



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Vegyésszmérnöki és Biomérnöki Kar
Szerves Kémia és Technológia Tanszék

TDK dolgozat

**Nanoszál hordozós királis
fázistranszfer katalizátorok szintézise és alkalmazása
aszimmetrikus Michael-addícióban**

2013.

Készítette: Telkes Lőrinc

Gyógyszervegyésszmérnök (MSc)
hallgató

Témavezető: Dr. Marosi György

Egyetemi tanár

Konzulens: Sóti Péter Lajos

PhD hallgató

Köszönetnyilvánítás

Mindenekelőtt szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Marosi Györgynek, és a laborban dolgozó doktoránsoknak és munkatársaknak.

A legnagyobb köszönet konzulensemnek, Sóti Péternek illeti, aki végtelen türelemmel, idejét és energiáját nem kímélve segített a munkámban.

Szolnoki Beátának és Igricz Tamásnak ezúton is szeretném megköszönni a segítségét, nagyon sokat segítettek a műszeres mérések elvégzésénél és kiértékelésénél.

Köszönettel tartozom Dr. Bakó Péternek és Rapi Zsoltnak segítségükért és jó tanácsaikért, illetve a sok preparatív kémiai tapasztalatért, amit laborjukban végzett munkám során szerezhettem.

Külön köszönet illeti az MTA Anyag- és Környezetkémiai Intézetének kutatóját, Dr. Tóth Andrást, az XPS spektrumok elkészítéséért, illetve a kiértékelésükben nyújtott segítségéért.

1. Szakirodalmi rész	5
1.1 Heterogén katalízis	5
1.2 Fázistranszfer katalízis	6
1.3 Koronaéterek	7
1.4 Katalizátorhordozók	15
1.5 Aszimmetrikus Michael-addíciók	19
2. Kísérletek és értékelésük	23
2.1 Célkitűzés	23
2.2 A katalizátorhordozó előállítása	25
2.3 A katalizátorhordozó előállításának optimalizálása	25
2.4 Szilika nanoszálak vizsgálata	30
2.5 Tiolfunkciós szilika nanoszálak (48) előállítása	35
2.6 Metil-4,6-O-benzilidén-2,3-dideoxi- α -D-glükopiranozido-[2,3h]-N-allil-1,4,7,10-tetraoxa-13-azaciklopentadekán (50) előállítása	40
2.7 Tioéter-funkciót tartalmazó hordozós katalizátor (52) előállítása	41
2.8 Metil-4,6-O-benzilidén-2,3-dideoxi- α -D-glükopiranozido-[2,3h]-N-allil-1,4,7,10-tetraoxa-13-azaciklopentadekán (50) módosítása	44
2.9 Metil-4,6-O-benzilidén-2,3-dideoxi- α -D-glükopiranozido-[2,3h]-N-(3-hidroxi)-propil-1,4,7,10-tetraoxa-13-azaciklopentadekán (14) acilezése	46
2.10 Karbamát-funkciót tartalmazó hordozós katalizátor (56) előállítása	47
2.11 Aszimmetrikus Michael-addíció	51
3. A munka során alkalmazott kísérleti módszerek	54
3.1 Alkalmazott (analitikai) módszerek és készülékek	54
3.2 Tiolfunkciós szilika nanoszálak (48) előállítása	55
3.3 Metil-4,6-O-benzilidén-2,3-dideoxi- α -D-glükopiranozido-[2,3h]-N-allil-1,4,7,10-tetraoxa-13-azaciklopentadekán (50) előállítása	56
3.4 Tioéter-funkciót tartalmazó hordozós katalizátor (52) előállítása	57
3.5 Metil-4,6-O-benzilidén-2,3-dideoxi- α -D-glükopiranozido-[2,3h]-N-allil-1,4,7,10-tetraoxa-13-azaciklopentadekán (50) módosítása	58
3.6 Metil-4,6-O-benzilidén-2,3-dideoxi- α -D-glükopiranozido-[2,3h]-N-(3-hidroxi)-propil-1,4,7,10-tetraoxa-13-azaciklopentadekán (14) acilezése	59
3.7 Karbamát-funkciót tartalmazó hordozós katalizátor (56) előállítása	61
3.8 Aszimmetrikus Michael-addíció	61
4. Összefoglalás	64
5. Irodalomjegyzék	66

Bevezetés

Napjainkban a kémiai szintézisek során egyre fontosabb szerep jut a zöldkémianak [1]. A zöldkémia által megadott szempontokat a vegyipar minden ágának figyelembe kell venni, így az ott meghatározott irányelvek érvényesek a finomkémiai iparban is. Mindezek mellett a finomvegyiparban és azon belül a gyógyszeriparban a hatóságok szigorú követelményeket támasztanak a forgalomba hozandó hatóanyagok tisztaságának biztosítására. Viszont az elválasztások, ill. tisztítások nagymértékű energia, oldószer és reagens felhasználását igénylik [2]. Így rendkívül nehéz helyzetbe kerülnek a szerves szintetikus iparban dolgozók.

Ezen kívül a gyógyszerekkel szemben támasztott fokozódó követelmény a specifikus hatás elérése, melynek eredményeképp egyre bonyolultabb szerkezetű molekulákat kell létrehozni [3]. Így a hatóanyagpiacon számos olyan molekula található, amelyek specifikitását egy vagy akár több aszimmetriacentrum biztosítja [4]. Ezen hatóanyagok szintézisének a megfelelő enantiomerek előállítására különböző módszerek ismeretesek. A legelterjedtebb út, amikor a molekulákat racém formában előállítják, majd a szintézist követően különböző elválasztási módszereket alkalmazva kapják meg a kívánt optikailag tiszta molekulát. Ennél sokkal egyszerűbb és zöldkémiaiilag is elfogadottabb az az út, ha a szintézist eleve úgy vezetjük, hogy csak a megfelelő molekula keletkezzen. Ennek egyik módja lehet, ha szelektív katalizátorokat alkalmazunk [5]. Ezen a területen végzett kutatásának fontosságát az is bizonyítja, hogy a „királisan katalizált hidrogenációs, valamint oxidációs reakciók tanulmányozásáért” *William Knowles, Ryoji Noyori és Barry Sharpless* megosztott Nobel-díjat kaptak [6].

A szelektív katalizátorok egy speciális csoportját képviselik a fázistranszfer katalizátorok, azon belül pedig a koronaéterek. Számos közlemény számol arról, hogy bizonyos cukoralapú királis koronaéterek mellett, hogy fázistranszfer tulajdonságúak, kiralitásukból következően képesek aszimmetrikus indukció kifejtésére [7].

Ezeknek a tényeknek az ismeretében munkám során célul tűztem ki ilyen aszimmetrikus indukcióra képes makrociklusok szintézisét és nanoszerkezetű (mégis könnyen kezelhető) szilárd fázison történő rögzítését, hiszen így lehetőség nyílik a katalizátor széleskörű felhasználására, ill. visszanyerésére, mely zöldkémiai és gazdasági szempontból is előnyös. A nanoszerkezet létrehozására az elektrosztatikus szálképzés technológiáját alkalmaztam, továbbá a hordozós koronavegyületek katalitikus tulajdonságait és enantioszelektivitását aszimmetrikus Michael-addíciókban vizsgáltam.

1. Szakirodalmi rész

1.1 Heterogén katalízis

Katalitikus folyamatokról akkor beszélhetünk, ha a katalizátor és a szubsztrát kölcsönhatása következményeként az aktiválási energia csökken és alternatív reakcióút nyílik meg, ezáltal a kémiai reakció felgyorsul [8].

A heterogén katalízis olyan katalitikus folyamat, amely során a reakció az egymással érintkező, különböző fázisban jelenlévő katalizátor és szubsztrát fázishatárán zajlik le [9]. A résztvevő fázisok szerint beszélhetünk gáz-folyadék, folyadék-folyadék, folyadék-szilárd, gáz-szilárd, gáz-folyadék-szilárd, folyadék-folyadék-szilárd, illetve folyadék-szilárd-szilárd fázisú katalízisről. A gáz- vagy folyadékfázisú, esetleg oldott anyagok katalízise a szilárd halmazállapotú katalizátor teljes felületén (kontaktkatalízis) vagy csupán egy részén, az ún. aktív centrumon megy végbe.

Ha egy katalizátor több termodinamikailag lehetséges reakció közül mindössze egyet katalizál, akkor a katalizátor szelektív arra a reakcióra nézve.

A heterogén katalízis elemi folyamatok egész sorából épül fel, melyek közül a legfontosabbak:

1. a reagáló anyag molekuláinak diffúziója a katalizátor felületére;
2. a felületre jutó molekulák adszorpciója, a molekulák kémiai kötéseinek fellazulása vagy felbomlása;
3. a voltaképpen felületi reakció, amelynek eredményeként egy további reakcióra hajlamos felszíni vegyület, átmeneti köztitermék jön létre;
4. a köztitermék deszorpciója;
5. a termék távozása a katalizátor felületéről.

A teljes folyamat sebességét a leglassabban lezajló részfolyamat – a diffúzió vagy a felületi reakció, a köztitermék bomlási sebessége – szabja meg [10].

A heterogén katalizátorokat magukban vagy hordozón rögzítve használják. Kétféle rögzítési módszer létezik: fizikai és kémiai rögzítés. Kémiai rögzítés esetén a hordozó felületére kovalens kötéssel kapcsolódik a katalizátor, fizikai rögzítés során nem kovalens

kötés, hanem csak gyengébb, másodrendű kötőerők, vagy egyéb fizikai kölcsönhatások (pl. adszorpció) rögzítik a katalizátort a hordozón. A hordozó nemcsak takarékoskodást eredményezhet az aktív anyaggal, ami értékes katalizátor alkalmazásakor különösen indokolt, hanem befolyásolhatja a katalizátor aktivitását, szelektivitását, élettartamát, érzékenységét is. A hordozós katalizátorok aktív anyagtartalma általában 5% körüli [11].

A vegyiparban elterjedt hordozók pl. a csontszén, az aktív szén, a szilikagél, az alumínium-oxid, illetve vázkatalizátorok esetén a Raney-típusú katalizátorok, pl. a Raney-nikkel.

A heterogén katalízist az ipar számos területén alkalmazzák a folyamatok felgyorsítására, így például jelentős szerepe van a kénsav-, az ammónia-, a salétromsavgyártásban és a szerves vegyiparban is.

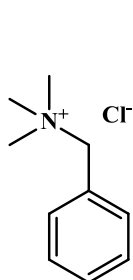
1.2 Fázistranszfer katalízis

A fázistranszfer katalízis a heterogén katalízis egyik speciális esete. A kémiában fázistranszfer katalízisról (az angol phase transfer catalyst kifejezés rövidítésével PTC) akkor beszélhetünk, ha olyan tulajdonságú vegyületet alkalmazunk katalizátorként, amely elősegíti egy reaktáns átjutását egyik fázisból abba a másik fázisba, amelyben a reakció végbemegy. Az ionos vegyületek általában vizes fázisban oldhatók, de szerves fázisban oldhatatlanok. Fázistranszfer katalizátor segítségével azonban az ionok a szerves fázisba átvihetők (így lehetséges például toluolos kálium-permanganát-oldat készítése is).

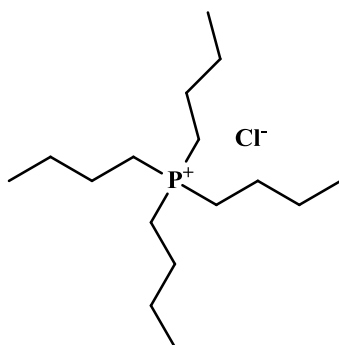
A fázistranszfer katalizátorok segítségével gyorsíthatók a reakciók, nagyobb hozam vagy jobb kitermelés érhető el, csökken a melléktermékek száma, kiváltható a drága vagy veszélyes oldószerek használata, melyek szükségesek lennének ahhoz, hogy egy fázisban lehessen oldatba vinni a reaktánsokat. Ily módon elkerülhető a drága kiindulási anyagok alkalmazása és/vagy minimálisra csökkenthető a reakcióban keletkező hulladék mennyisége.

A fázistranszfer katalizátorok különösen fontosak a zöld kémiában – mivel a reakciók közegeként vizes oldatok használhatók, ezáltal csökkenthető a felhasznált szerves oldószer mennyisége. Fázistranszfer katalizátorokat esetenként folyadék-szilárd és folyadék-gáz reakcióknál is alkalmaznak [12, 13].

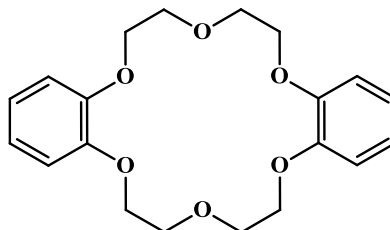
A kereskedelembe leggyakrabban kapható fázistranszfer katalizátorok közé tartoznak az ammónium- és a foszfóniumsók, illetve a koronaéterek. Ezekre mutat példákat az **1. ábra**.



TMBAC: trimetil-
benzilammónium-
klorid



TBPC:
tetrabutylfoszfónium-klorid

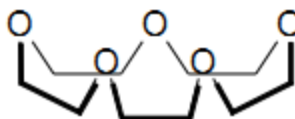


DB18C6: dibenzo-18-korona-6

1. ábra: A kereskedelembe leggyakrabban kapható fázistranszfer-katalizátorok

1.3 Koronaéterek

A fázistranszfer katalizátorok egyik nagy családja a koronaéterek. Az első koronaétert *Charles John Pedersen* állította elő 1967-ben. Az elnevezés a vegyület alakjából ered:



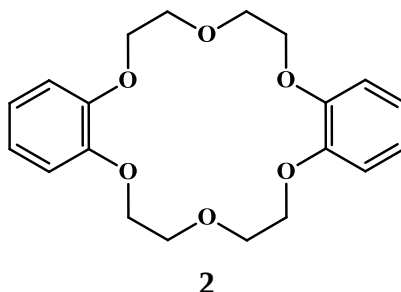
1

Az első koronaéterekben minden heteroatom oxigén volt, de a vegyületcsaládba tartoznak azok a makrociklusok is, amelyek $(-X-CH_2-CH_2-)$ ismétlődő egységet tartalmaznak, ahol X lehet O, P, S, N.

A vegyületcsaládra jellemző az ambidens szerkezet, amely abból adódik, hogy a belső üreg hidrofíl, míg a külső váz hidrofób. A belső hidrofíl rész képes komplexálni a megfelelő méretű ionokat, így egyes kisebb fémionokat szerves közegben is oldhatóvá tesz.

1.3.1 Nevezéktan

A koronaéterek esetében egyszerűsített elnevezéseket használunk, mivel a IUPAC nómenklatúra szerinti elnevezéssel még az egyszerű szerkezetű koronaéterek neve is terjedelmes.

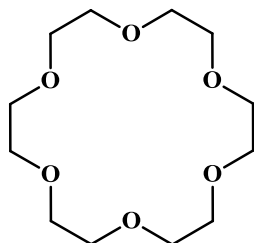


A **2** vegyület szisztematikus neve: 2,3,11,12-dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexaoxa-ciklootakdekán-2,11-dién. Ugyanennek a vegyületnek a neve az egyszerűsített nevezéktan szerint: dibenzo-18-korona-6, az **1** vegyületé pedig 15-korona-5.

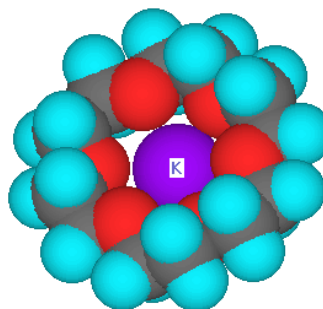
A központi gyűrűhöz kapcsolódó szubsztituenseket külön jelöljük. Ha a gyűrű az oxigéntől különböző heteroatomot is tartalmaz, akkor pl. nitrogén esetében a korona-szó helyett korona-amint, kén esetén korona-tioéter kifejezést használjuk. Nitrogéntartalmú gyűrű esetén használatos még az azakorona elnevezés (pl.: monoaza-, diaza-koronavegyület) amellyel a nitrogén atomok számát jelöljük a koronagyűrűben.

1.3.2 Komplexképzés

Amint azt az előző pontban is említettem a koronaéterek hajlamosak különböző fémionokkal illetve ammóniumionnal komplexeket képezni (**2. ábra**).



