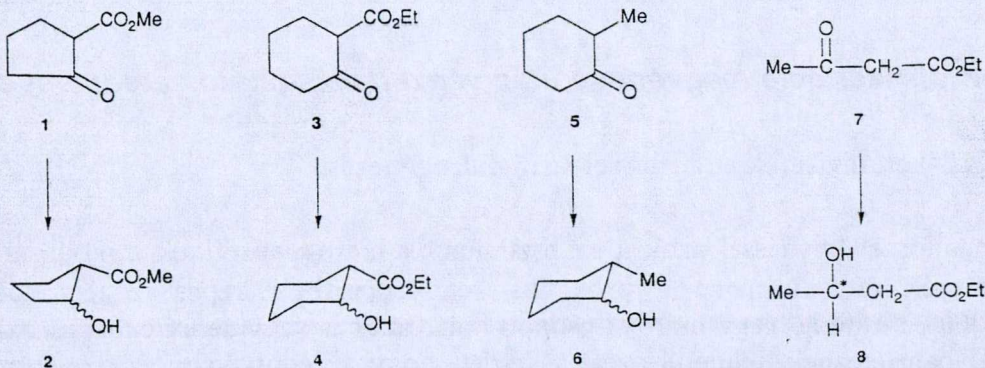
^{*} Publikálva: Wittmann, Gy., Göndös, Gy., Bartók, M.: Helvetica Chimica ACTA 73, 635 (1990)

hidrogénezük a 2-metil-ciklohexanont (5) és az etil acetil-acetátot (7) is. Az átalakulásokat vázlatosan a 2. sémán mutatom be.

1. séma: Térkémi összefüggés a szubsztrátum és a képződő termékek között a ciklikus β -keto-észterek hidrogénezésekor



2. séma: A vizsgált vegyületek átalakulásának sémája



A vizsgált rendszerekre jellemző eredményeket a 4. táblázatban adom meg. Az eredmények alapján megállapítható:

A katalizátor módosítása (1 és 3) β -ketoészterek hidrogénezésekor jelentősen megnövelte a reakció diasztereoselektivitását (a képződő cisz termék javára). Ez - a korábbi okfejtés szerint feltehetően - azzal van összefüggésben, hogy a módosítás során megnő a katalizátor felületének nikkell(II)-ionokkal való borítottsága, ami a szubsztrátum nikkell(II)-ionokhoz való komplexálódása miatt megnöveli az enolizáció mértékét, amelyből a syn hidrogénaddíció miatt cisz-termék képződik. Ezt támasztja alá az a kísérleti megfigyelés (az 5 vegyület hidrogénezése), hogy a 2-metil-ciklohexanomból, amelynek enolizációja jóval kisebb mértékű

és a nikkell(II)-ionokkal való komplexképző hajlama kisebb, a cisz - transz termék aránya csak kismértékben növekszik a módosított katalizátorral való hidrogénezés során.

4. táblázat (1), (3) és (7) β -ketoészterek valamint (5) hidrogénezésének eredményei

katalizátor	szubsztrátum	termékek			
		kitermelés (%)	diasztereoizomer arány cisz/transz	optikai tisztaság cisz (%)	optikai tisztaság transz (%)
Raney-Ni	(1)	38 (2)	56:44	-	-
(R,R)-C ₄ H ₆ O ₆ - -Raney-Ni	(1)	80 (2)	97:3	11,2(1S,2R)	15,0(1R,2R)
(R,R)-C ₄ H ₆ O ₆ / /NaBr/Raney-Ni	(1)	80 (2)	97:3	14,0(1S,2R)	10,0(1R,2R)
Raney-Ni	(3)	52 (4)	58:42	-	-
(R,R)-C ₄ H ₆ O ₆ / /NaBr/Raney-Ni	(3)	70 (4)	92:8	10,0(1S,2R)	9,0(1R,2R)
Raney-Ni	(5)	86 (6)	59:41	-	-
(R,R)-C ₄ H ₆ O ₆ / /NaBr/Raney-Ni	(5)	93 (6)	64:36	-	-
(R,R)-C ₄ H ₆ O ₆ / /NaBr/Raney-Ni	(7)	99 (8)		44,0 (R)	

A 4. táblázat 5. és 6. oszlopában a termékek optikai tisztaságát tüntettem fel. Ezekből látható, hogy mind a cisz- mind a transz-termék esetében egyik enantiomer feleslegben képződött. A fentiekkel összhangban ebből arra következtethetünk, hogy a szubsztrátum mindkét tautomer formája enantioszelektíven hidrogéneződik. Az enol-forma átalakulásakor az (1S,2R)-konfigurációjú termék képződése kedvezményezett, ugyanakkor a keto-forma hidrogénezésekor az (1R,2R)-termék képződik nagyobb mennyiségben, vagyis a prokirális C=O kötés hidrogénezésével kialakuló asszimetriacentrum (R)-konfigurációja kedvezményezett mind a keto- mind az enol-forma hidrogénezésekor, ha a katalizátor módosító (2R,3R)-(+)-borkósav. Ugyancsak az (R)-konfigurációjú termék képződik nagyobb mennyiségben a nyítláncú etil acetil-acetát (4. táblázat 7. vegyület) esetében is. Az C(1) pozíciójú asszimetriacentrum (S)-konfigurációja kedvezményezett a cisz- és (R)-konfigurációja a transz-izomer esetében.

Ismeretes az [11], hogy ha a módosító oldat a nátrium-bromidot is tartalmaz a borkósavon kívül, jelentősen megnő a katalizátor enantioszelektivitása a nyítláncú β -keto-észterek hidrogénezésekor. Meglepő, hogy a metil- β -keto-ciklopentán-karboxilát (4. táblázat 1. vegyület) hidrogénezésében a NaBr módosító nem befolyásolja szignifikánsan az enantioszelektivitást.