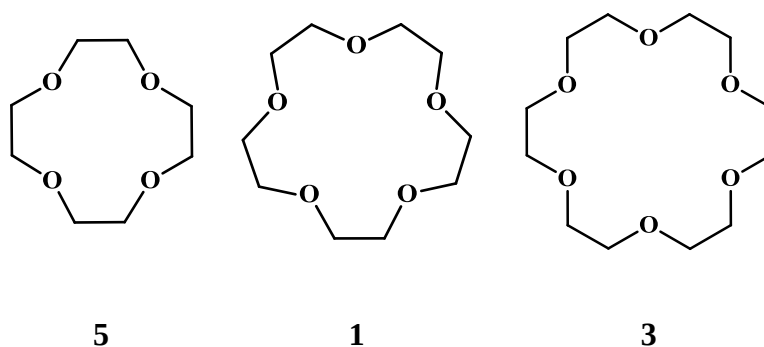
3



4

2. ábra: 18-korona-6 vegyület (**3**) és K^+ komplexe (**4**)

A létrejövő asszociátumban a kötések erősségét és a komplexképzés szelektivitását a következő tényezők befolyásolják: a makrociklus alakja, szerkezete, a gyűrű átmérője a komplexálandó kation átmérőjéhez viszonyítva, a gyűrűben található heteroatomok száma és minősége. Mindezekon kívül a gyűrűhöz kapcsolódó szubsztituensek mozgékonyabbá tehetik vagy merevíthetik a koronavegyület szerkezetét, ezáltal befolyásolva a komplexképzési tényezőket. A komplexálandó kation mérete és töltése is meghatározó. A stabil komplexek létrejöttének egyik feltétele, hogy a koronaéter gyűrűjének belső átmérője közelítőleg megegyezzen a kation átmérőjével:



A 12-korona-4 (5) a Li^+ -ionnal, a 15-korona-5 (1) a Na^+ -ionnal, míg a 18-korona-6 (3) a K^+ -ionnal képez erős komplexet.

A koronaéterek előállításánál is fontos a szerepe a fent említett komplexképzésnek, melyet templáthatásnak nevezünk.

1.3.3 Cukoralapú királis koronaéterek szintézise

A szénhidrátok alkalmasak koronavegyületek szintézisére. Előnyük, hogy olcsók, nem mérgezők, magas fokú kiralitással rendelkeznek, sok funkciós csoportot tartalmaznak, melyek a szintézisek során könnyen reakcióba vihetők, illetve alkalmasak szekunder kötések kialakítására. Konformációs szempontból flexibilisek, egyes védőcsoportok azonban bizonyos fokú merevséget biztosítanak a molekulának, így ezek a cukorszármazékok sokféle vendégmolekulát képesek stabilan komplexálni.

Cukoralapú koronavegyületek szintézisére több módszer is ismert. Ezek közös jellemzője, hogy a kiindulási cukormolekulát különböző védőcsoportokkal szubsztituálni kell

olyan módon, hogy végül csak két szabad, vicinális helyzetben lévő hidroxil-csoportot tartalmazzanak.

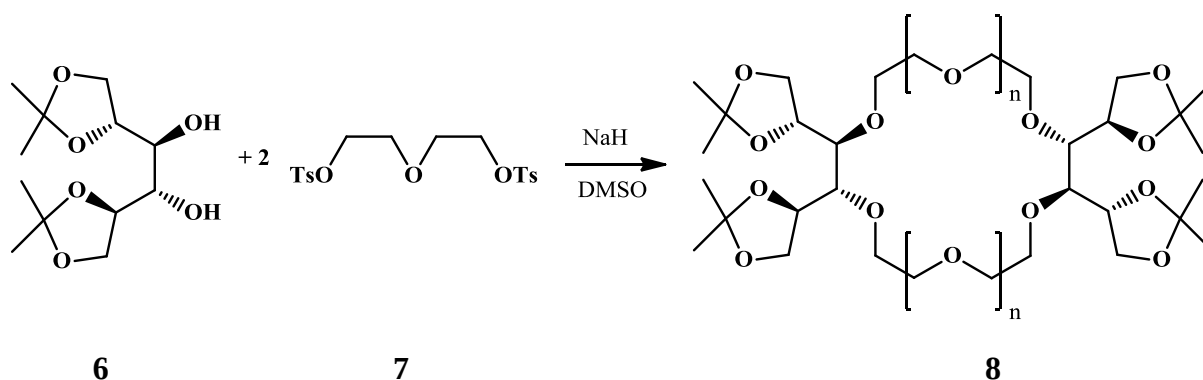
Ezekre a hidroxil-csoportokra O-alkilezéssel etoxi-csoportokat viszünk, melyből a gyűrűt vagy intermolekuláris kondenzációval, vagy egy másik bifunkciós vegyülettel való reakcióban alakítjuk ki. Alkilezőszerként pl. a glikol halogénnel vagy tozilcsoporttal aktivált származékait használjuk. Az alkilezés aprotikus-poláris oldószerben (DMF, DMSO) megy végbe, erős bázisok (KOH, NaOH, NaH, stb.) jelenlétében.

1.3.3.1 Oxigéntartalmú koronaéterek szintézise

A szintézis két lehetséges módszerét ismertetem. Az első módszer (I.) egylépéses: a megfelelő cukorszármazékot glikol-ditoziláttal, vagy láncvégi klóratomokat tartalmazó glikolszármazékkal reagáltatják. A második módszer (II.) három lépésből áll. A cukorból itt először egy ún. félkorona-diolt állítanak elő, majd ezen végzik a gyűrűzárást.

Példa az I. módszerre:

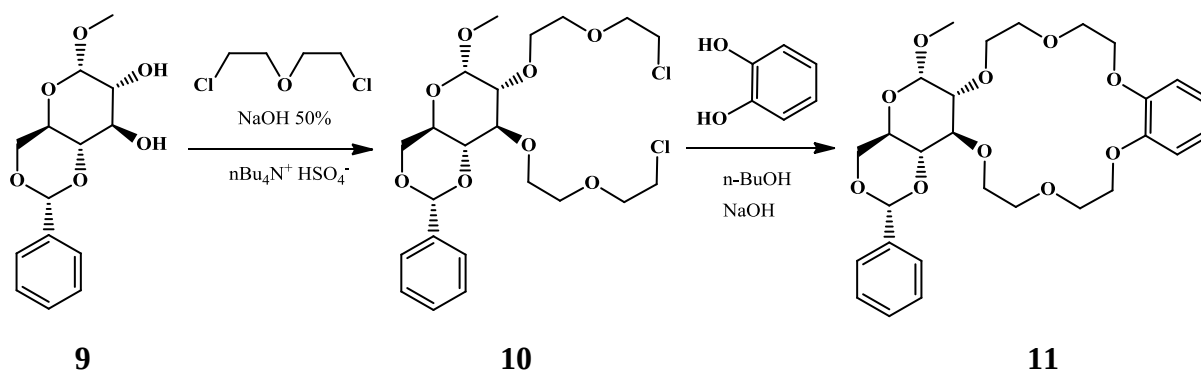
Curtis D-mannitizopropilidén védett származékából (6) dietilénglikol-ditoziláttal (7) állította elő a 8 koronaétert nátrium-hidrid bázis jelenlétében, dimetil-szulfidos közegben [14].



Példa a II. módszerre:

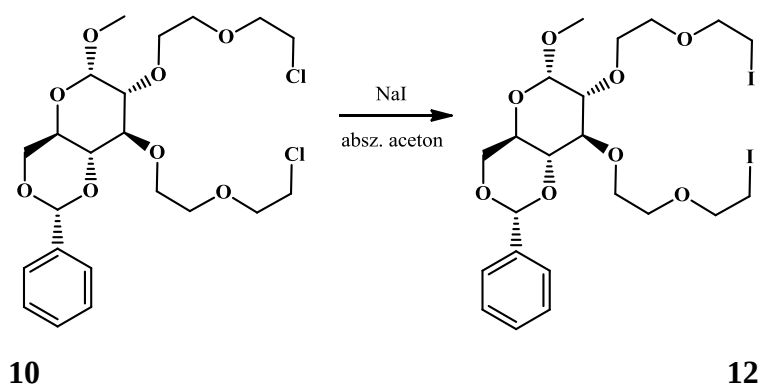
Gross és munkatársai a hexapiranozidok 4,6-O-benzilidén származékaiból és más monoszacharidokból bisz-(klóretil)-éter alkalmazásával kétfázisú rendszerben, a cukorszármazékkal ekvimoláris mennyiségű fázistranszfer katalizátor jelenlétében ún. biszklór-podandokat állítottak elő, amelyeket azután pirokatechinnel ciklizáltak királis koronaéterekké [15]. Az alábbi példában a metil-4,6-O-benzilidén- α -D-glükopiranozidot (9)

reagáltattak biszklórmetiléterrel, ami egyben a szerves oldószerfázisként is funkcionál. Az itt kapott **10** biszklór-podandot ezután pirokatechinnel reagáltatva jutottak a 18-korona-6 típusú királis koronaéterhez (**11**).

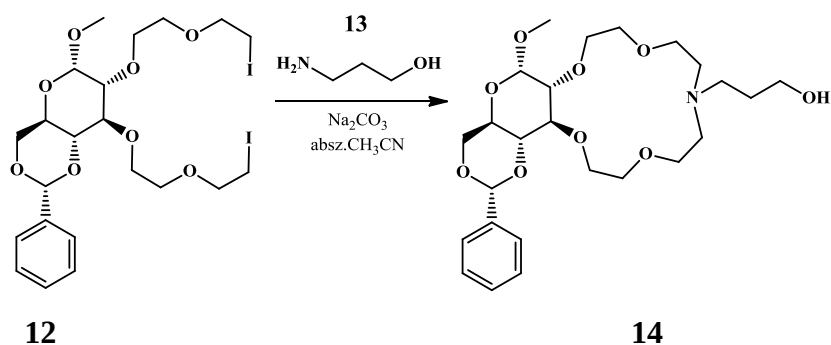


1.3.3.2 Aza-koronaéterek szintézise

Bakó és munkatársai a BME Szerves Kémia és Technológia Tanszékén a Gross módszerével előállított biszklór-podandot (**10**) módosították. A láncvégi klóratomokat reaktívabb jódatomokra cserélték, hogy az ezt követő lépésben az elsőrendű amin gyorsabban reagáljon a biszjód-vegyülettel (**12**). A reakció során a biszklór-vegyületet absz. acetonban refluxáltatták vízmentes, porított NaI jelenlétében, 30 órán keresztül [16].



A **14** monoaza-15-korona-5 típusú koronaétert gyűrűzárással (*N,N*-alkilezéssel) állították elő **12** biszjód-vegyületből, 3-aminopropanollal (**13**), absz. acetonitrilben, vízmentes Na₂CO₃ jelenlétében, 60 órás refluxátatás mellett [16].



1.3.4 Felhasználásuk

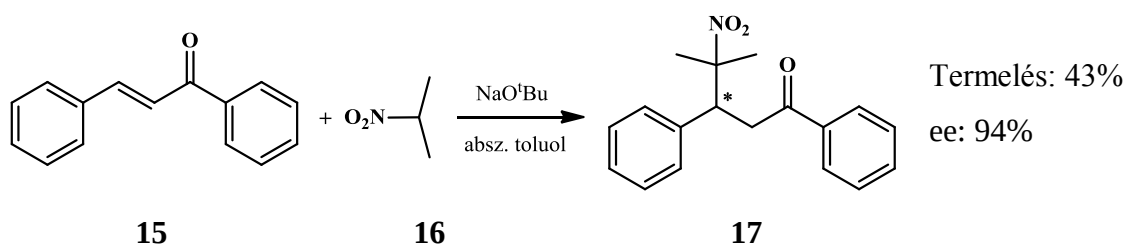
A koronaéterekről szóló szakirodalom igen terjedelmes, ez bizonyítja széleskörű felhasználhatóságukat. Gyakorlati alkalmazásukkor legtöbbször molekulafelismerő tulajdonságaikat használják ki.

A királis koronaétereket előszeretettel alkalmazzák királis HPLC töltetek [17, 18] és ionszelektív elektródok [19, 20] készítésére.

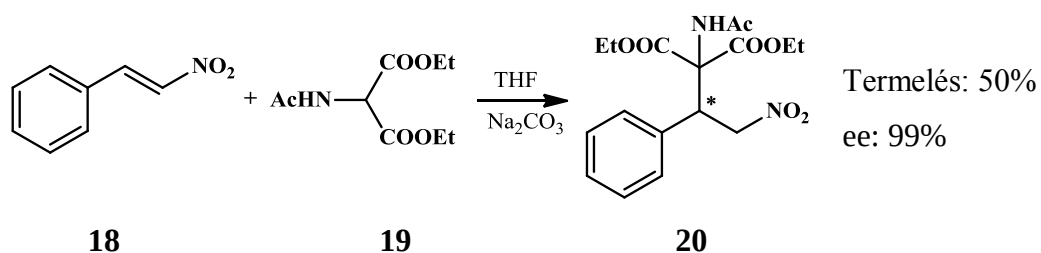
Érdekességgként említem egy orvosi felhasználásukat: egy monoaza-18-korona-6 származéknak citotoxikus hatást tulajdonítanak, mely számos esetben gátolja bizonyos tumorsejtek növekedését. [21].

Jelentős felhasználási terület ezeken kívül a koronavegyületek fázistranszfer-katalizátorként történő felhasználása különböző reakciókban. A szakirodalom számos reakcióról beszámol, ahol koronaétereket használnak fázistranszfer katalizátorként. Azonban a királis, cukoralapú koronaéterek aszimmetrikus indukcióra is képesek, amely egy sokkal szűkebb terület, és mivel munkám szorosan ehhez a területhez tartozik ezért ennek áttekintését tűztem ki célul.

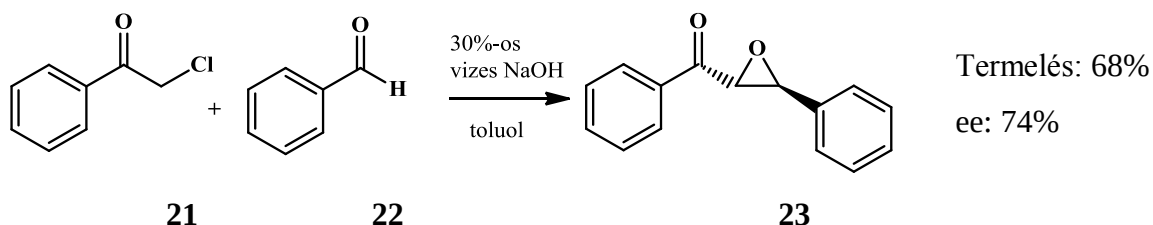
Bakó és munkatársai a 2-nitropropán (**16**) Michael-addícióját *transz*-kalkonra (**15**) (**3. ábra**) [7], a dietil-2-acetamidomalonát (**19**) Michael-addícióját β -nitrosztírolra (**18**) (**4. ábra**) [22], α -klóracetofenon (**21**) és benzaldehid (**22**) Darzens-kondenzációját (**5. ábra**) [23], ill. *transz*-kalkon (**15**) ^tBuOOH-os epoxidációját (**6. ábra**) [24] valósították meg enantioszelektíven.



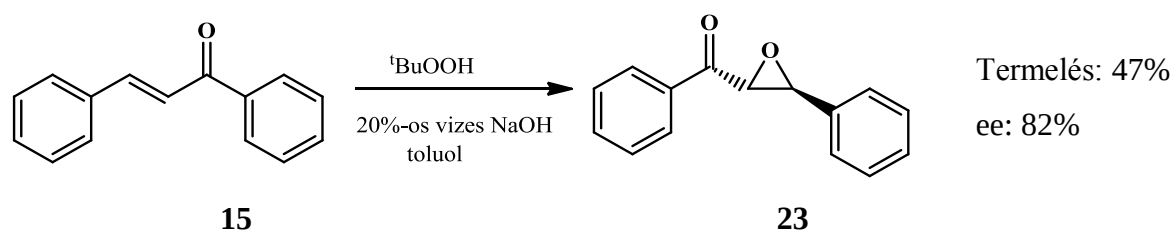
3. ábra: 2-nitropropán (**16**) Michael-addíciója *transz*-kalkonra (**15**)



4. ábra: Dietil-2-acetamidomalonát (19) Michael-addíciója β -nitrosztírolra (18)