A ciklikus β -ketoészterek hidrogénezésének a nyítláncú etil acetil-acetáténál kisebb enantioszelektivitása valószínűleg azok merevebb gyűrűs szerkezetével magyarázható. Az etil acetil-acetát a felülethez kötődő borkósavval a funkciós csoportjait összekötő C-C σ -kötés körüli szabad rotáció miatt kedvezőbb kölcsönhatást tud kialakítani, mint a merev, gyűrűs β -ketoészterek.

A keto-csoporthoz képest β -helyzetű észter-csoportnak, valamint a nikkell(II)-ionokkal való komplexképzésnek meghatározó szerepe lehet a felülethez kötődő borkősavval való kölcsönhatás kialakulásában, ami nélkülözhetetlen ahhoz, hogy az átalakulás enantioszelektíven menjen végbe. Erre következtethetünk abból, hogy a 2-metil-ciklohexanon (5), amely nem rendelkezik a fenti tulajdonságokkal, nem adott optikailag aktív terméket.

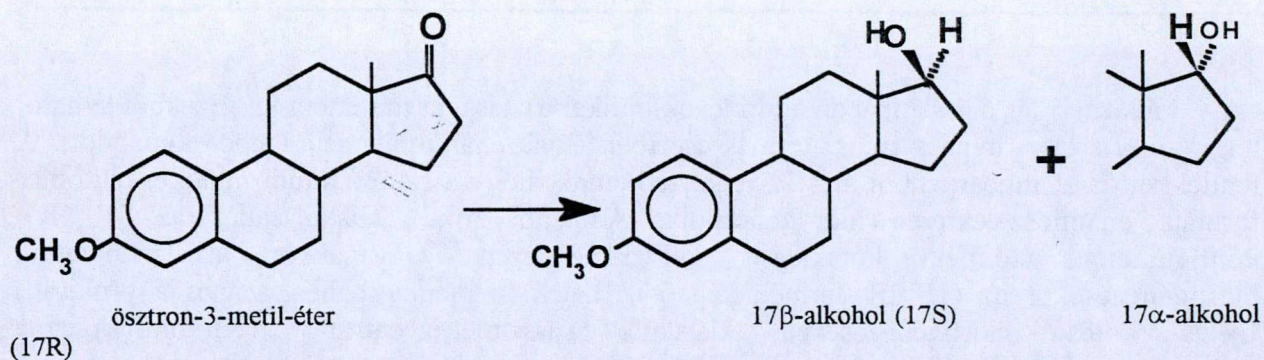
1. 4. 2. 2. Az öszttron-3-metil-éter királis hidrogénezése*

Szteroid ketonok hidrogénezésének térkémiája a gyógyszerkutatásnak fontos területe. Mivel a szubsztrátum optikailag aktív, az átalakulás akirális katalizátorokon is sztereoselektíven játszódik le [12]. Sok esetben kívánatos az, hogy a szubsztrátum kiralitása által indukált sztereoselektivitást befolyásoljuk. Kevésbé ismert az, hogy prokirális szteroid ketonok átalakulásának térkémiáját hogyan befolyásolja a katalizátor felületén lévő királis módosító. Ezen megfontolások alapján határoztuk el az öszttron-3-metil-éter királis katalizátor jelenlétében végbemenő hidrogénezésének vizsgálatát.

Amint az a 3. sémán látható az öszttron-3-metil-éter 17 helyzetű keto-csoportjának hidrogénezésekor diasztereoizomer termékek keletkeznek.

A különböző pH-jú tartarát-oldattal módosított és kezeletlen Raney-nikkel katalizátorral elvégzett öszttron-3-metil-éter hidrogénezésének diasztereoselektivitására vonatkozó kísérleti eredményeket az 5. ábrán mutatom be.

3. séma: Az öszttron-3-metil-éter hidrogénezés térkémiájának vázlatja.



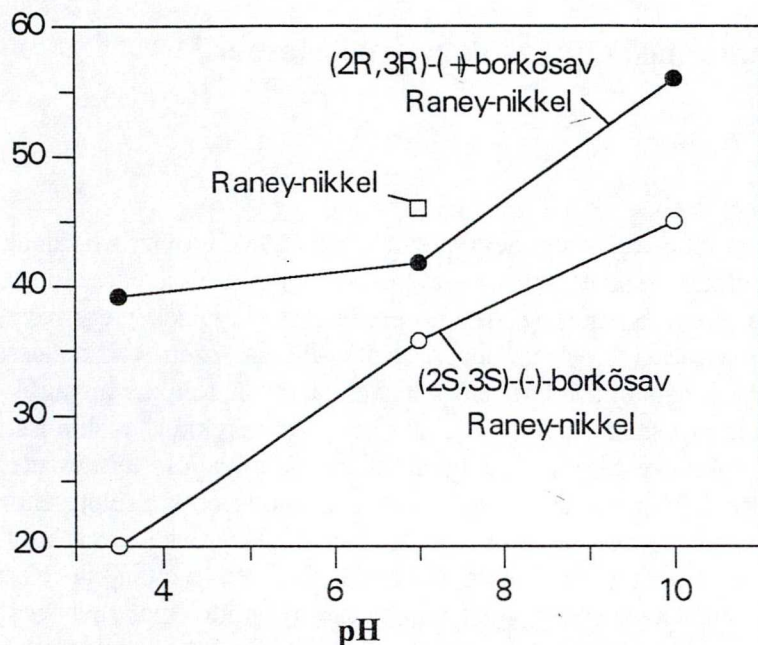
Az ábra is mutatja, hogy minden vizsgált katalizátor esetében a 17S-konfigurációjú (17- α) disztereoizomer képződött nagyobb mennyiségben. Módosítatlan katalizátorral való hidrogénezés diasztereoizomer termékeinek aránya a szubsztrátum kiralitása miatt tér el a statisztikus 1:1 aránytól. Ha (2R,3R)-borkősavat alkalmazunk módosítóként a termék

* Publikálva: Göndös, Gy., Wittmann, Gy., Bartók, M., Orr, J., C. : Chiral Hydrogenation of Estrone and Estrone-3-Methyl Ether. First European Symposium on Chiral Reactions in Heterogeneous Catalysis. Brussels(Belgium), October 25-26, 1993. Chiral Reactions in Heterogeneous Catalysis, 89-93 pp. Edited by G. Jannes and V. Dubois, Plenum Press, New York, 1995.
 Göndös, Gy., Wittmann, Gy., Bartók, M. and Orr, J., C. Chiral Hydrogenation of Estrone-3-methyl ether on Modified Raney Nickel Catalysts. Steroids 58, 533-535 (1993).
 Göndös, Gy., Wittmann, Gy., Bartók, M., Orr, J., C.: Asymmetric Hydrogenation of Estrone and Estrone-3-Methyl Ether. Seventh IUPAC Conference on Organic Synthesis. Nancy (France), July 4th - July 7th 1988. Abstracts, 6-A6(SC).

diasztereoizomerek aránya nem tér el jelentősen a kezeletlen katalizátorral kapott arányhoz képest, ha a kezelést 3,5 vagy 7 pH-jú oldattal végezzük. A diasztereoselektivitás 10%-al nagyobb 10,0 pH-jú oldattal kezelt katalizátoron, mint a kezeletlen Raney-nikkel alkalmazásakor.

diasztereoselektivitás (%)

17- β -izomer



5.ábra : Az ösztron-3-metil-éter hidrogénezésének diasztereoselektivitása a módosító oldat pH-jának függvényében (2S,3S)-(-)- és (2R,3R)-(+)-borkősavval módosított és kezeletlen Raney-nikkel katalizátorokon.

pH \approx 3,5 (2S,3S)-borkősav oldattal módosított katalizátoron a 17- α -izomer mintegy 20% feleslegben képződik, vagyis ebben az esetben 26%-al kisebb a diasztereoselektivitás mint a kezeletlen katalizátorral. A módosítóoldat pH-jának növelésével a diasztereoselektivitás nő és 10 pH-jú borkősavoldattal való kezeléssel gyakorlatilag eléri a kezeletlen katalizátorral való hidrogénezéssel kapott értéket.

A Raney-nikkel katalizátor (2S,3S)-borkősavval történő kezelése befolyásolja az ösztron-3-metil-éter hidrogénezésekor képződő izomerek arányát a kezeletlen katalizátorral végzett hidrogénezéshez képest. Feltételezhető, hogy a katalizátornak a (2S,3S)-borkősavval módosítása a 17- α -izomer termék képződésének kedvez. Ez a hatás ellentétes és nem olyan erős, mint a szubsztrátum belső kiralitása által indukált hatás, ami a 17- β -izomer képződését indukálja. A diasztereoselektivitás iránya ugyanis nem fordul meg, csak mérséklődik a katalizátor módosítása miatt. A módosítás pH-jának növelésével feltehetően azért nő a reakció diasztereoselektivitása, mert nagyobb pH-n végzett kezelés esetén - összhangban a korábbiakkal - kisebb a felület borkősavval való borítottsága, és hatása is csak kevésbé érvényesül. A (2R,3R)-borkősav enantiomer, feltehetően térkémi okok miatt nincs hatással a hidrogénezés térkémiájára. Erre következtethetünk abból, hogy azokon a pH-kon (3,5 és 7,0) amelyek alkalmazása esetén várható, hogy a kezelés miatt nagyobb a felület borkősavval való borítottsága, annak hatása nem jut érvényre a termékarány befolyásolásában. A 10,0 pH-n kezelt katalizátorral elérhető nagyobb diasztereoselektivitás feltehetően inkább a katalizátor morfológiai változásával, mint a királis módosító jelenlétével értelmezhető, ennek bizonyítása azonban további vizsgálatokat igényel.

A vizsgálati eredmények arra hívják fel a figyelmet, hogy a Raney-nikkel katalizátor királis módosítóval történő kezelésével befolyásolni tudjuk királis vegyületek katalitikus átalakulásának térkémiáját is.

2. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások vizsgálatának eredményei

Ózonon alapuló gyökgenerálási eljárások a vízkezelésben[♦]

2. 1. Bevezetés

Az utóbbi évtizedekben sajnálatos módon egyaránt megfigyelhető bolygónk ivóvízforrásainak elapadása, valamint a hidroszféra - és különösen az édesvizek - növekvő mértékű elszennyeződése. A háztartásokban képződő, valamint az ipari és mezőgazdasági eredetű szennyvizek nagy része ugyan hatékonyan tisztítható a konvencionális biológiai illetve fizikai-kémiai szennyvízkezelési eljárásokkal, az élővizekbe azonban egyre nagyobb mennyiségben jutnak olyan toxikus anyagok, melyek nem távolíthatók el a hagyományosnak számító vízkezelési módszerekkel. Különösen komoly gondot jelent az élő szervezetekre veszélyes (mutagén, rákkeltő) anyagok természetes vízforrásokba való bekerülése. Az ezen kihívásoknak megfelelni tudó módszerek születéséhez merőben új elgondolások megvalósítására van szükség. Az új ötletek alkalmazása a kémiai úton végrehajtott víztisztítás szakterületének rohamos fejlődését indította el és a napjainkig elért eredmények révén kialakulhatott a tudományterület egy igen dinamikus fejlődő ága, mely már manapság is a gyakorlati életben jól hasznosítható eredményeket produkál. Ezen új módszereket összefoglaló néven ún. nagyhatékonyságú oxidációs eljárásoknak ("Advanced Oxidation Processes") nevezik, melyeknek közös vonása olyan oxidatív reakciók alkalmazása, amelyeknél a szennyezőkből szerves gyököket állítanak elő a komponensek fotolízisével, vagy speciális úton generált hidroxilgyök reakciói révén. A képződött átmeneti gyökök aztán a vizekben szinte mindig jelen lévő oldott oxigénnel reagálva peroxil-gyökökön, illetve peroxidokon keresztül teszik teljessé a lebontási folyamatot. A gyökgenerálás napjainkban vagy az ózon katalitikus lebontásán, vagy heterogén fotokatalitikus reakciók alkalmazásán alapul.