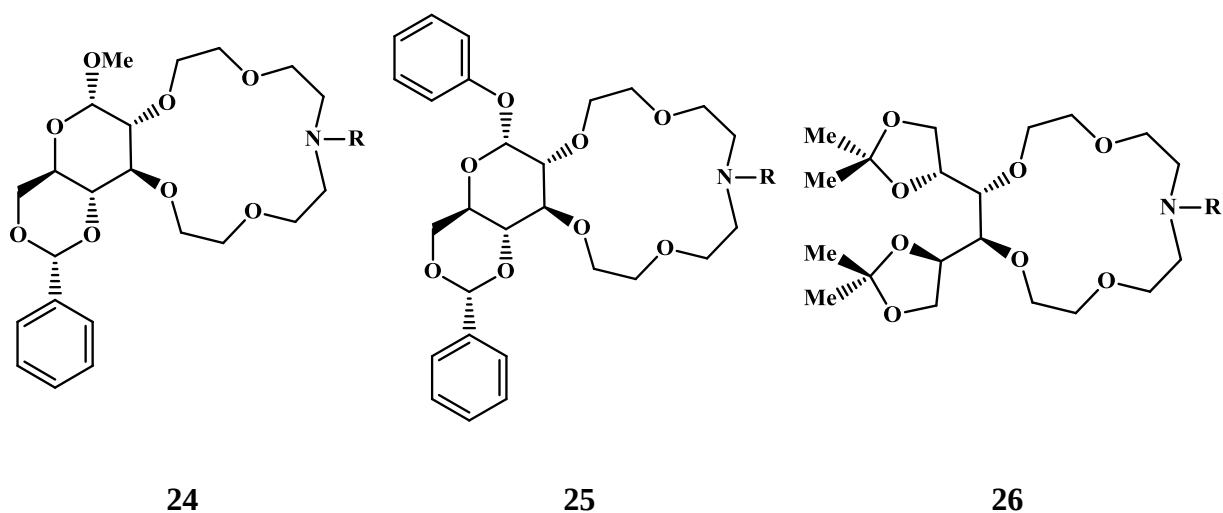


5. ábra: α -klóracetofenon (21) és benzaldehid (22) Darzens-kondenzációja

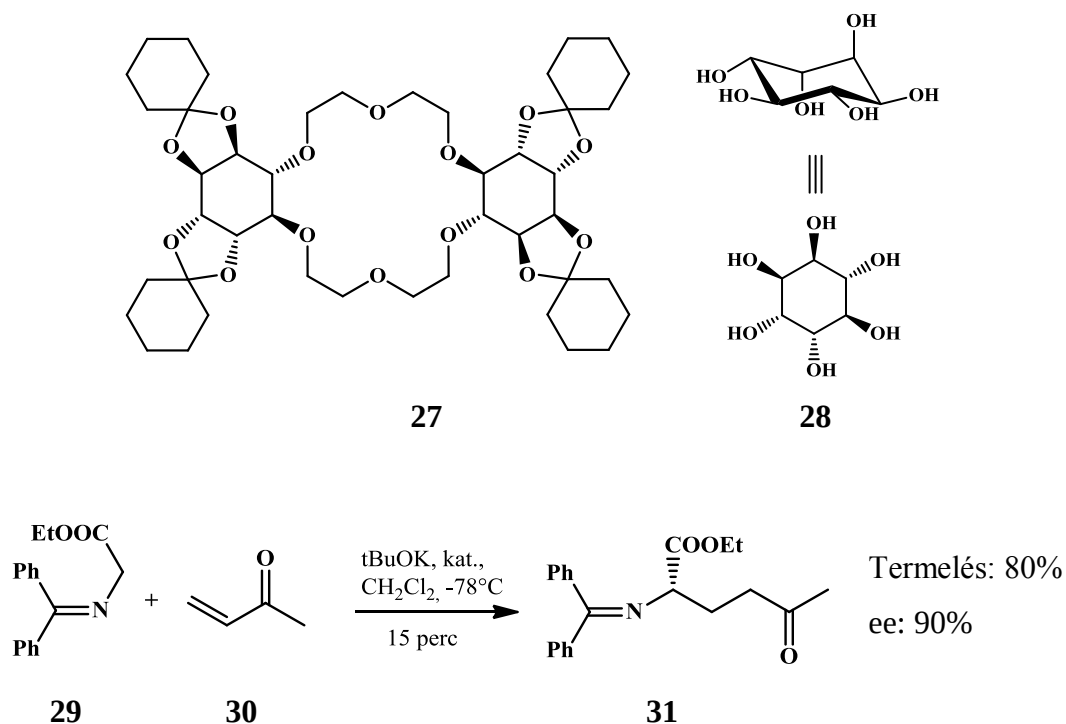


6. ábra: *Transz*-kalkon (15) t BuOOH-os epoxidációja

Katalizátorként különböző monoszacharidokból (glükóz, mannóz, galaktóz, illetve mannit) felépülő monoaza-15-korona-5 típusú makrociklusokat alkalmaztak. A **24**, **25** molekulák glükózból, illetve **26** mannitból felépülő vegyületeket jelölnek, ahol R különböző alkil, hidroxialkil, aralkil, stb. csoport.

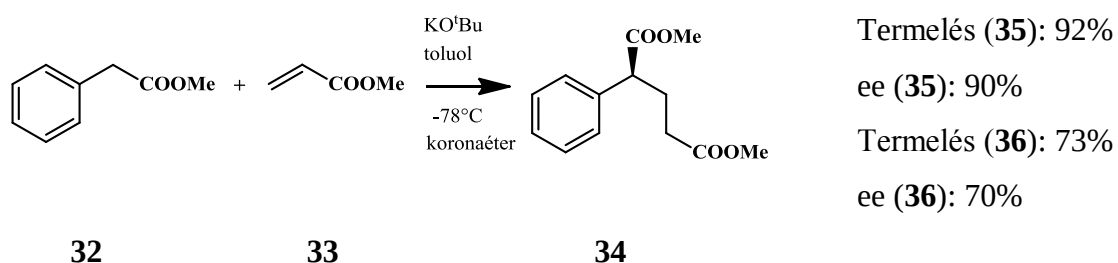


Akiyama és munkatársai inozitol (természetes, cukorszerű anyag, poliol, **28**) alapú koronaéter (**27**) hatását vizsgálták glicin Schiff-bázis (**29**) és metil-vinilketon (**30**) reakciójában (7. **ábra**), mely során a Michael-adduktot (**31**) 90% enantiomerfelesleggel kapták, 80%-os termelés mellett [25].

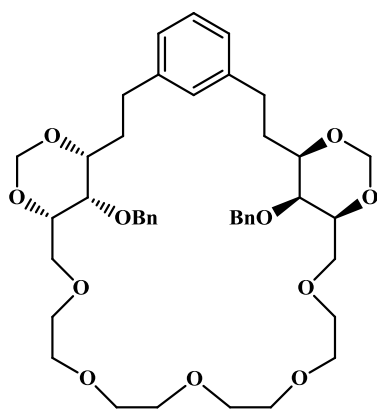


7. **ábra:** Glicin Schiff-bázis (**29**) és metil-vinil-keton (**30**) Michael-addíciója

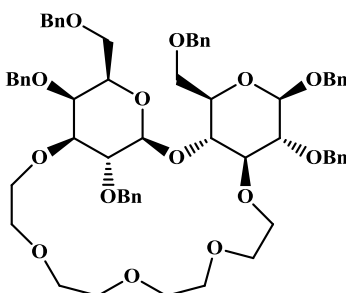
Van Maarschalkerwaart és munkatársai xilóz-alapú koronaéterek jelenlétében végezték metil-fenilacetát (**32**) és metil-akrilát (**33**) Michael-addícióját (8. **ábra**). A **35** katalizátor jelenlétében, egyórás reakciót követően 92%-os termelés mellett, 60%-os enantiomerfelesleggel kapták az S-konfigurációjú Michael-adduktot (**34**) [26].



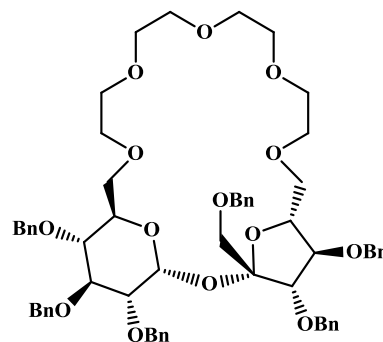
8. **ábra:** Metil-fenilacetát (**32**) és metil-akrilát (**33**) Michael-addíciója



35



36



37

Ugyancsak metil-fenilacetát (32) és metil-akrilát (33) Michael-addícióját (8. ábra) vizsgálta *Penades* és kutatócsoportja, 36 laktóz-alapú koronaéter jelenlétében. Egy órás reakciót követően 73% termeléssel, 70%-os enantiomerfeleslegben kapták a termék (34) S-enantiomerjét [27].

Jarosz és munkatársai szacharóz-alapú koronaéterek katalitikus tulajdonságait vizsgálták 2-nitropropán (16) és *transz*-kalkon (15) Michael-addíciójában (3. ábra). 37 koronaéter alkalmazásával, 88% termelés mellett érték el a maximális 22%-os enantiomerfelesleget [28].

1.4 Katalizátorhordozók

1.4.1 Hordozók szerepe

A hordozók az aktív komponens váz- és kötőanyagai. Katalitikus aktivitásuk az adott reakcióban kicsi vagy egyáltalán nincs, mennyiségük az aktív komponensénél lényegesen nagyobb.

A hordozós katalizátorokat legtöbbször impregnálással vagy együttletapással készítik, illetve a katalizátort kovalens kötéssel rögzíthetik a hordozón. A hordozó formája általában por vagy granulátum [29].

A katalizátorok fajlagos felülete az egyik legfontosabb tulajdonságuk, hiszen a katalitikus reakció a felületen játszódik le. A heterogén katalizátorok esetében fontos megkülönböztetni a teljes felületet és az aktív, kemisorpcióra képes felületet. Ennek különösen hordozós katalizátorok esetén nagy a jelentősége.

A katalizátorhordozó feladatai:

1. aktív komponens felületének növelése,
2. stabilizálás: a nagy diszperzitás megtartása,
3. felületi vegyületek képződése révén az aktivitás, és szelektivitás növelése,
4. mérgeérzékenység csökkentése.

Az iparban leggyakrabban használt katalizátorhordozók az **1. táblázat**ban láthatók [29].

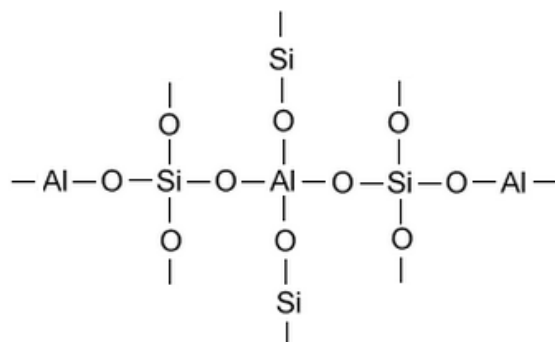
1. táblázat: Az iparban gyakran használt katalizátorhordozók

Természetes	Mesterséges
kovaföld	szilikagél
Al, Mg-hidroszilikátok	Al, Mg, Ti oxidok
szilikátok	BaSO ₄
zeolitok	aktív szén
csontszén, vérszén	grafit
	fémek, ötvözetek

1.4.2 Szilikát és szilika alapú hordozók

Mint az az **1. táblázat**ból is látszik, a vegyiparban széles körben elterjedtek a szilíciumtartalmú katalizátorhordozók. A természetes szilíciumtartalmú vegyületek közül leggyakrabban különböző szilikátokat és hidroszilikátokat [30, 31] alkalmaznak. Mesterségesen létrehozott szilíciumtartalmú katalizátorhordozók a különböző pórusméretű szilikagélek [32, 33], és a szilika különböző fémoxidokkal bevont származékai [34, 35].

A szilikátok közül a kristályos aluminoszilikátok, a zeolitok a leginkább használatosak. A zeolitok (**9. ábra**) olyan kristályos szerkezetű aluminoszilikátok, amelyek szabályos szerkezetű molekuláris méretű üregeket és ezeket összekötő csatornákat, az alumínium negatív töltését kiegyenlítő kationokat és szerkezetileg kötött vizet tartalmaznak [29].



9. ábra: Zeolitok általános szerkezete

Ipari példaként említem a *Mobil-Badger-eljárást*, mely szerint a benzol etilezésére kristályos alumínium-szilikát katalizátort használnak, módosított zeolit (ZSM5) formájában, 435-450°C-on és 14-28-bar nyomáson [29].

A szilika (vagy szilícium-dioxid) különböző formái közül a szilikagélt alkalmazzák elterjedten. Az ipari kénsavgyártás során a kéndioxid kéntrioxiddá történő katalitikus oxidációja szilikagél hordozós V_2O_5 katalizátorral történik. A reakcióhőmérséklet 390-440°C, amely ha nem emelkedik 600 °C fölé tartósan, akkor a katalizátor élettartama elérheti a 10 évet is [29].

Széleskörű ipari felhasználásuk számos előnyös tulajdonságuknak köszönhető. A természetben is előforduló, inert anyagok, stabilak, nem gyúlékonyak, hőre nem érzékenyek, nem mérgezőek [36]. Fajlagos felületük általában nagy. Reaktivitásuk alacsony, ugyanakkor a felületükön lévő szilanol csoportok módosíthatóak.

1.4.3 Szilika hordozók szintézise

A nagy fajlagos felületű szilika hordozók előállításának nagyon széleskörű az irodalma, nem csak folyóiratok, hanem szabadalmak tömkelege szól erről. Néhány módszert ismertettek, a teljesség igénye nélkül.

Szilikagél készítésekor Na-szilikát oldatát savas kezelés után mossák, majd dehidratálják. Az így kapott szilikagél fajlagos felülete 500-1000 m²/g [37].

A *Stöber-módszerrel* monodiszperz szilika hozható létre. A módszer lényege, hogy tetraetil-ortoszilikáthoz (TEOS) vizet, ammóniát és kis móltömegű alkoholt adnak, és kevertetik az elegyet. A kapott szilika részecskék átmérője 50 és 2000 nm közötti, a kiindulási anyagok minőségétől illetve a molarányoktól függően [38].

Tetraetil-ortoszilikátból és vízből polikondenzációs reakcióban készítettek szol-gél rendszert *Kenji Iimura* és munkatársai [39]. A reakció során a reakcióelegy hőmérsékletét végig 65 °C-on tartották, és 80 %-os nedvességtartalmú levegővel öblítették a gőzteret. Az előző szintézisektől eltérően itt nem nanorészecskék létrehozása volt a kutatók célja, hanem nanoszálak előállítása. Megfigyelték, hogy a víz:TEOS mólarány hatással van a kapott polimer minőségére: ha 2-nél nagyobb, térhálós polimert kaptak, ha azonban ez az arány 2-nél kisebb, akkor a polikondenzáció lineáris polimert eredményezett, melyből elektrosztatikus szálképzéssel nanoszálakat készítettek. A kapott szálakat 5 perces vizes forralással kezelték. Fajlagos felületük ekkor meghaladta az 500 m²/g-ot.

1.4.4 Nanoszilika hordozók módosítása

Három módszer lehetséges módosított felületű szilika létrehozására. Az első a szervesetlen szilika utólagos módosítása szerves funkciós csoportokkal („*ojtás*”). A második lehetőség a funkciós csoportot tartalmazó szilán származék és a szervesetlen szilika prekursorának egyidejűleg történő kondenzációs reakciója („*ko-kondenzáció*”). A harmadik út a bisz-szilán-funkciós szerves anyagok beépítése a szilika mátrixba a mátrix létrehozása során [40].

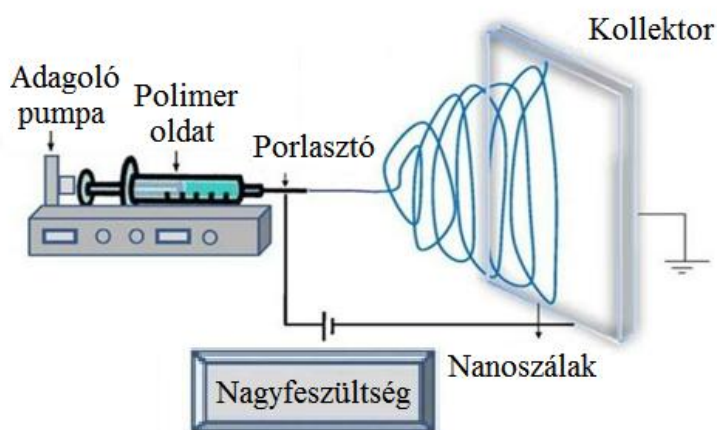
A három módszer közül csak az első kapcsolódik szorosan dolgozatom témájához, így csak ezt részletezem. Ojtás során a szilika felületén lévő szilanol-csoportok reagálnak (R'O)₃SiR, vagy ritkábban ClSiR₃, esetleg HN(SiR₃)₃ típusú vegyületekkel, ahol R' csoport legtöbbször metil- vagy etil-csoport, míg R csoport széles körben változtatható. A módszer előnye, hogy pórusos szerkezetű szilika hordozó esetén a pórusszerkezetet általában nem változtatja meg. Hátránya, hogy kis pórusátmérő és nagy R csoportok esetén a pórusok nyílásai szűkülnek, ezzel akadályozva a diffúziót a pórus belső részei felé, ami a szerves csoportok inhomogén eloszlásához vezethet.

1.4.5 Elektrosztatikus szálképzés

Az elektrosztatikus szálképzés technológiáját (electrostatic spinning, vagy „electrospinning”) *Formhals* alkalmazta először [41]. A technológia lényege, hogy nagyfeszültségű (10-40 kV) elektrosztatikus térben polimer oldatokból, vagy ritkábban ömledékekből szálak képezhetők [42].

A berendezés egy kondenzátorhoz hasonlítható, ahol a kondenzátor két fegyverzete között levegő található. A fegyverzet egyik pólusa a porlasztó, míg a másik a gyűjtő (kollektor). A nagyfeszültségű táp anódjára csatlakoztatjuk a porlasztót, amelyen keresztül a polimer oldatot előre beállított sebességgel tudjuk adagolni. A porlasztó általában szilikon csővel van összekötve a fecskendővel, amelyben az oldatot tárolják a folyamatos adagolás érdekében. Az egyenletes betáplálást adagoló pumpa biztosítja [43]. A porlasztóból kilépő folyadékcsepp az elektrosztatikus térben kúp alakot vesz fel, majd az elektrosztatikus térerősség növelésének hatására a töltésfelhalmozódás következtében a Coulomb-erő nagysága meghaladja a folyadékcsepp felületi feszültségét, amelynek eredményeként vékony, elektrosztatikusan töltött folyadéksugár lép ki a polimer cseppből. A folyadéksugár spirálpályán mozogva közelíti meg a másik földelt pólust, miközben egyre jobban elvékonyodik, és a kollektorhoz érve az oldószer elpárolgásával szilárd, rendezetlen polimer szálhalmazt kapunk.