Annak ellenére, hogy viszonylag sok adat áll rendelkezésre az ózon gyökös bomlására vonatkozóan, általánosan elfogadott és bizonyított kép mindezülig nem alakult ki. Az 6. ábrán mutatjuk be az eddigi vizsgálatok főbb vonásait.

Az ózon nem katalizált bomlásának első reakciólépése a hidroxidion és az ózon közötti reakció. A reakcióban *Gordon és munkatársai* [13] hidroperoxid-anion képződését tételezik

[♦] Wittmann, Gy., Ilisz, I., Dombi, A., "Az ózon vízkezelésben végbemenő fotokatalitikus átalakulásának vizsgálata."

2. Veszprémi Környezetvédelmi Konferencia és Kiállítás

Veszprém, 1995, p.102-107

Wittmann, Gy., Ilisz, I., Dombi, A., "Mechanism of Catalysed Ozone Decomposition in Aqueous Solutions". Regional Conference on Ozone, Ultraviolet Light, Advanced Oxidation Processes in Water Treatment, Amsterdam, Netherlands, 1996, p.411-421

Wittmann, Gy., Dombi, A., "Ózonon alapuló gyökgenerálási eljárások a vízkezelésben" (Ozone Based Radical Generation Processes in Water treatment)

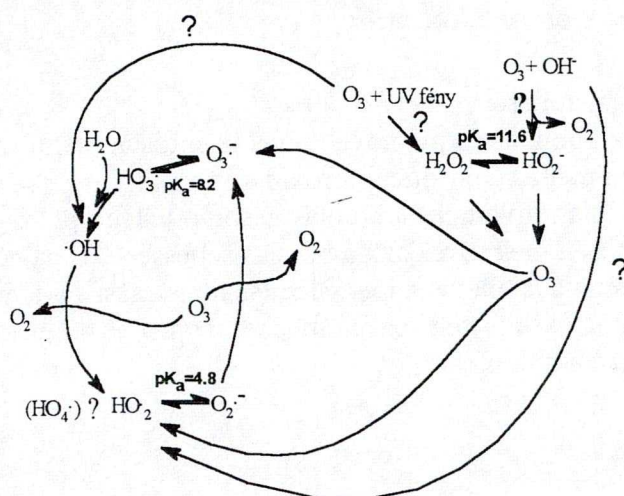
2nd Symposium on Analytical and Environmental Problems,

Szeged, Hungary, 1996, p. 47-53

Dombi, A., Ilisz, I., Wittmann, Gy., "Gyökgenerálási eljárások a vízkezelésben alkalmazott nagyhatékonyságú oxidációs eljárások-hoz" (Radical generations in Advanced Oxidation Processes for Water Treatment)

Erdélyi Múzeumi Füzetek, in press (1997)

fel, míg *Hoigne és munkatársai* [14] ugyanerre hidroxid- és szuperoxid-gyökök keletkezését javasolják. Az ózon bomlása hidroxil-, ozonid-, szuperoxid- (esetleg HO_4^- [15]) gyökök közreműködésével tovább folyik. A bomlási lánc hidrogén-peroxid, víz, oxigén képződését eredményező gyökletörési reakciókkal zárul.



6. ábra Az ózon gyökös bomlásának vázlata

Az ózontartalmú oldathoz hidrogén-peroxid hozzáadásával a gyökkeltési reakció sebessége jelentősen megnövekszik, de a folyamat további lépései lényegében nem változnak. Ugyanilyen hatást vált ki az oldat UV-fénnyel való besugárzása is. Egyes szerzők [16] hidrogén-peroxid közvetlen képződését tételezik fel a fotokémiai reakcióban, míg mások [17] hidroxilgyökök kialakulását valószínűsítik. Az ózon mindhárom típusú bomlásában a láncvivő és a lánclezáró lépések azonosnak tekinthetők, ezért valószínű, hogy a folyamatok közös mechanizmussal jellemezhetők.

Munkánk célja az ózonen alapuló gyök-generálási folyamatok reakciómechanizmusának behatóbb megismerése és az elemi lépések kinetikai paramétereinek meghatározása.

2. 2. Kísérleti rész

A vizsgálatokhoz analitikai tisztaságú vegyszereket használtunk. Az ózontartalmú oldatok pH-ját (2,3 és 7,2 között) foszforsavval és foszfátokkal állítottuk a kívánt értékre. Az összes foszfát koncentráció minden kísérletben 0,015 M volt. Háromszor desztillált vizet és stabilizátor mentes hidrogén-peroxidot (Perhydrol, Merck) használtunk. Az ózont csendes elektromos kisüléssel, üveg ozonizátorban állítottuk elő. Az alkalmazott edényeket permangánsavval, desztillált vízzel és ózonozott vízzel tisztítottuk. Minden mérést 25 °C-on végeztünk. Az ózon koncentrációját az oldat abszorbanciájának 260 nm-en való mérésével követtük az ezen a hullámhosszon megállapított 2900 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ moláris abszorbanciája [18] alapján. A hidrogén-peroxid koncentrációját a megfelelő időközönként vett mintákból határoztuk meg [19], miután az ózont nitrogén átvezetéssel eltávolítottuk. A fotokémiai méréseknél az oldatot 15 W névleges teljesítményű, kisnyomású higanygőz lámpával világítottuk meg és az edénybe jutó fényintenzitást a sugárzó és a reaktor közötti távolsággal változtattuk. A fényintenzitásokat vas(III)-oxalát aktinometriával határoztuk meg [20].