A készülék elrendezését mutatja az **10. ábra**.



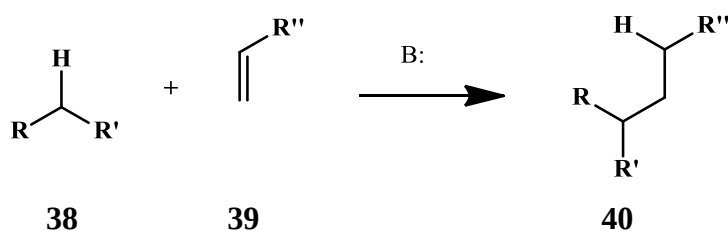
10. ábra: Elektrosztatikus szálképző berendezés

1.5 Aszimmetrikus Michael-addíciók

A szén-szén kapcsolási reakcióknak nagy jelentősége van a szintetikus szerves kémiában, részben azért, mert ezen reakciók során gyakran lehetőség nyílik aszimmetriacentrum kialakítására [44]. A kutatási terület fontosságát és aktualitását az is bizonyítja, hogy a téma tanulmányozásáért *Akira Suzuki*, *Ei-Ichi Negishi* és *Richard F. Heck*

2010-ben megosztott kémiai Nobel díjat kaptak („Palládium-katalizált szén-szén keresztkapcsolások a szerves kémiai szintézisekben”).

Szintén a szén-szén kapcsolási reakciók közé tartozik a Michael-addíció (vagy Michael-reakció), amely egy karbanion, vagy más nukleofil (**38**) addíciója egy α,β -telítetlen karbonil-vegyületre (**39**) (**11. ábra**) [45]. Ez az egyik alapvető módszer szén-szén kötés enyhe körülmények között történő kialakítására [46].

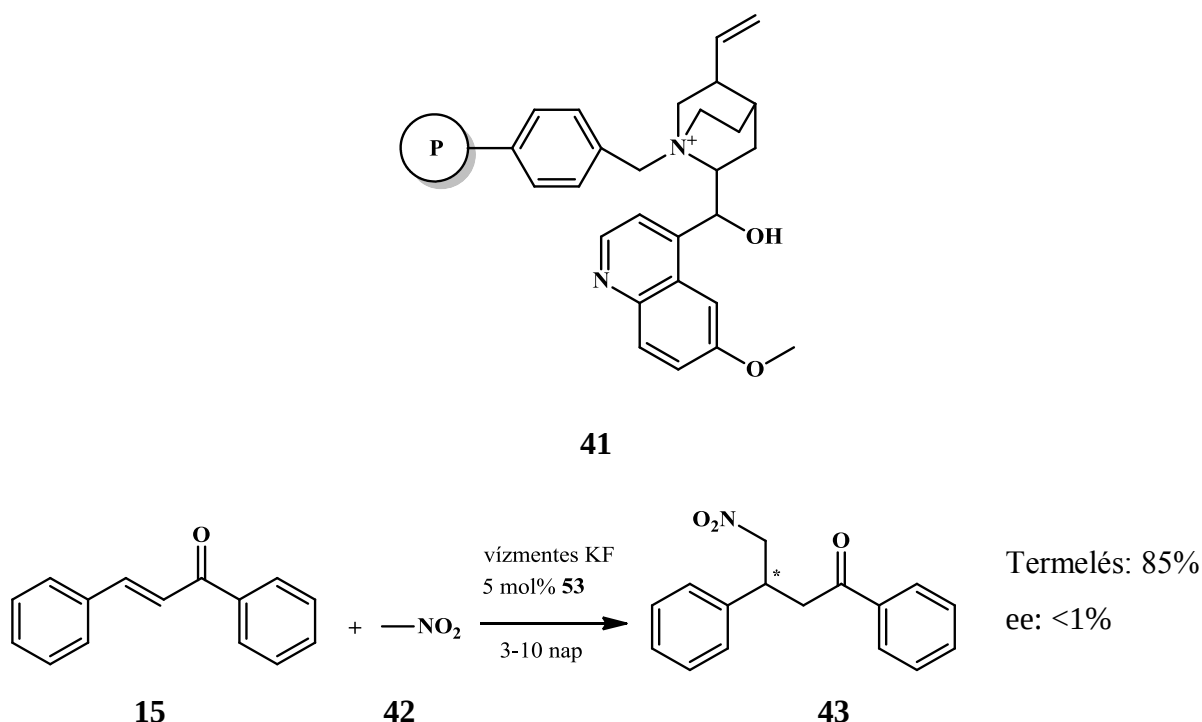


11. ábra: Michael-addíció általános reakciósémája

Ebben a reakcióban (**11. ábra**) az R és R' szubsztituensek a **38** nukleofilen (Michael-donoron) elektronszívó csoportok (pl. acil- és cianocsoport), vagyis a Michael-donor általában CH-savas vegyület, melynek elektronban elszegényített, savas hidrogénje bázissal (pl. K_2CO_3) könnyen lehasítható, ezzel létrehozva a karbaniont. A **39** szubsztituens (Michael-akceptor) általában aktivált enon, vagy telítetlen nitrovegyület [46]. A Michael-addíció termékét Michael-adduktnak (**40**) nevezik.

A fázistranszfer körülmények között végzett Michael-addíciók jelentőségét terjedelmes irodalmuk is bizonyítja [47]. Ezért a szélesebb körű irodalom feldolgozása meghaladja a dolgozat kereteit, így részletesen a hordozós katalizátorok alkalmazása során elért eredmények szakirodalmát tekintem át.

Kelly és kutatócsoportja vizsgálta hordozóhoz kötött királis fázistranszfer-katalizátorok aszimmetrikus indukcióját különböző reakciókban, többek között aszimmetrikus Michael-addíciókban is [48, 49]. A **41** királis ligandummal módosított polisztirol-gyanta hatását vizsgálták nitrometán (**42**) és *transz*-kalkon (**15**) reakciójában (**12. ábra**), száraz KF jelenlétében, szobahőmérsékleten, 3-10 napos reakcióidővel. A reakció termelése 85% volt, de a királis katalizátor gyenge enantiomerfelesleget (<1%) generált.



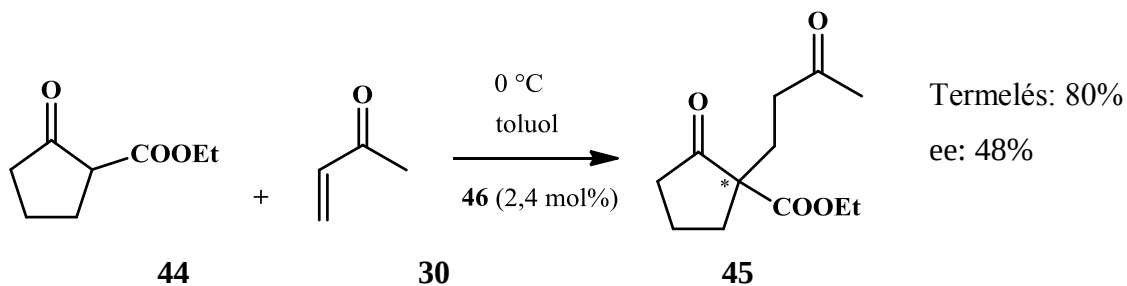
12. ábra: nitrometán (42) és *transz*-kalkon (15) Michael-addíciója

A többi vizsgált reakció (izomerizációk, epoxidáció, redukció) esetében is megfigyelték, hogy a királis, fázistranszfer tulajdonságú anyagok (ammónium és foszfóniumsók) hordozón történő rögzítést követően megőrzik ugyan fázistranszfer tulajdonságaikat, aszimmetrikus indukciójuk azonban már nincs, vagy csak igen kismértékű [48, 49].

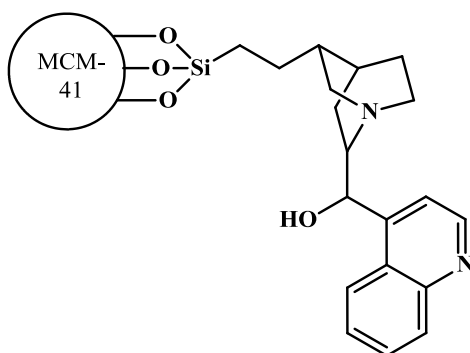
A kutatók az aszimmetrikus indukció elvesztését azzal magyarázták, hogy a katalizátor aktív centruma (a kvaterner óniumsó komponens) túl közel van a hordozó felületéhez, ami sztérikusan gátolja a reakció enantioszelektív lejárását. Ennek elkerülésére a katalizátorokat hosszú szénláncok (ún. spacer-ek) segítségével próbálták rögzíteni a hordozó felületén, eltávolítva az aktív centrumot a hordozó felületétől, és ezzel megszüntetve a sztérikus gátlást, ám ez az erőfeszítés sem hozta meg a kívánt eredményt, így sem volt tapasztalható jelentős enantioszelektivitás [48, 49].

Az alábbi reakciót (13. ábra) Corma és munkatársai vizsgálták, MCM-41 típusú zeolithoz kovalensen kapcsolt cinkona-alkaloidok jelenlétében. Homogén fázisban alkalmazva a rögzítendő cinkonidinszármazékot a termelés 20 óra reakciót követően 98% volt, 65%-os enantiomerfelesleg mellett. A **46** hordozós katalizátor alkalmazása esetén,

oldószer-optimalás után 80%-os termelés mellett 48% enantiomerfelesleggel, 48 órás reakcióidőt követően keletkezett a **45** Michael-addukt [50].



13. ábra: Metil-vinil-ke-ton (**30**) és 2-oxo-ciklopentánkarboxilát (**44**) Michael-addíciója



46

A kísérleti eredmények azt mutatják, hogy a fázistranszfer-katalizátorok hordozóhoz kötése esetén katalitikus hatásuk és aszimmetrikus indukciójuk egyaránt gyengül [48, 49], [50].

Hordozóhoz kötött királis koronaéterek aszimmetrikus Michael-addíciókban történő alkalmazásáról nem számol be a szakirodalom.

2. Kísérletek és értékelésük

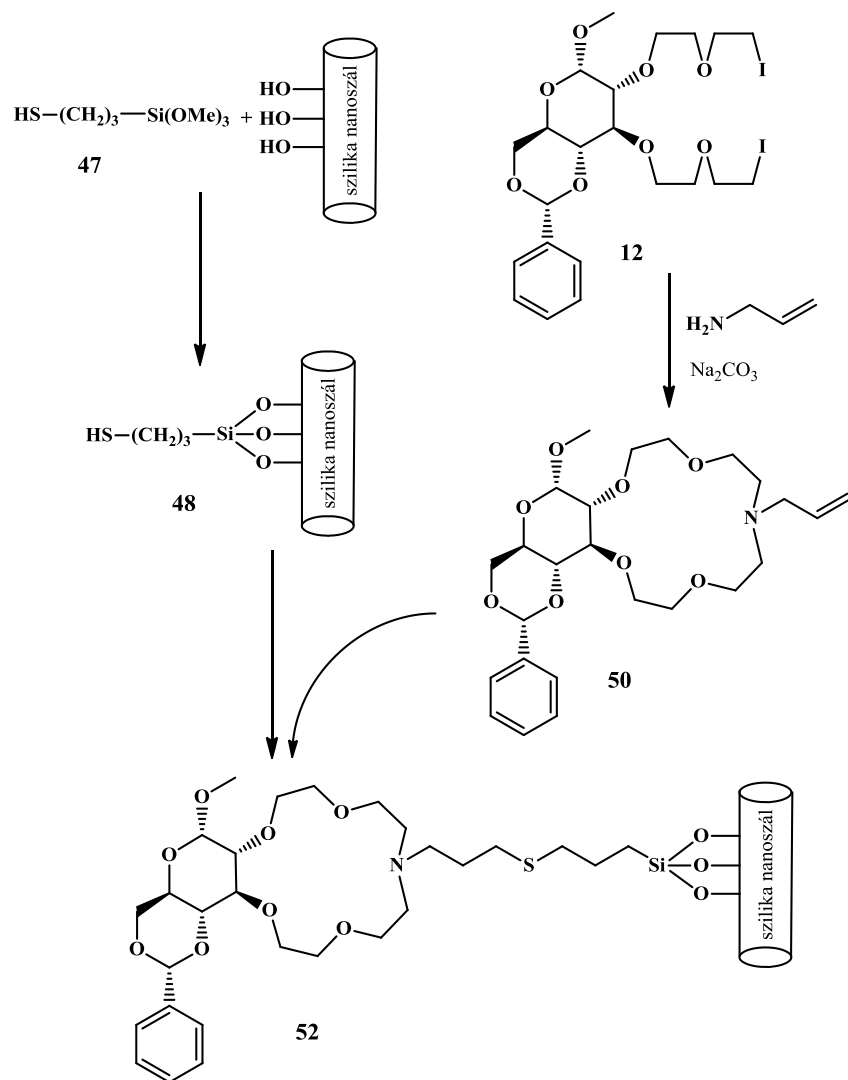
2.1 Célkitűzés

Az irodalmi részben bemutatott, cukoralapú, királis koronaéterek (24, 25, 26) képesek enantioszelektíven katalizálni különböző aszimmetrikus reakciókat (3. ábra, 4. ábra, 5. ábra, és 6. ábra). Ezen koronaéterek szintézise több lépésben valósítható meg, így rendkívül értékes makrociklusok. Különböző aszimmetrikus szerves kémiai átalakításokban széleskörűen csak akkor terjedhetnek el, ha a reakcióelegyből visszanyerhetők. A reakciók lejátszódása után a koronaéterek visszanyerése azonban nem megoldott. Irodalomban eddig nem ismert fázistranszfer katalizátorként alkalmazott cukoralapú koronaéterek szilárd fázison történő rögzítése. Ennek egyik lehetséges módszerét kívántam dolgozatom kísérleti munkájában megvalósítani, vagyis a katalizátorok kovalens kötéssel történő rögzítését.

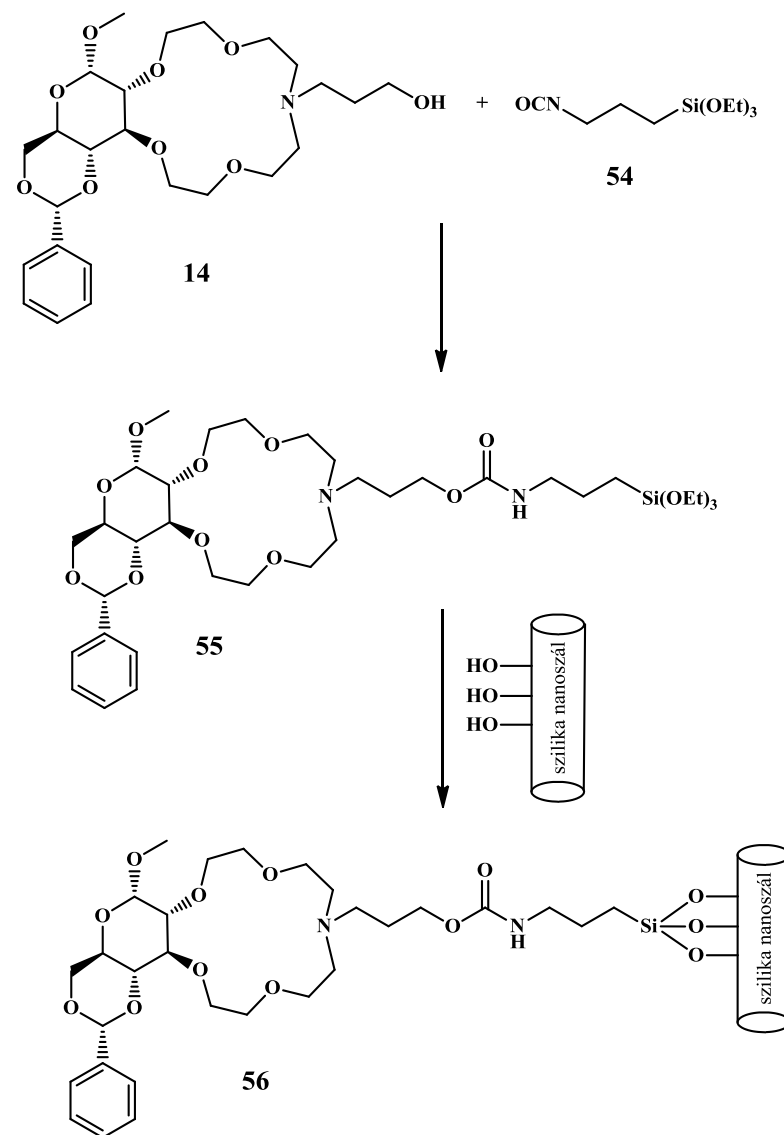
Munkám során először egy inert, nagy fajlagos felületű hordozó létrehozását tűztem ki célul, melynek felületén módosítható funkciós csoportok találhatók. Erre szilika hordozók megfelelőek lehetnek, hiszen kémiailag inerteek, ill. a reakcióelegyben duzzadásra képesek mind szerves, mind pedig vizes közegben. Így két fázisú reakció esetén a reaktánsok a duzzadt szilikagélben egyszerre vannak jelen. A könnyű eltávolítást és a regenerálás nélküli újrafelhasználás problémájának megoldását nanoszálak szerkezetű hordozó előállításában láttam, hiszen a szálak hossza a mikro-, vagy akár a milliméteres tartományt is elérheti, így könnyen visszanyerhetők a reakcióelegyből, átmérőjük viszont a nanométeres tartományba esik. Ebből kifolyólag óriási a fajlagos felületük, ami egyben kedvez a rögzíthető katalizátor mennyiségének, illetve kedvezhet a többfázisú reakciókban történő felhasználásnak is.

A nagy fajlagos felületű szilika hordozón történő rögzítést két különböző módszerrel kívántam megvalósítani. Célul tűztem ki az 50 makrociklus előállítását és a szilika nanoszálak felületmódosítását tiol-funkciót tartalmazó szilánvegyülettel annak érdekében, hogy az 50 koronaéter rögzíthető legyen a szilárd hordozón (14. ábra). A 14 makrociklus esetén a hidroxilcsoport acilezésén keresztül olyan csoport bevitele volt a cél, hogy a koronaéter közvetlenül rögzíthető legyen a szilanol funkciós csoportot tartalmazó szálakon (15. ábra).

A hordozós királis koronavegyületek fázistranszfer-tulajdonságait és enantioszelektivitását a dietil-2-acetamidomalonát (19) és β -nitrosztirol (18) aszimmetrikus Michael-addíciójában (4. ábra) kívántam vizsgálni.



14. ábra: Első szintézisút

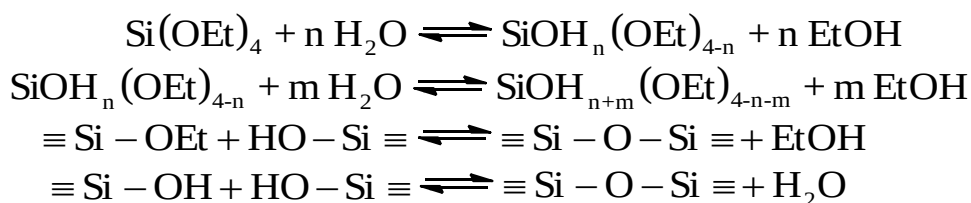


15. ábra: Második szintézisút

2.2 A katalizátorhordozó előállítása

Sung-Seen Choi és munkatársai által publikált módszerből indultam ki, akik elektrosztatikus szálképzéssel az alkalmazott feszültség függvényében 200-600 nm közötti átmérőjű szálakat kaptak [51]. Eszerint az elektrosztatikus szálképzésre alkalmas szol-gél rendszert tetraetil-ortoszilikátból (TEOS) vizes-etanolos közegben sósavkatalízissal lehet előállítani. Az etanolos TEOS oldathoz kevertetés közben cseppenként kell adagolni a vizes sósavoldatot, majd fél óráig 80 °C-on kell tartani a reakcióelegyet.

A szerzők feltételezései szerint a hidrolízist követően polikondenzáció játszódik le, a polimerizáció az alábbi egyensúlyi lépések sorozatával írható le (**16. ábra**):



16. ábra: A hidrolízis és a polikondenzáció feltételezett mechanizmusa

Az első kísérletek során azonban nem tudtam reprodukálni a közleményben leírtakat, s a kísérleti tapasztalatok azt mutatták, hogy a forralási idő, a fűtési sebesség, a sósav oldat adagolási sebessége is nagymértékben befolyásolja a reakcióban keletkező polimer szálképzési hajlamát. Munkám első szakaszában ezért a reakcióparamétereket optimalizálni kellett.

2.3 A katalizátorhordozó előállításának optimalizálása

Optimalizálás során a szol-gél rendszer előállítására szolgáló reakció robusztussá tétele volt a célom, melynek érdekében a következő paramétereket vizsgáltam:

- Sósavoldat adagolásai sebessége
- Fűtési sebesség hatása
- Reakcióidő (forralási idő)/ reakcióelegy viszkozitása

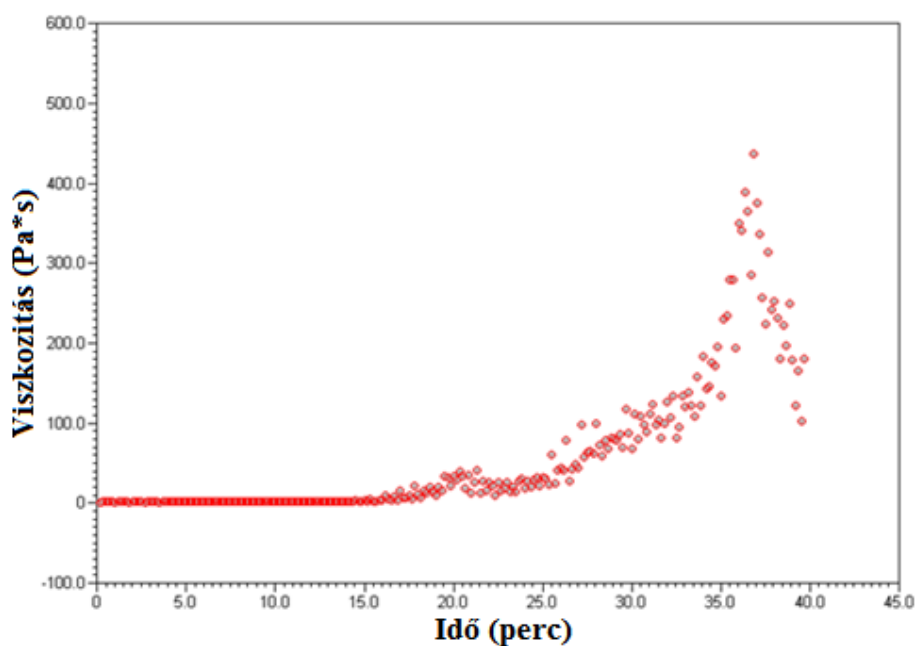
A reakcióelegyben a sósav katalitikus szerepet tölt be. A reakció menetét két esetben vizsgáltam. Az első esetben a sósavat egy részletben adtam a TEOS etanolos oldatához, ekkor a reakcióelegy rövid idő elteltével megszilárdult, gél állapotba került. Második esetben hat

egyenlő részletben, ötpercenként, csepegtetve adtam az oldathoz a savat, ekkor a reakció a Choi közleményében [51] leírtaknak megfelelően játszódott le.

A fűtés hatását szintén két esetben vizsgáltam. Első esetben az olajfürdőt 200 °C-ig fűtöttem fel. Ekkor a reakcióelegy megszilárdult, feltehetően azért, mert a forralási idő lecsökkent, így a polimerizációt nem lehetett megállítani abban a tartományban, ahol a reakcióelegyből szál képezhető. Ezután az olajfürdő hőmérsékletét 110 °C-on tartottam.

A forralás során a reakcióelegy viszkozitása folyamatosan nőtt, ezért megpróbáltam a reakció előrehaladását a viszkozitás változásának mérésével követni és meghatározni egy olyan viszkozitási tartományt, amelynél a szol-gél rendszer alkalmas az elektrosztatikus szálképzésre. A forralás ideje alatt húszpercenként mintákat vettem a reakcióelegyből, és reométerrel mértem a viszkozitásukat szobahőmérsékleten.

Az optimális reakcióidő meghatározásához vett minták felhasználásával készítettem a reométeres méréseket. A minták (0.-11.) viszkozitását a 20°C-on termosztált tálcán mértem, a cylinder állandó forgási sebessége mellett. A mérések azonban nem vezettek eredményre, ugyanis a minták polikondenzációs reakciója a reométer tálcáján is folytatódott (a szobahőmérsékletű temperálás ellenére), és a minta megszilárdult a tálcán, ennek következtében teljesen irreleváns viszkozitási értékeket kaptunk. Ennek következtében egy a sósavadagolás befejezése után vett mintával 80°C-on is végeztem viszkozitási méréseket.



17. ábra: 0. minta reométeres mérési eredményei 80 °C-on

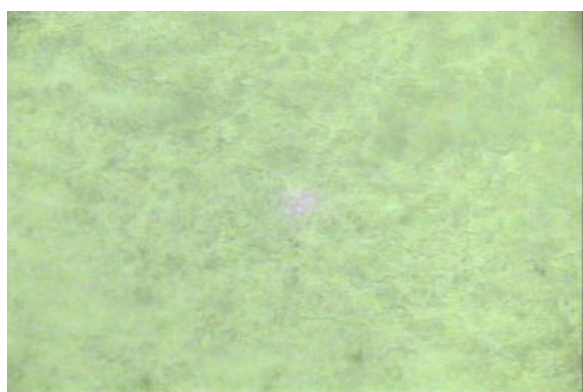
A 0. minta mérésével 80 °C-os tálcahőmérséklet mellett a reakció során végbemenő viszkozitás növekedés jól követhető (**17. ábra**), de a szálképzéshez optimális viszkozitási tartományt ezzel a módszerrel sem lehetett meghatározni, mivel a reométer tálcáján a minta egy vékony folyadékfilmet alkot, emiatt a tálcán teljesen más a hűtadási felület, mint a lombikban lejátszódó reakció esetén. Ez abból is látszik, hogy a polikondenzáció 38 perc alatt teljesen lejátszódik, amely során a viszkozitás monoton nő. A 38. perc után ugyanazt tapasztaltam, mint az előző minták esetében: a minta megszilárdult, és szilárd minta sima felszínén forgó cylinder mozgatásához kevesebb erő kellett, ami abban nyilvánult meg, hogy a készülék kisebb viszkozitást mért.

Ezt követően az optimális reakcióidő meghatározását végeztem el a következő módon. Elkészítettem a TEOS:etanol elegyet, majd hozzácepegtettem a sósav oldatot. A sósav hozzáadása után melegíteni kezdtem a reakcióelegyet, a forrponthoz elérését követően, 20 percenként mintát vettem és elektrosztatikus szálképzési vizsgálatot végeztem melynek eredményeit a **2. táblázat**ban foglaltam össze.

2. táblázat: A szálképzési kísérletek eredményei

Minta sorszáma	Forralási idő (perc)	Szálképzési kísérlet eredménye	Alkalmazott feszültség (kV)	Porlasztó-kollektor távolság (cm)
0.	0	porlasztás	5-50	5-20
1.	20	porlasztás	5-50	5-20
2.	40	porlasztás	5-50	5-20
3.	60	porlasztás	5-50	5-20
4.	80	porlasztás	5-50	5-20
5.	100	porlasztás	5-50	5-20
6.	120	porlasztás	5-50	5-20
7.	140	porlasztás	5-50	5-20
8.	160	porlasztás/szálképzés	5-50	5-20
9.	180	porlasztás/szálképzés	20	15
10.	200	szálképzés	20	15
11.	220	szálképzés (vastag szálak)	20	15

A szálképzési kísérletben kapott mintákat optikai-mikroszkóppal és pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam. A vizsgálatok során megállapítottam, hogy 160 perces forralást követően a porlasztott szemcsék mellett vékony szálak jelentek meg, vagyis a reakció előrehaladtával a reakcióban képződő polimer molekulatömege nő, amely kedvez a szálképzésnek. A kilencedik minta szálképzés vizsgálatából megállapítható, hogy a szálak termék mennyisége nőtt a szférikus tulajdonságú részecskék rovására. A 200 perces forralás után vett minta szálképzési kísérletének eredményét vizsgáló mikroszkópos kép pedig már szinte teljesen szálak szerkezetet mutatott. A tizenegyedik mintavételt követően a reakcióelegy viszkozitása nagymértékben megnőtt, de még lehetséges a mintából szálakat képezni, bár átmérőjük már 1 mikron feletti volt (**19. ábra**) és a minta a szálképzés közben begélesedett. Elmondható tehát, hogy az optimális forralási idő az a 10. minta vételig eltelt idő, vagyis 180 perc. Pásztázó elektronmikroszkóppal csak az utolsó négy mintát (8.-11.) vizsgáltam (**19. ábra**).

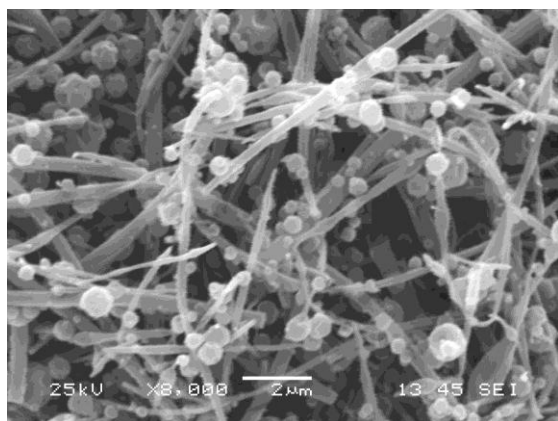


0. minta, 50x-es nagyítás



7. minta, 100x-os nagyítás

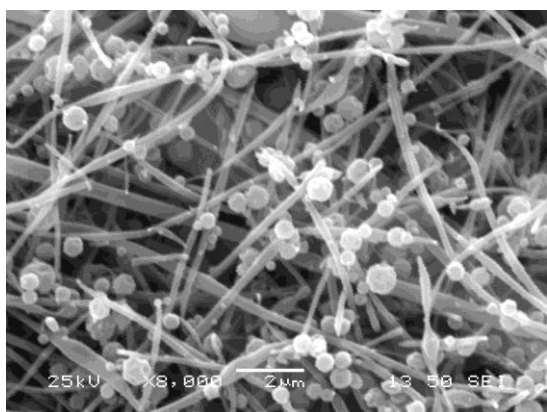
18. ábra: 0. és 7. minták optikai mikroszkópos képei



8. minta



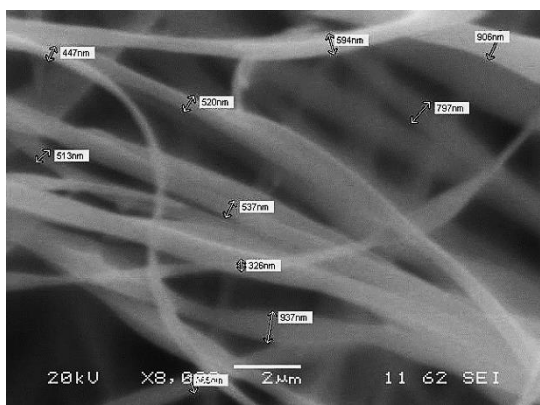
8. minta



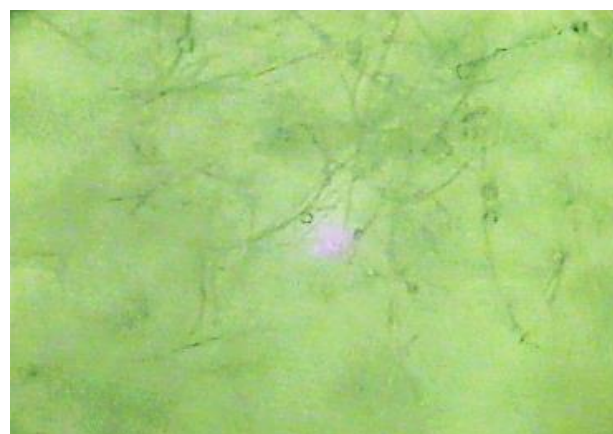
9. minta



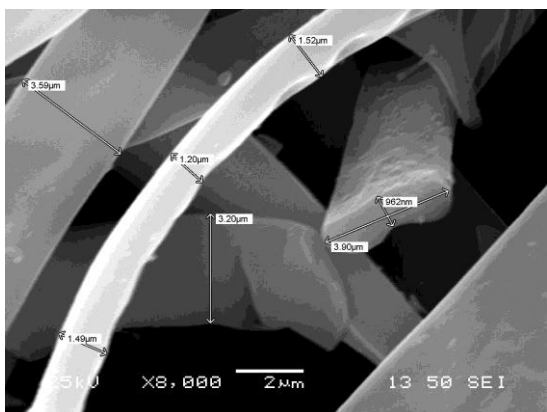
9. minta



10. minta



10. minta



11. minta



11. minta

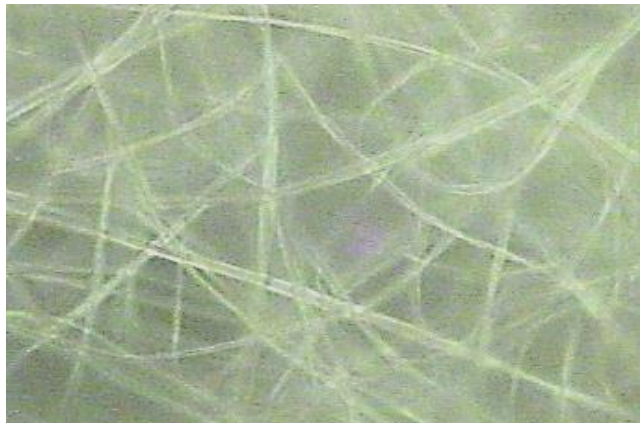
19. ábra: 8.-11. mintákról készült pásztázó elektronmikroszkópos és optikai mikroszkópos felvételek

2.4 Szilika nanoszálak vizsgálata

Az optikai-mikroszkópos felvételekből (20. ábra) jól látszik, hogy az elektrosztatikus szálképzéssel előállított anyag szálak szerkezetű.