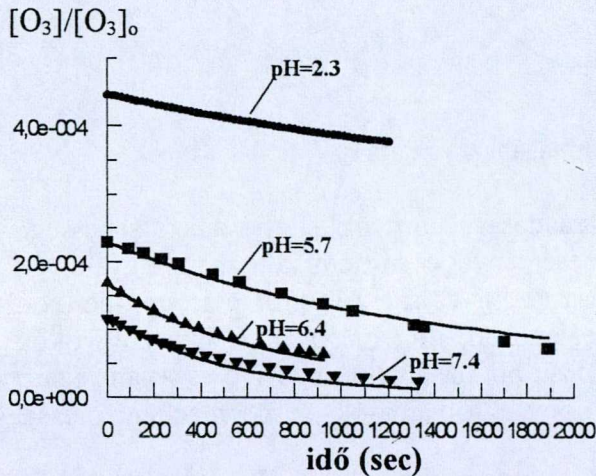
A kinetikai mérések számítógépes kiértékeléséhez a ZITA 4.0 programot [21] használtuk, amely alkalmas a mechanizmusban szereplő anyagfésülés koncentráció - idő görbéinek számítására és a kívánt sebességi együtthatók iterációval való becslésére.

2. 3. Kísérleti eredmények és értékelésük

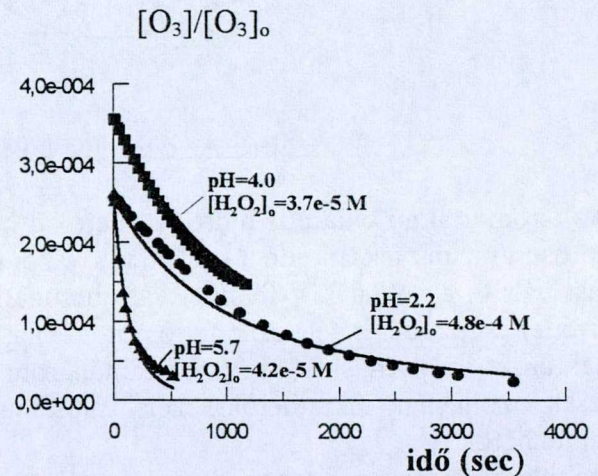
A mérések legfontosabb megállapításai:

- Az ózon nem katalizált bomlása a pH növelésével jelentősen megnövekszik. Az átalakulásban (oxigén mellett) hidrogén-peroxid képződik.
- A hidrogén-peroxid és a fotokatalizált bomlás hasonló jellegű pH függést mutat. Katalízis során jelentősen megnövekszik a bomlás sebessége. Ez a növekedés a katalizátor koncentrációjával illetve a megvilágítás intenzitásával arányos.

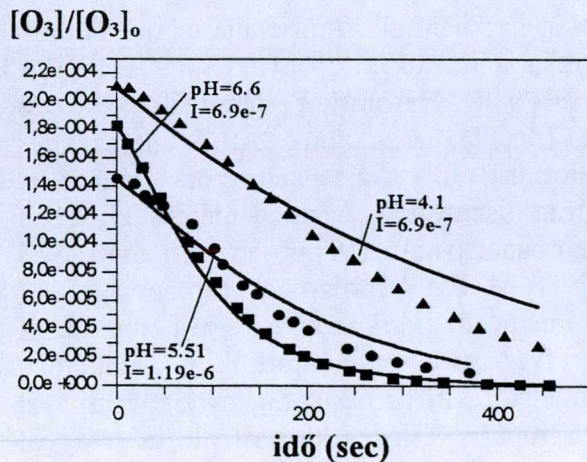
A kísérleti adatok alapján valószínűsített reakciómechanizmust és az elemi lépések sebességi együtthatóit az 5. táblázatban adtuk meg.



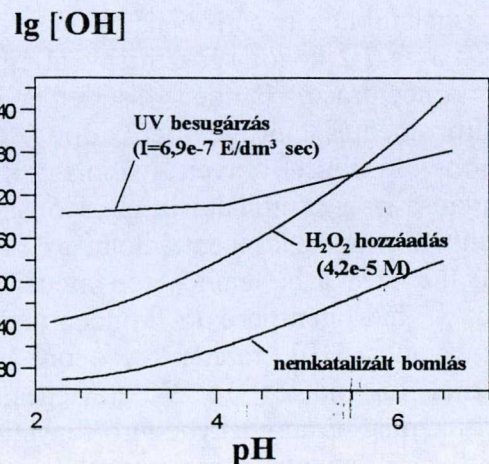
7. ábra Az ózon nem-katalizált bomlásának számított (vonal) és mért (pontok) kinetikai görbéi



8. ábra A hidrogén peroxid iniciálta ózonbomlás mért (pontok) és számított (vonal) kinetikai görbék



9. ábra Az UV-fény iniciálta ózonbomlás mért (pontok) és számított (vonal) kinetikai görbéi



10. ábra A számított OH-gyökkoncentrációk az ózon bomlásában

5. táblázat Az ózonbomlás mechanizmusa

No.	Reakció	k	Irodalom
1	$O_3 + H_2O_2 \rightarrow HO_2 \cdot + \cdot OH$	$2.8 \cdot 10^{-1}$	becsült
2	$O_3 + HO_2 \cdot \rightarrow O_3 \cdot + HO_2 \cdot$	$6.0 \cdot 10^7$	becsült
3	$O_3 + OH \cdot \rightarrow HO_2 \cdot + O_2$	$3.2 \cdot 10$	[22]
4	$O_3 + \cdot OH \rightarrow HO_2 \cdot + O_2$	$1.4 \cdot 10^8$	[23]
5	$O_3 + HO_2 \cdot \rightarrow HO_3 + O_2$	$2.3 \cdot 10^3$	[23]
6	$O_3 + O_2 \cdot \rightarrow O_3 \cdot + O_2$	$4.2 \cdot 10^3$	becsült
7	$H_2O_2 + \cdot OH \rightarrow HO_2 \cdot + H_2O$	$3.0 \cdot 10^7$	[24]
8	$HO_2 \cdot + \cdot OH \rightarrow O_2 \cdot + H_2O$	$7.2 \cdot 10^9$	[24]
9	$O_3 \cdot + (H_2O) \rightarrow \cdot OH + OH \cdot + O_2$	$2.0 \cdot 10$	[13]
10	$HO_3 \cdot \rightarrow \cdot OH + O_2$	$1.1 \cdot 10^5$	[25]
11	$\cdot OH + O_3 \cdot \rightarrow O_2 \cdot + HO_2 \cdot$	$1.0 \cdot 10^9$	[26]
12	$HO_2 \cdot \rightarrow O_2 \cdot + H^+$	$3.2 \cdot 10^5$	[27]
13	$O_2 \cdot + H^+ \rightarrow HO_2 \cdot$	$2.0 \cdot 10^{10}$	[27]
14	$HO_3 \cdot \rightarrow O_3 \cdot + H^+$	$3.7 \cdot 10^4$	[25]
15	$O_3 \cdot + H^+ \rightarrow HO_3 \cdot$	$5.2 \cdot 10^{10}$	[25]
16	$H_2O_2 \rightarrow HO_2 \cdot + H^+$	$4.5 \cdot 10^{-2}$	[27]
17	$HO_2 \cdot + H^+ \rightarrow H_2O_2$	$2.0 \cdot 10^{10}$	[27]
18	$\cdot OH + \cdot OH \rightarrow H_2O_2$	$5.5 \cdot 10^9$	[33]
19	$HO_2 \cdot + HO_2 \cdot \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$8.3 \cdot 10^5$	[28]
20	$HO_3 \cdot + HO_3 \cdot \rightarrow H_2O_2 + 2 O_2$	$5.0 \cdot 10^9$	[29]
21	$\cdot OH + HO_2 \cdot \rightarrow H_2O + O_2$	$7.1 \cdot 10^8$	[30]
22	$\cdot OH + HO_3 \cdot \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$5.0 \cdot 10^9$	[29]
23	$\cdot OH + O_2 \cdot \rightarrow OH \cdot + O_2$	$7.0 \cdot 10^8$	becsült
24	$\cdot OH + O_3 \cdot \rightarrow O_3 + OH \cdot$	$5.0 \cdot 10^9$	[26]
25	$HO_2 \cdot + HO_3 \cdot \rightarrow H_2O_2 + O_3$	$5.0 \cdot 10^8$	becsült
26	$HO_2 \cdot + O_2 \cdot \rightarrow HO_2 \cdot + O_2$	$2.0 \cdot 10^6$	becsült
27	$HO_2 \cdot + O_3 \cdot \rightarrow HO_2 \cdot + O_3$	$1.0 \cdot 10^7$	becsült
28	$O_2 \cdot + HO_3 \cdot \rightarrow HO_2 \cdot + O_3$	$5.0 \cdot 10^8$	becsült
29	$O_3 \cdot + HO_3 \cdot \rightarrow HO_2 \cdot + 2 O_2$	$5.0 \cdot 10^9$	becsült
30	$O_2 \cdot + O_2 \cdot + (H_2O) \rightarrow HO_2 \cdot + O_2 + OH \cdot$	$5.0 \cdot 10^6$	becsült
31	$O_3 \cdot + O_3 \cdot + (H_2O) \rightarrow HO_2 \cdot + 2 O_2 + OH \cdot$	$5.0 \cdot 10^9$	[32]
32	$O_3 \cdot + O_2 \cdot + (H_2O) \rightarrow HO_2 \cdot + O_3 + OH \cdot$	$5.0 \cdot 10^8$	[31]
33	$O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2$	$9.3 \cdot 10^2$	becsült
34	$O(^1D) + (H_2O) \rightarrow H_2O_2$	$3.8 \cdot 10^4$	becsült
35	$O(^1D) + (H_2O) \rightarrow 2 \cdot OH$	$3.6 \cdot 10^4$	becsült
36	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 \cdot OH$	$1.3 \cdot 10^3$	becsült

Az elsőrendű sebességi állandók sec^{-1} , a másodrendű sebességi állandók $M^{-1} sec^{-1}$ egységben vannak megadva.

Az ózon saját bomlása és H_2O_2 katalizált átalakulása az 1 - 32 reakciókkal kielégítő pontossággal leírható. A lényeges különbség csak az iniciálási (1 - 3) reakciók részarányában van. Az ózon nem-katalizált bomlásában a 3 reakció a domináns, míg a H_2O_2 hozzáadása az 1 és 2 reakciók előtérbe kerülését eredményezi.

A fotokémiai átalakulásokhoz a mechanizmust a 33 - 36 elemi reakciókkal kell kiegészíteni. Eredményeink a 33 fotokémiai reakcióban gerjesztett oxigén atom képződését valószínűsítik. Az oxigén atom vízzel hidrogén-peroxidot és hidroxilgyököket képez a 34 és 35 reakciókban.

A mechanizmus helyességének és a kinetikai adatok megbízhatóságának szemléltetéséhez a 7 - 9. ábrákon a számított és mért kinetikai görbéket hasonlítjuk össze.

A bemutatott eredmények jól szemléltetik azt, hogy az 5. táblázatban megadott mechanizmus alkalmas a nem-katalizált és katalizált ózombomlás leírására és kinetikai jellemzésére.

A mechanizmus alapján számítani tudjuk a bomlásban képződő reaktív gyökök koncentrációját. Az 10. ábrán példaképpen a számított hidroxilgyök koncentrációk pH függését mutatjuk be egy olyan esetre, amikor az ózon kezdeti koncentrációja 10^{-4} M. Látható, hogy mások tapasztalataival összhangban az O_3/H_2O_2 és O_3/UV kombinált alkalmazásával hatékony gyökkoncentráció növekedés érhető el. Ez a gyökkoncentráció növekedés a hozzáadott hidrogén-peroxid mennyiségétől, illetve a besugárzás intenzitásától függ. Az eredmények azt is mutatják, hogy a fotokatalizált bomlás gyökkoncentráció növelő hatásának kisebb a pH-függése, mint a hidrogén-peroxidénak. Ez elsősorban a hidrogénperoxid- és a szuperoxid-gyök eltérő reaktivitásával magyarázható.