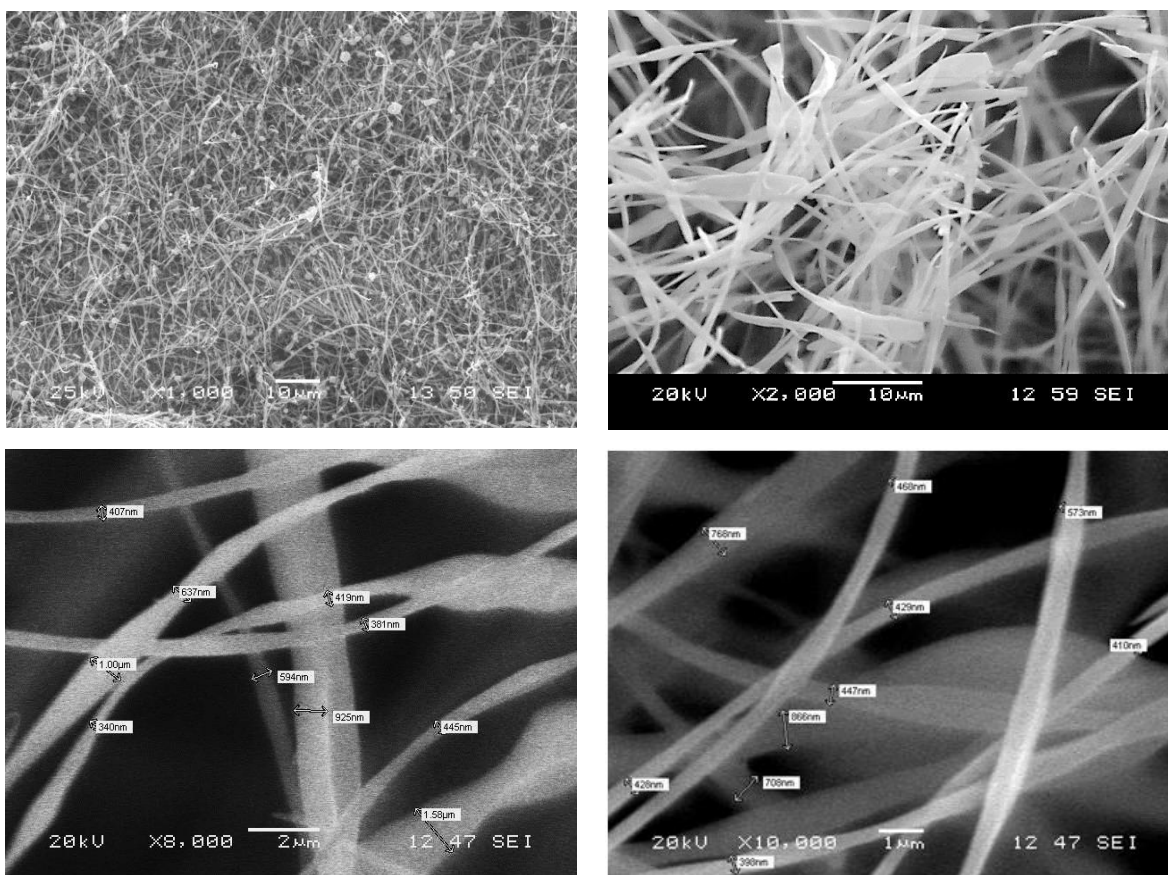
50x-es nagyítás



100x-os nagyítás

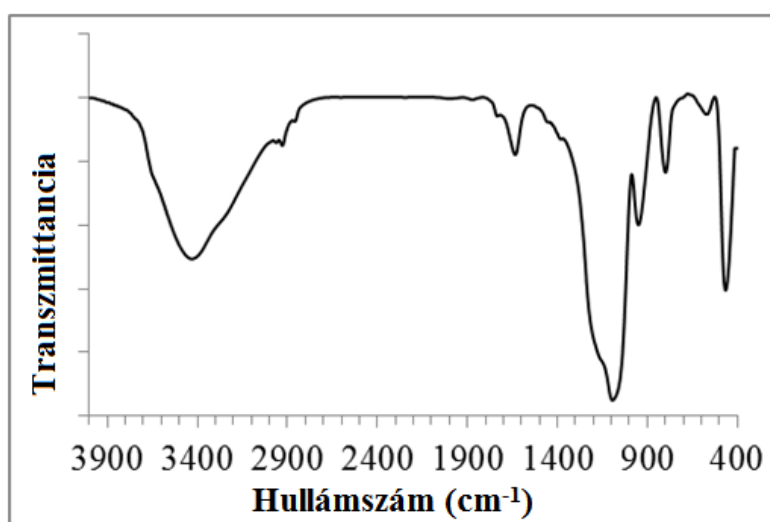
20. ábra: Szilika nanoszálakról készült optikai mikroszkópos felvételek

A pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételek szintén jól mutatják a minták szálak szerkezetét, továbbá, hogy a szálak átmérőjének szórása mérsékelt (21. ábra). Munkám során kétszáz szál átmérőjét megmértem, és a kapott adatokból meghatároztam, a szálak átlagos átmérőjét és annak szórását, ami 718 ± 376 nm adódott.



21. ábra: Szilika nanoszálakról különböző nagyításokban készült pásztázó elektronmikroszkópos felvételek

A szálak kémiai összetételét FTIR vizsgálattal állapítottam meg.



22. ábra: Szilika nanoszálak infravörös spektruma

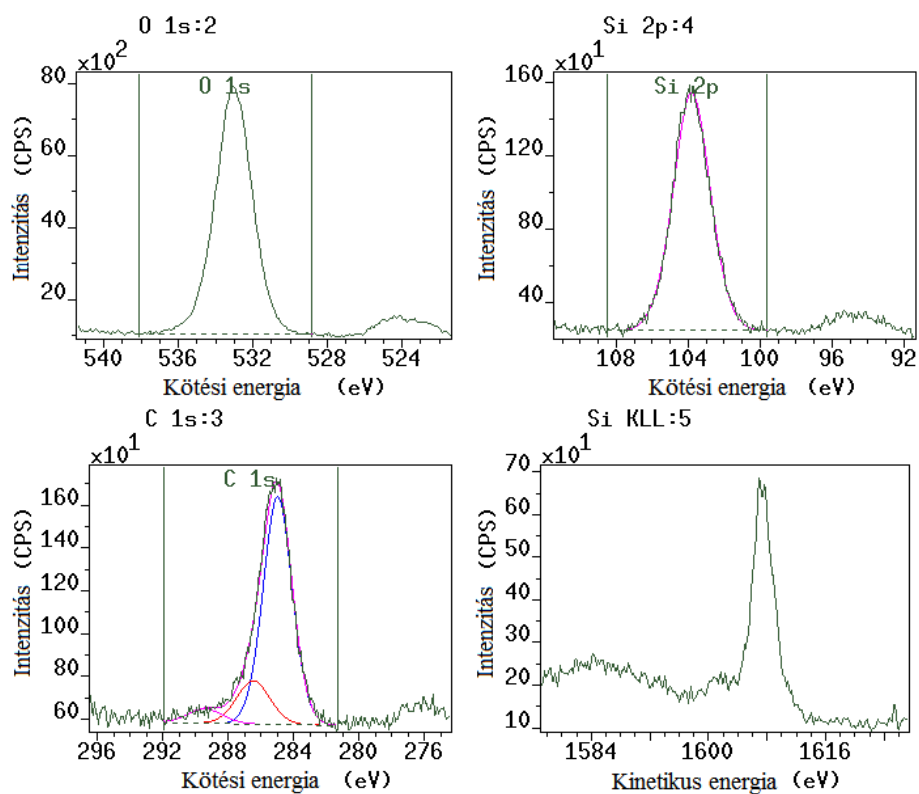
Az infravörös spektrumot (22. ábra) a *Ma* és munkatársai közleményében [52] jellemzett szilika nanoszál IR spektrumával hasonlítottam össze a 3. táblázatban, melyből

látható, hogy a szilika nanoszálakra jellemző rezgések közül mind megtalálható az általam készített minta IR spektrumában is.

3. táblázat: Szilika nanoszálak infravörös spektrumának összehasonlítása referenciaspektrummal

funkciós csoport rezgések	referencia spektrum, cm^{-1} [52]	saját spektrum, cm^{-1}
Si-O-Si rezgések	462	456
	808	792
Si-O rezgések	964	955
	1088	1065
-OH rezgések	1634	1635
	3452	3368

A minta vizsgálatát röntgen-fotoelektron spektroszkópiával is elvégeztem, annak érdekében, hogy a szálak felületmódosítását követően referenciaként szolgáljon a kiindulási szilika nanoszál felületi összetétele.



23. ábra: Szilika nanoszálak XPS-spektrum részletei

A minták XPS analíziséből (23. ábra) kapott elemi összetétel a 4. táblázatban látható. A Si 2p csúcs kötési energiája BE=103,8 eV. Ez megfelel a SiO₄ klaszternek a szilika szálban.

4. táblázat: Szilika nanoszálak felületének elemi összetétele a szálak XPS-spektruma alapján

elem	atom%
O	54
C	24
Si	22

A szén nagy mennyiségben van jelen a szálak felületén, aminek két oka lehet. Egyrészt a mérés során az ultra nagy vákuum ellenére maradnak a minta légterében alkánok és széndioxid, ezért az XPS-spektrumban a szén jele mindig megjelenik. Másrészt a szálak szintézise során tetraetoxi-ortoszilikátból (TEOS) indultam ki, és a szálak felületén a szilanol-csoportok mellett maradhattak el nem hidrolizált etoxi-csoportok is.

A szén különböző kémiai környezetéből kapott jelek felbonthatók, és külön vizsgálhatók. Az 5. táblázat a 23. ábra bal alsó részén látható szénspektrum felbontásából kapott eredményeket tartalmazza. A C1s1 csúcs a C-C és a C-H kötésekre jellemző, ezek valószínűleg az alkánok és az etoxi-csoportok metil- és metilén-csoportjainak jelei. A C1s2 csúcs a C-O kötésekre jellemző, itt jelennek meg az etoxi-csoport C-O kötése. A C1s3 csúcs a karbonsavakra (-COOH) és az észterekre (-COOR) jellemző, amik valószínűleg a kiindulási anyag, a tetraetoxi-ortoszilikát (TEOS) szennyezői, vagy egyéb szennyezők.

5. táblázat: Szilika nanoszálak szénre jellemző bontási spektrumából kapott eredmények

csúcs	kötési energia (eV)	atom%
C1s1	285	18,20
C1s2	286,5	2,67
C1s3	289,5	1,37

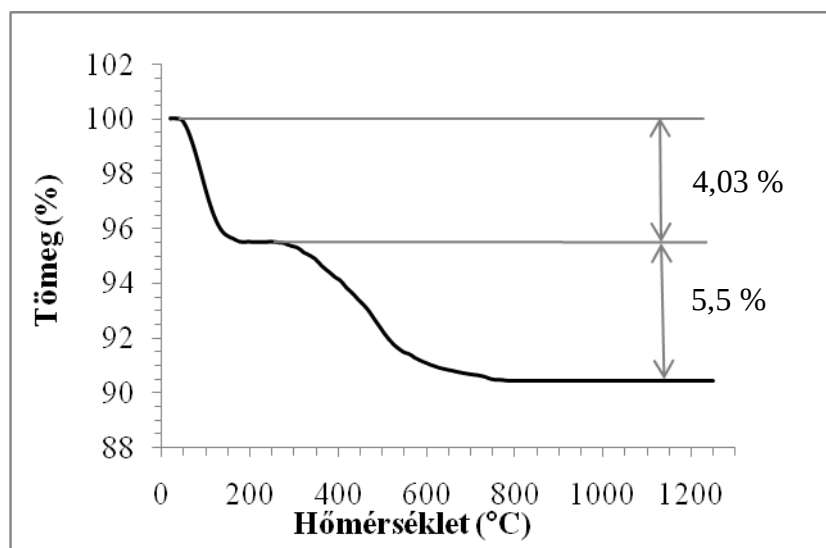
A bontási spektrumából kapott értékek alapján kiszámítható, hogy a spektrumban megjelenő szén hány százaléka származik az etoxi-csoportokból, és ez alapján az is megállapítható, hogy a nanoszálak felületén milyen arányban találhatók etoxi-, és szilanol-csoportok. A C1s2 és a C1s3 csúcsokból számított atomszázalékos értékeket a csúcsra

jellemző csoport oxigéntartalmával súlyozva ($1 * 2,67 \text{ at\%} + 2 * 1,37 \text{ at\%} = 5,41 \text{ at\%}$) megkapjuk, hogy az oxigének mekkora része nem a szilanol-csoportokban van. Tehát ha az összes oxigéntartalomból kivonjuk ezt az értéket, az megadja, hogy mennyi oxigén van a szilanol-csoportokban ($54 \text{ at\%} - 5,4 \text{ at\%} = 48,6 \text{ at\%}$). Ha ezt elosztjuk a szilícium atomszázalékával ($48,6 \text{ at\%} / 22 \text{ at\%} = 2,2$), akkor megkapjuk, hogy egy szilíciumatomhoz átlagban mennyi oxigénatom kötődik. Az értékből arra következtethetünk, hogy a felületen egy szilíciumatomon általában két, ritkábban három szilanol-csoport helyezkedik el.

Ez a számolás azonban erősen közelítő jellegű, mivel az XPS mérés során a mintában a felszíntől a belső részek felé haladva adott mélységig a jelintenzitás exponenciálisan csökken, vagyis előfordulhat az, hogy közvetlenül a felületen található atomok kisebb mennyisége nagyobb intenzitású jelet ad, mint a belsőbb részekben nagyobb mennyiségben jelenlévő atomok.

Így termogravimetriás vizsgálatot végeztem annak érdekében, hogy meghatározzuk a szilanol csoportok mennyiségét. A szilanol csoportok mennyiségének meghatározását *Satu* és munkatársai munkája alapján végeztem [53].

A termogravimetriás mérésből kapott diagramot mutatja a **24. ábra**. A diagramon jól láthatóan két lépcső különül el, melyek nem lapolnak át.



24. ábra: Szilika nanoszálakról készült TGA-diagram

Az első lépcső (200 °C-ig) során a nanoszálak felületén adszorbeált víz párolog el. A második lépcső (200 °C fölött) a szilanolcsoportokból kilépő vízmolekulák távozását jelzi,

mely során két szilanolcsoport egy molekula víz kilépésével sziloxán-csoporttá alakul át. A második lépcsőnél tapasztalt tömegvesztéséből kiszámítható a szálak felületén lévő szilanol-csoportok mennyisége az **1. egyenlet** alapján [53],

$$n_{OH}(SiO_2) = 2 * n_{H_2O} = \frac{2(TV(T_0) - TV(T_{végső}))}{100 * M_{H_2O}}$$

1. egyenlet

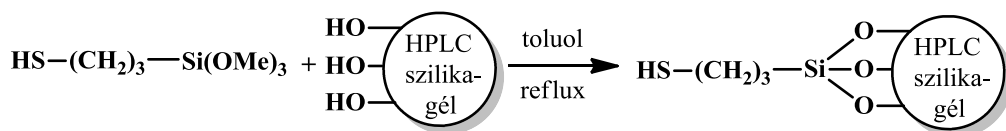
ahol TV a tömegvesztést jelöli %-ban megadva, T_0 (°C) jelzi az összes adszorbeált víz felszabadulásának végét, és $T_{végső}$ (°C) a végső hőmérséklet (1250°C). Az egyenletből is látható, hogy egy vízmolekula távozása két szilanol-csoport jelenlétét jelzi. A termogravimetriás görbéről leolvasott értékeket behelyettesítve az **1. egyenletbe**:

$$\begin{aligned} n_{OH}(SiO_2) &= \frac{2 * (-4,03\% - (-9,53\%))}{100 * 18 \frac{g}{mol}} = 6,1 * 10^{-3} \frac{mol}{g} = 6,1 \frac{mmol}{g} \\ &= 6,1 \frac{mmol \text{ szilanolcsoport}}{g \text{ szilika nanoszál}}, \end{aligned}$$

vagyis pl. a 19,8 mg tömegű minta felületén $\frac{19,8 \text{ mg}}{1000 \text{ mg/g}} * 6,1 \frac{mmol}{g} = 0,121 \text{ mmol}$ szilanol-csoport található.