Az eredmények összefoglalása

1. Új módszert dolgoztam ki kvalitatív vizsgálatok végzésére alkalmas borkósavval módosított Raney-nikkel katalizátor előállításához.
2. Az általam kidolgozott borkósavas kezeléssel előállított katalizátorok enantioszelektivitását és aktivitását összehasonlítottam az irodalmi módszer szerint előállított katalizátorok hasonló jellemzőivel. Az új felületmódosítási eljárás a hidrogénezési reakciók reprodukálhatóságát és az eredmények megbízhatóságát jelentősen javítja.
3. Prokirális C=C kötést tartalmazó vegyületeket állítottam elő és megvizsgáltam a borkósavval módosított Raney-nikkel katalizátoron lejátszódó hidrogénezésük lehetőségét és feltételeit. Ezen típusú vegyületek enantioszelektív hidrogénezésének eddig csak negatív irodalmi eredményei voltak. Megállapítottam, hogy a vizsgált vegyületek közül a nátrium-cinnamátok hidrogéneződnek optikailag aktív termék keletkezése közben a katalizátor jelenlétében.
4. A vizsgált (E)- α -fenil-fahéjsav alkáli sók közül a nátriumsó alakul át a legnagyobb optikai hozammal. Az átalakulás szelektivitására lényeges hatása van a reakció közegül használt oldószer is.
5. Vizsgálataim arra az eredményre vezettek, hogy mind a prokirális C=O, mind a prokirális C=C kötést tartalmazó vegyületek optikai hozamára döntő hatással bír a katalizátorként alkalmazott Raney-nikkel módosításához használt borkósav oldat pH-ja.
6. Gyűrűs β -keto-észterek hidrogénezésének eredményei alapján megállapítottam, hogy ezen szubsztrátumok enol- és keto-formája is enantioszelektíven hidrogéneződik.
7. Módosított katalizátoron - feltehetően a szubsztrátum enol-oxo egyensúlyának az enol-forma javára történő eltolása miatt - megnő a képződő cisz-termék relatív mennyisége.
8. Az enantioszelektív hidrogénezéshez elengedhetetlen módosító - szubsztrátum kölcsönhatás kialakításában lényeges szerepe van - ketonok esetében - a keto-csoporthoz képest β -helyzetű karbalkoxi-csoportnak.
9. A Raney-nikkel katalizátor (2S,3S)-(-)-borkósavas kezelésével befolyásolható az ösztron-3-metil-éter katalitikus hidrogénezésének diasztereoselektivitása.
10. Az ózon saját és hidrogén-peroxid illetve UV-fény iniciálta bomlása egységes kémiai mechanizmussal leírható. Lényeges eltérés csak az iniciálás mértékében és a fotokatalízisnél a módjában van.
11. Valószínűsítettük, hogy az ózon fotolitikus bomlását indító lépésben gerjesztett oxigénatom képződik, amelynek vízzel való reakciója hidrogén-peroxid és hidroxilgyökök keletkezéséhez vezet.
12. A különböző gyökgeneráláson alapuló módszerek eredményeire alapozott konzisztens kémiai mechanizmus és egységes reakciókinetikai leírása lehetőséget teremt a technológiai alkalmazás tervezéséhez és a várható hatás elemzéséhez a sokszor nagyon eltérő kiindulási

feltételek (pl. nyersvíz minőség) figyelembevételével.

Irodalomjegyzék

- [1] Y. Izumi, M. Imaida, H. Fukawa, S. Akabori : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 36, 21 (1963)
- [2] A. Tai, K. Ito, T. Harada : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54, 223 (1981)
- [3] T. Tanabe, Y. Izumi : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46, 1550 (1973)
- [4] A. Tai, T. Harada, Y. Hiraki, S. Murakami : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, 1414 (1983)
- [5] S. Murakami, T. Harada, A. Tai : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 1356 (1980)
- [6] T. Harada, Y. Imachi, A. Tai : "*Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis*" Elsevier, Amsterdam, 377 (1982)
- [7] L. J. Bostelaar : *Ph. D. thesis*, State Univ. Leiden, The Netherlands, (1984)
- [8] A. Tai, T. Harada : "*Tailored Metal Catalysts*", Reidel Publ. Comp., 265 (1986)
- [9] M. Delépine : *Compt. rend.*, 224 1396 (1947)
- [10] D. R. McGregor, J. C. Speakman, M. S. Lehmann : *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1740 (1977)
- [11] T. Harada, Y. Izumi : *Chem. Lett.*, 1195 (1978)
- [12] M. Bartók, K. Felföldi : "*Stereochemistry of Heterogeneous Metal Catalysis*," John Wiley, Chichester, 360-371 (1985)
- [13] H. Tomiyasu, H. Fukutomi and G. Gordon, *Inorg. Chem.* , 24,2962 (1985)
- [14] J. Staehelin and J. Hoigne, *Environ. Sci. Technol.* , 16,676 (1982)
- [15] J. Staehelin, R. E. Bühler and J. Hoigné, *J. Phys. Chem.* , 88,5999 (1984)
- [16] G. Peyton and W. H. Glaze, *Environ.Sci. Technol.* , 22,761 (1988)
- [17] H.W. Prengle, *Environ. Sci. Technol.* 17,743 (1983)
- [18] J.Hoigné, H. Bader, *Water Res.*, 10,377 (1976)
- [19] L. Zhang and G. T. F. Wong, *Talanta*, 41,2137 (1994)
- [20] C. G. Hatchard and C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc.*, A235,518 (1956)
- [21] G. Peintler, *ZITA: A Comprehensive Program Package for Fitting Parameters of Chemical Reaction Mechanisms*, Szeged, Hungary, (1994)
- [22] L. Forni, D. Bahnemann and E. J. Hart, *J. Phys. Chem.* , 86,255 (1982)
- [23] K. Sehested, J. Holcman, E. Bjergbakke and E. J. Hart, *J. Phys. Chem.* ,88,4144

(1984)

[24] H. Christensen, K. Sehested and H. Corfitzen, *J. Phys. Chem.* , 86,1588 (1982)

[25] R. E. Büchler, J. Staehelin and J. Hoigné, *J. Phys. Chem.* , 88,2560 (1984)

[26] K. Sehested, J. Holcman, E. Bjergbakke and E. J. Hart, *J. Phys. Chem.* 88,269
(1984)

[27] K. Chelkowska, D. Grasso, I. Fábíán and G. Gordon, *Ozone Sci. and Eng.* ,14,33
(1992)

[28] B. H. J. Bielski and A. O. Allen, *J. Phys. Chem.* , 81,1048 (1977)

[29] J. Staehelin, R. E. Bühler and J. Hoigné, *J. Phys. Chem.* , 88,5999 (1984)

[30] K. Sehested, O. L. Rasmussen and H. J. Fricke, *J. Phys. Chem.* , 72,626 (1968)

[31] S. Nakareseisoon and G. Gordon, *Ozone Sci. and Eng.*, 11,49 (1989)

[32] M. S. Subhani and Z. Kauser, *Rev. Roum. Chim.* , 23,1129 (1978)

[33] P. Pagsberg, H. Christensen, J. Rabani, G. Nilsson, J. Fenger, and S. O. Nielsen, *J. Phys. Chem.* , 73,1029 (1969)

Közlemények jegyzéke

Cikkek :

1. Göndös, Gy., Gera, L., **Wittmann, Gy.**, Balásperi, L. and Kovács, K.: Synthesis of New Prostaglandin-Like Carboxamides
Acta Chim. Hung. 124, 187-190 (1987).
2. Pihlaja, K., Hellman, J., Mattinen, J., Göndös, Gy., **Wittmann, Gy.**, Gera, L., Bartók, M., Pelczer, I. and Dombi, Gy.: NMR Structural Study and Stereoselective Synthesis of 2-Substituted and 2,2-Disubstituted 5-Dichloroacetamido-5-methyl-1,3-dioxanes
Acta. Chem. Scand., Ser. B 42, 601-604 (1988).
3. Bartók, M., **Wittmann, Gy.**, Göndös, Gy. and Smith, G., V.: Homogeneous and Heterogeneous Asymmetric Reactions I. Asymmetric Hydrogenation of the Prochiral C=C Bond on a Modified Raney Ni Catalyst.
J. Org. Chem. 52, 1139-1141 (1987).
4. **Wittmann, Gy.**, Bartók, G., B., Bartók, M. and Smith, G., V.: Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Asymmetric Reactions III. New Investigations Concerning the Preparation of Reproducible MRNi Catalyst
J. Mol. Catal. 60, 1-10 (1990).
5. Bartók, M., **Wittmann, Gy.**, Bartók, G., B. and Göndös, Gy., Homogeneous and Heterogeneous Asymmetric Reactions IV. Hydrogenation of the Ni complexes of Cinnamic Acid Salts over MRNi Catalyst
J. Organomet. Chem. 384, 385-395 (1990).
6. **Wittmann, Gy.**, Göndös, Gy., and Bartók, M. Homogeneous and Heterogeneous Asymmetric Reactions V. Diastereoselective and Enantioselective Hydrogenation of Cyclic β -Keto Esters on Modified Raney-Nickel Catalysts.
Helvetica Chimica Acta 73, 635-639 (1990).
7. Göndös, Gy., **Wittmann, Gy.**, Bartók, M. and Orr, J., C. Chiral Hydrogenation of Estrone-3-methyl ether on Modified Raney Nickel Catalysts.
Steroids 58, 533-535 (1993).

Konferenciák:

1. Gera, L., **Wittmann, Gy.**, Balásperi, L., Kovács, K. : Prostaglandin-szerű savamidok szintézise
MKE Vegyészkonferencia. Pécs, 1985. jul. 3-5. Előadásvázlatok, 198-199.
2. **Wittmann, Gy.**, Göndös, Gy., Bartók, M.: Új típusú enantioszelektív reakció borkósavval és nátrium bromiddal módosított Raney nikkelen.
MKE Vegyészkonferencia. Pécs, 1985. jul. 3-5. Előadásvázlatok, 208.
3. **Wittmann, Gy.**, Gera, L., Göndös, Gy., Dombi, Gy., Bartók, M.: Amino-propándiol alapú növényvédőszer szintézise

MKE Vegyészkonferencia. Debrecen, 1983. jul 5-7. Előadásvázlatok, 110.

4. Göndös, Gy., **Wittmann, Gy.**, Bartók, M., Orr, J., C.: Asymmetric Hydrogenation of Estrone and Estrone-3-Methyl Ether.

Seventh IUPAC Conference on Organic Synthesis. Nancy (France), July 4th - July 7th 1988. Abstracts, 6-A6(SC).

5. Göndös, Gy., **Wittmann, Gy.**, Bartók, M., Orr, J., C. : Chiral Hydrogenation of Estrone and Estrone-3-Methyl Ether.

First European Symposium on Chiral Reactions in Heterogeneous Catalysis. Brussels(Belgium), October 25-26, 1993. Chiral Reactions in Heterogeneous Catalysis, 89-93 pp. Edited by G. Jannes and V. Dubois, Plenum Press, New York, 1995.

6. **Wittmann Gyula**, Dombi András: Az Ózon vízkezelésben végbemenő fotokatalitikus átalakulásának vizsgálata

2. *Veszprémi Környezetvédelmi Konferencia* (1995) Veszprém.

7. **Wittmann, Gy.**, Ilisz, I., Dombi, A.: Mechanism of Catalysed Ozone Decomposition in Aqueous Solutions,

Proceedings of the Regional Conference on Ozone, Ultraviolet Light, Advanced Oxidation Processes in Water Treatment, Amsterdam (Netherlands) 24-26 September (1996) 411-421.

8. **Wittmann Gyula**, Dombi András : Ózonon alapuló gyökgenerálási eljárások a vízkezelésben.

The 2nd Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged (1996)

Könyv :

Bartók, M., Czombos, J., Felföldi, K., Gera, L., Göndös, Gy., Molnár, Á., Notheisz, F., Pálinkó, I., **Wittmann, Gy.**, G.Zsigmond, Á.: Stereochemistry of Heterogeneous Metal Catalysis.

Chichester, 1985. J.Wiley and Sons. xxiv, 632 p.