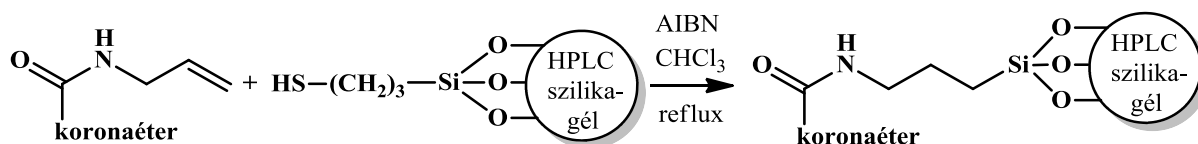
2.5 Tiolfunkciós szilika nanoszálak (48) előállítása

Huszthy és munkatársai királis HPLC-töltet szintéziséhez HPLC minőségű szilikagél felületét módosították [54]. A szilikagél felületén lévő hidroxilcsoportokat γ -merkaptopropil-trimetoxiszilánnal (**47**) módosították, így létrehozva az –SH funkciót a felületen (**25. ábra**). A tiolcsoportokat ezután gyökös reakcióban (AIBN gyökkeltővel) reagáltatták terminális kettőskötést tartalmazó királis monoaza-18-korona-6 típusú szintetikus koronaéterrel (**26. ábra**).



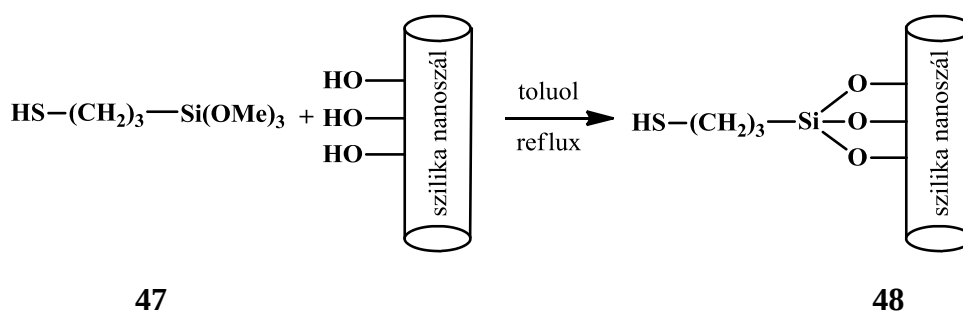
47

25. ábra: Szilikagél felületmódosítása γ -merkaptopropil-trimetoxiszilánnal (28)



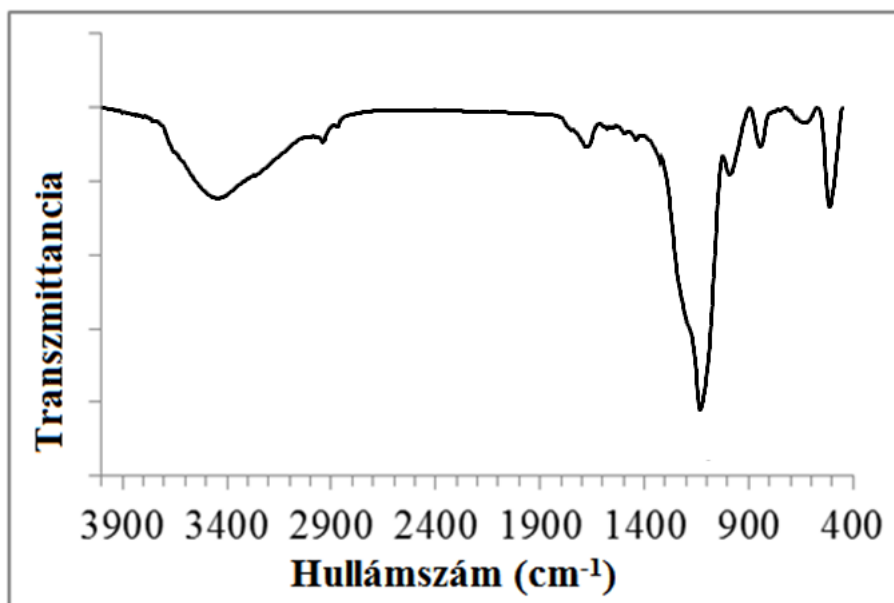
26. ábra: Felületmódosított szilikagél reakciója allil-funkciót tartalmazó koronaéterrel

Huszthy és munkatársai közleménye alapján [54] végeztem a következő kísérletet. A szilika nanoszálakhoz absz. toluolt adtam, majd mágneses keverővel kevertettem a rendszert. A kapott géles anyaghoz γ -merkaptopropil-trimetoxiszilánt adtam (47) (27. ábra), majd a reakcióelegyet olajfürdőn refluxáltattam 24 órán keresztül, argonatmoszféra alatt. A reagensek hidrolízisének elkerülésére vízmentes környezetben végeztem a reakciót, ill. a reakció előtt a nanoszálakat egy napig 180 °C-os szárítószekrényben hevítettem, hogy a fizikailag adszorbeált víz ne kerülhessen a reakcióelegybe.



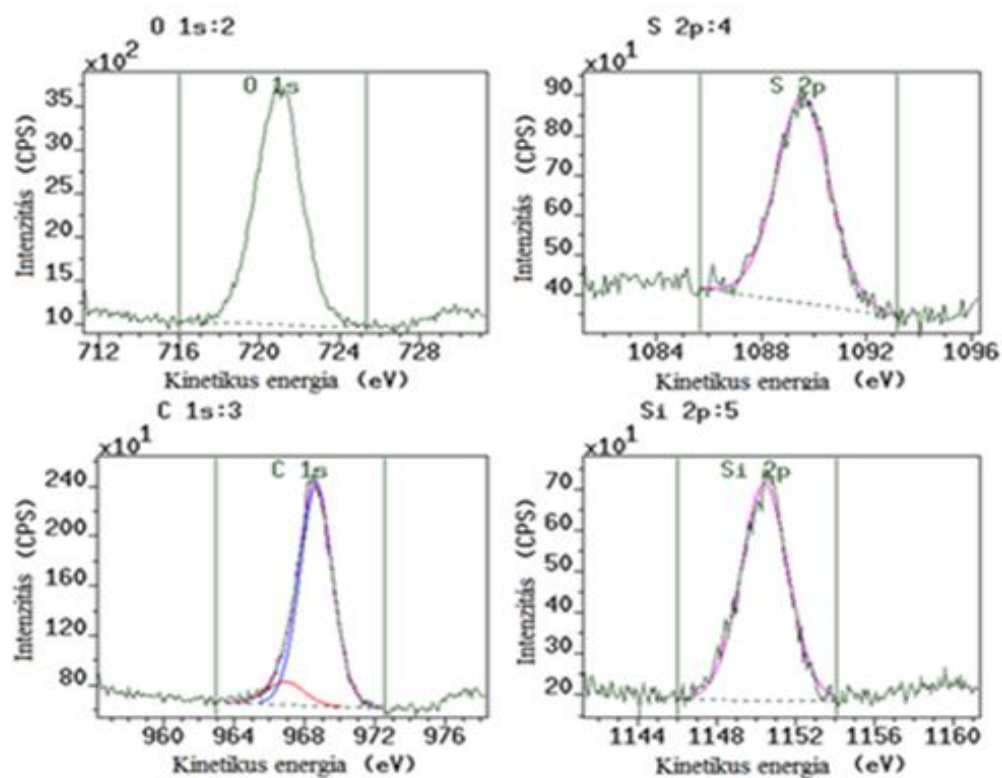
27. ábra: Szilika nanoszálak módosítása γ -merkaptopropil-trimetoxiszilánnal (47)

A felületmódosított nanoszövet (48) jellemzése infravörös spektroszkópiával (IR), ill. röntgen-fotoelektron spektroszkópiával (XPS) történt.



28. ábra: Felületmódosított nanoszálak IR spektruma

Az IR spektrumon (**28. ábra**) nem jelenik meg a tiol-csoportra jellemző csúcs, ami 2520 cm^{-1} körül volt várható. Ennek oka valószínűleg az, hogy a szálon lévő szilanol-csoportoknak csak egy kis hányadát módosítottuk a merkaptovegyülettel, és az IR mérés kimutatási határa nem elég alacsony ahhoz, hogy ezt a kis mennyiséget kimutassa. Ehhez hozzájárul még az is, hogy bár a tiol-csoport általában jól látható az infravörös spektrumokon, de intenzitása kicsi.

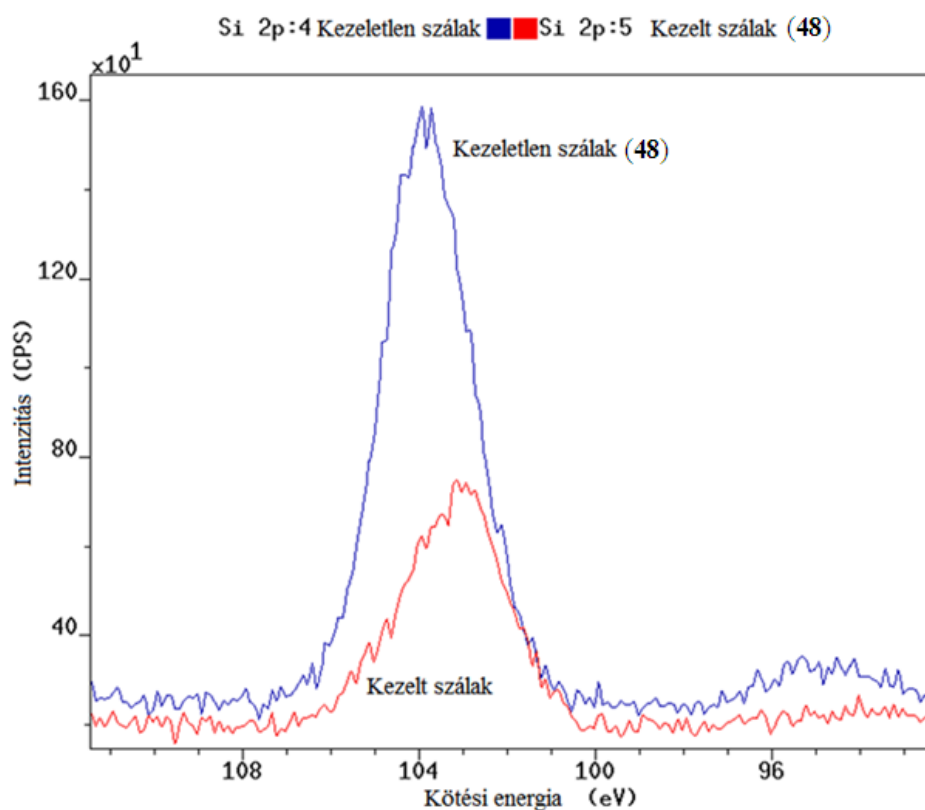


29. ábra: Felületmódosított nanoszál XPS spektruma

Mivel a felületmódosítás detektálására nem alkalmas az infravörös spektroszkópia, ezért egy érzékenyebb, felületanalitikai módszerrel vizsgáltam a mintákat. A tiol-funkciós nanoszálak XPS analíziséből (29. ábra) kapott elemi összetétel a 6. táblázatban látható

6. táblázat: Felületmódosított nanoszál elemi összetétele a szálak XPS-spektruma alapján

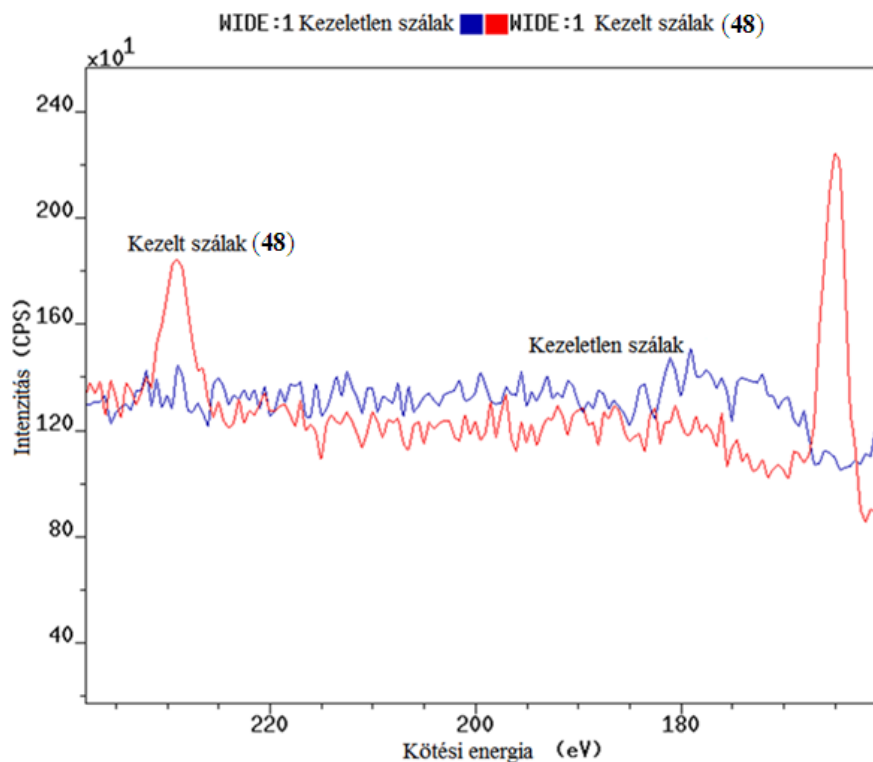
elem	atom%
O	33
C	47
Si	14
S	6



30. ábra: Kezeletlen és kezelt nanoszálak minták szilíciumra jellemző tartományának összehasonlító XPS spektruma

A **30. ábrán** a γ -merkaptopropil-trimetoxiszilánnal (**47**) kezelt szilika nanoszálak spektrumát hasonlítom össze a kezeletlen szálakéval. A spektrumból kiderül, hogy a kezeletlen mintához képest a Si 2p csúcsnak csökken az intenzitása (valószínűleg a kezelőszer árnyékoló-hatása miatt). Csökken a kezelés hatására a Si 2p csúcs kötési energiája is ($BE=103,2$ eV) a kezeletlen minta hasonló csúcsának kötési energiájához képest. Ez összhangban van azzal, hogy a SiO_4 klaszter mellett megjelenhet a C- SiO_3 klaszter is, ami a szililezőszerben lévő Si-atomnak felel meg.

Az S 2p csúcs kötési energiája $BE=164,0$ eV, amely redukált típusú S-atomnak felel meg, pl. szulfid, tioalkohol, tioéter ami azt bizonyítja, hogy a felületkezelő szer a reakció körülményei közt nem szenvedett oxidációt.

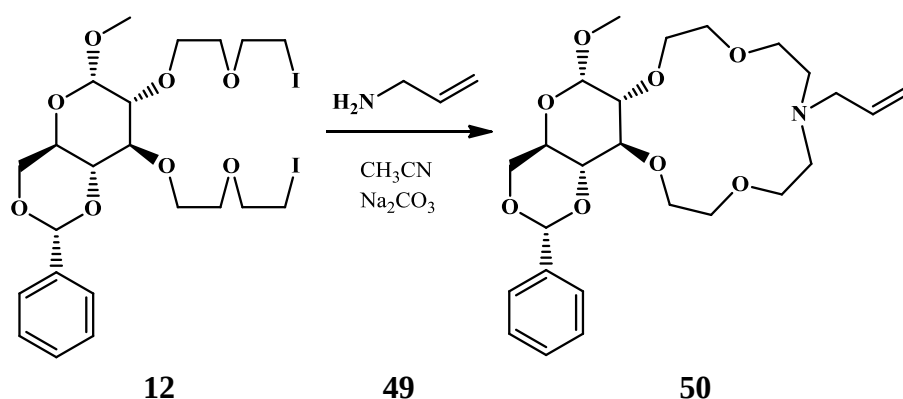


31. ábra: Kezeletlen és kezelt nanoszálak minták összehasonlító XPS-spektrumának kénatomra jellemző régiói

A **31. ábra** az áttekintő spektrum egy kinagyított részletét mutatja, amelyen a kezeletlen és a merkaptovegyülettel kezelt minta kénatomra jellemző régiói vannak összehasonlítva. Látható, hogy a kezeletlen mintán nincs a kénnek megfelelő csúcs, ugyanakkor a kezelt minta spektrumában megjelenik az S 2s és S 2p csúcs. Következésképpen a reakció sikeres volt és a szilanol csoportokat a merkaptovegyülettel sikeresen módosítottuk.

2.6 Metil-4,6-O-benzilidén-2,3-dideoxi- α -D-glükopiranozido-[2,3h]-N-allil-1,4,7,10-tetraoxa-13-azaciklopentadekán (50) előállítása

Az **50** monoaza-15-korona-5 típusú koronaéter szintézisét *Bakó* és munkatársai közleménye alapján végeztem [16]. A gyűrűzárási reakció (N,N-alkilezés) során **12** biszjódvegyületet reagáltattam frissen vákuumdesztillált allilaminnal (**49**). A reakció során a Na_2CO_3 savmegkötőként funkcionál, megköti a keletkező hidrogén-jodidot. A nátriumionok templáthatása ezen kívül elősegíti a gyűrűzárási reakció lejátékozódását (**32. ábra**).

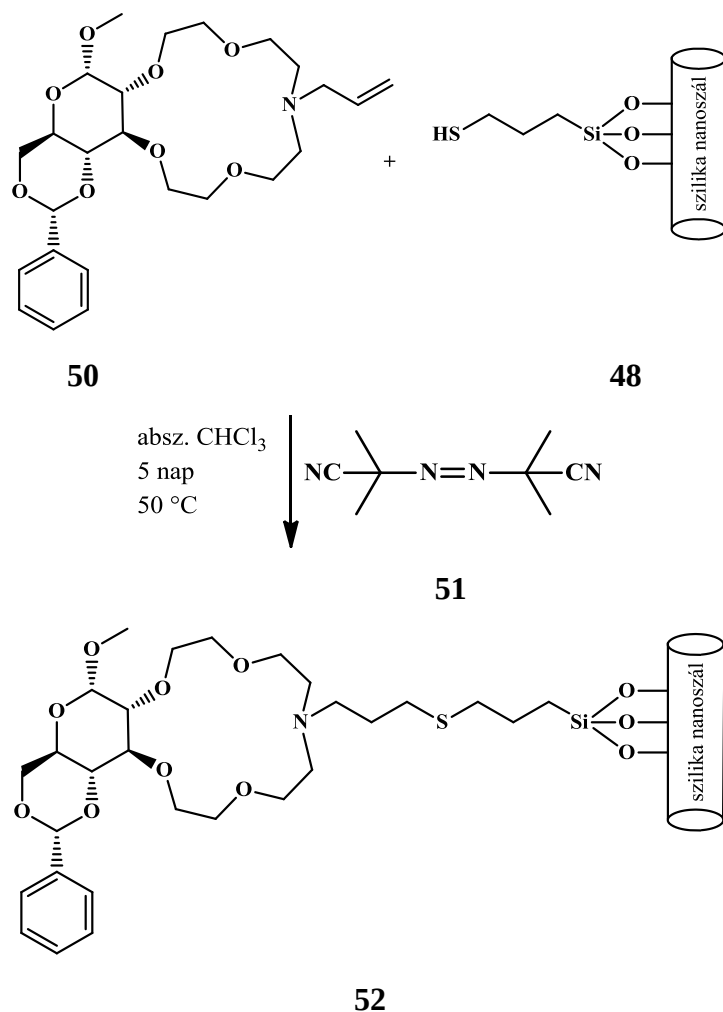


32. ábra: Biszjódegyület (**12**) gyűrűzárási reakciója allilammal (**49**)

Oszlopkromatográfiás tisztítás után **50** koronaétert 73 %-os termeléssel kaptam. Azonosítása mágneses magrezonancia spektroszkópiával (^1H -NMR), tömegspektroszkópiával (MS), jellemzése fajlagos forgatásméréssel és olvadáspontméréssel történt. Az ^1H -NMR spektrumon 2,18 ppm-nél 3H multipliett csúcs jelent meg, ez a kettőskötés pillératomjain lévő H-ek jele, ami bizonyítja a reakció lezajlását.

2.7 Tioéter-funkciót tartalmazó hordozós katalizátor (**52**) előállítása

Huszthy és munkatársai munkája alapján végeztem a következő reakciót [54]. A merkaptó-funkciós szilika nanoszálakat (**48**) az allil-funkciós koronavegyülettel reagáltattam gyökös reakcióban (**33. ábra**). Az iniciátor szerepét az AIBN (azo-bisz-(izobutironitril)) (**51**) töltötte be. A reakció során az oldatban a koronaéter koncentrációja csökken. Ezt kihasználva a reakció követésére vékonyréteg-kromatográfiás módszert alkalmaztam.



33. ábra: 50 koronaéter reakciója tiolfunkciót tartalmazó szilika nanoszálakkal (48)

A termék jellemzése röntgen-fotoelektron spektroszkópiával (XPS) történt, mivel a tiol-funkciós szálak vizsgálatánál már kiderült, hogy a módszer jól alkalmazható a szálak felületén történt módosítások kimutatására.

Az 52 hordozós koronaéter XPS spektrumából számított atom%-os összetételből (7. táblázat) látható, hogy a koronaéterben lévő nitrogénatomot nem sikerült detektálni. A kiindulási anyagként használt 48 merkaptoszilánnal módosított minta elemi összetételével (6. táblázat) összehasonlítva elmondható, hogy az elemek aránya alig változott, a kis változást pedig okozhatta a tiolcsoportok inhomogén eloszlása a szálak felületén.

7. táblázat: 52 minta elemi összetétele az XPS-spektrum alapján

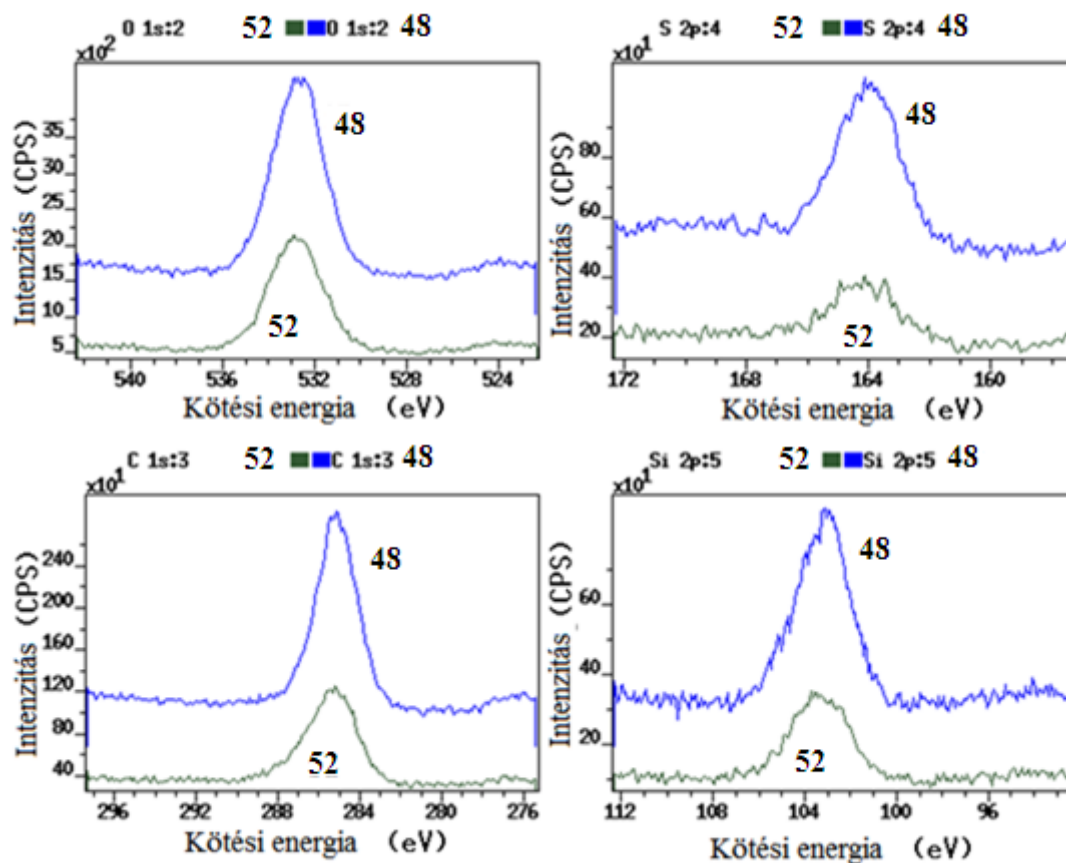
elem	atom%
O	35
C	49
S	4
Si	12

6. táblázat: 48 minta elemi összetétele az XPS-spektrum alapján

elem	atom%
O	33
C	47
S	6
Si	14

A következő spektrumokon (**34. ábra**) a két minta oxigénre, kénre, szénre, és szilíciumra jellemző kötési energiáit hasonlítom össze. Az ábra azt mutatja, hogy mind a csúcspozíciók, mind a csúcsalakok változatlanok, eltérés csak a csúcsok abszolút intenzitásában van, de ez nem releváns, mivel a mérés során spektrumakkumulációs technikával történt.

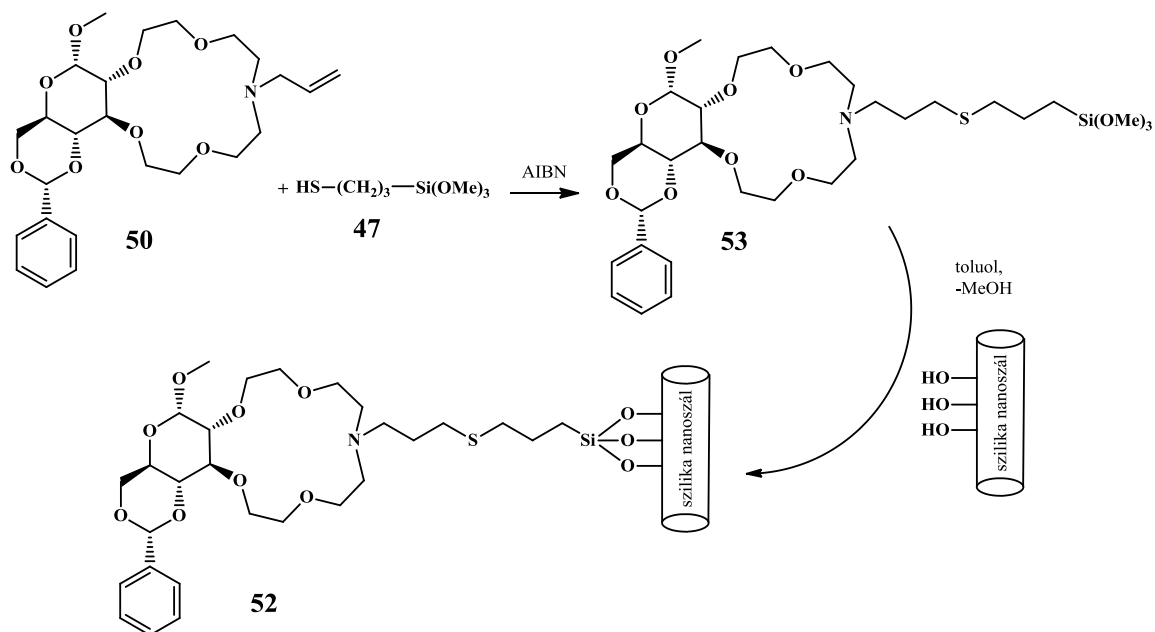
Az elemösszetételből és az intenzitás-kötési energia spektrumokból megállapítható tehát, hogy a kívánt reakció (**33. ábra**) nem ment végbe, vagyis nem sikerült az **50** allil-oldalkaros koronaéter rögzítése a tiolesoportokkal módosított hordozón (**48**). Ezt támasztja alá az a tény is, hogy az **52** mintában a szénatom kötési energiájának intenzitás növekedését kellett volna tapasztalni, viszont ez az érték alig változott. Továbbá a szén-szilícium aránynak is jelentősen meg kellett volna változni, azonban az arányuk $47/14 = 3,35$ -ről változott $49/12 = 4,08$ -ra, ami XPS mérések esetén nem számít szignifikáns változásnak.



34. ábra: 48 és 52 minták összehasonlító XPS-spektruma

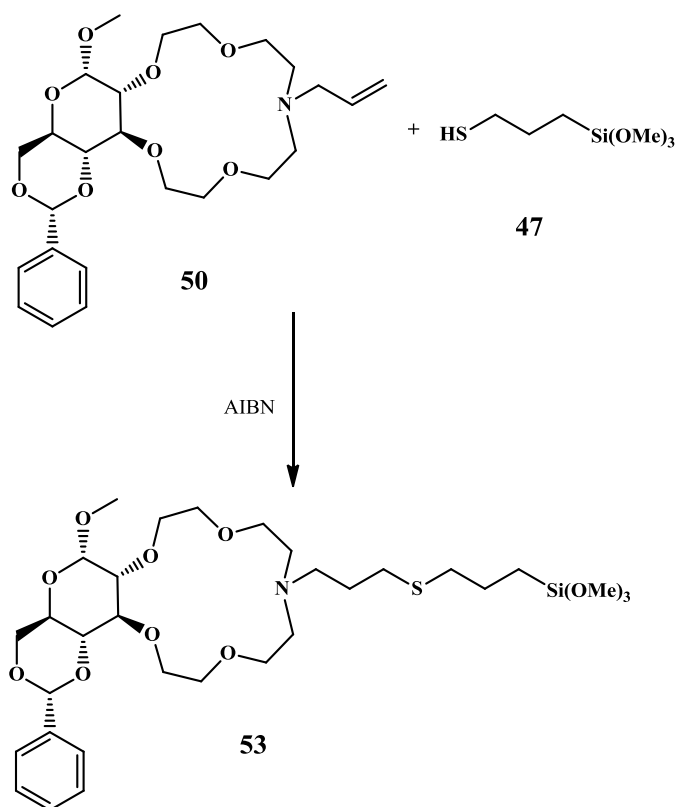
2.8 Metil-4,6-O-benzilidén-2,3-dideoxi- α -D-glükopiranozido-[2,3h]-N-allil-1,4,7,10-tetraoxa-13-azaciklopentadekán (50) módosítása

A sikertelen kapcsolási reakció után új reakcióúton kívántam megvalósítani 52 hordozós koronaéter szintézisét. Az 50 allil-csoportot tartalmazó koronaéter és γ -merkaptopropil-trimetoxiszilán (47) reakciójával egy olyan szilikát-funkciót tartalmazó makrociklus (53) kialakítása volt a célom, amely közvetlenül rögzíthető a szilika nanoszálak felületén (35. ábra).



35. ábra: Alternatív szintézisút **52** hordozós koronaéter szintézisére

A szintézisút első lépése **50** allil-funkciós koronaéter és a γ -merkaptopropil-trimetoxiszilán (**47**) gyökös reakciója volt AIBN (azo-bisz-(izobutironitril)) (**51**) iniciátor jelenlétében (**36. ábra**). Nagy feleslegben alkalmaztam a merkaptó-vegyületet, így az az oldószer funkcióját is betöltötte.



36. ábra: Allil-funkciós koronaéter (**50**) és merkaptopropil-trimetoxiszilán (**47**) reakciója

A preparatív vékonyréteg-kromatográfiás módszerrel izolált terméket ^1H -NMR spektroszkópiával vizsgáltam, melyből azonban az volt megállapítható, hogy a reakció (36. ábra) nem játszódott le, ugyanis a spektrumon nem volt látható a Si-atom melletti metilén-csoport hidrogénjeinek jele, melynek várhatóan a 0,4-1 ppm tartományban kellett volna triplett csúcsot adnia, illetve a szilikát-funkció három metoxi-csoportjának hidrogénjelei sem látszottak 3,5 ppm körül.

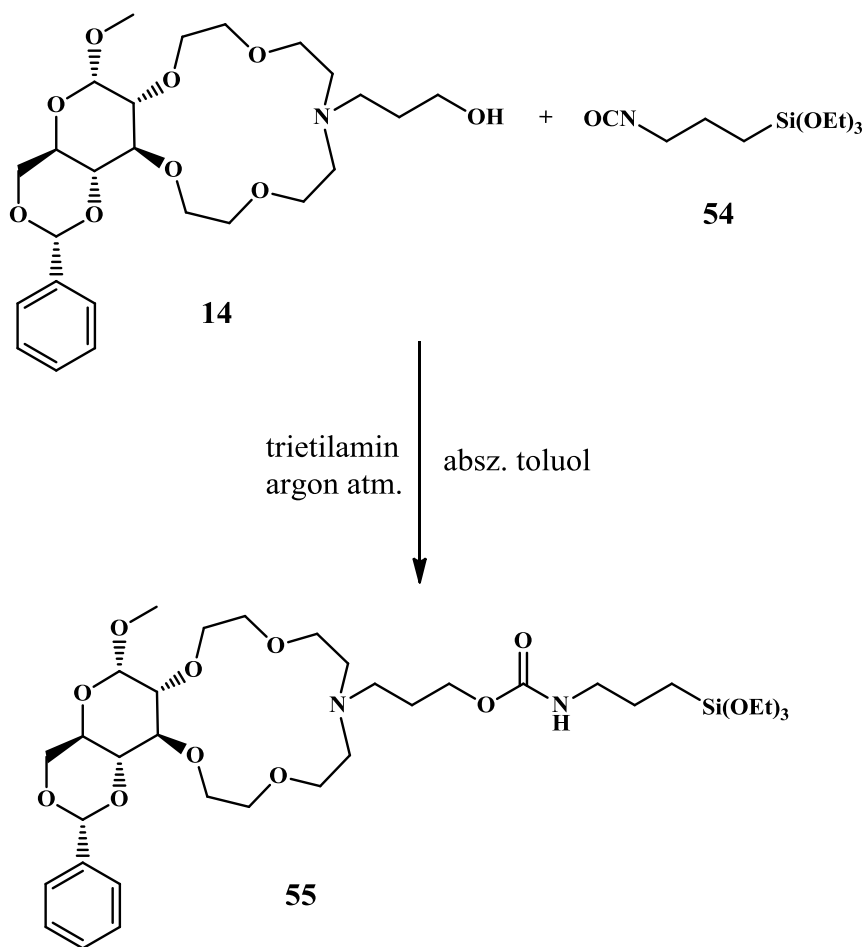
A sikertelen kísérletet annak tudtam be, hogy a reakcióelegyben túl nagy feleslegben volt jelen a **47** merkaptovegyület, ezért a kísérletet (36. ábra) megismételtem, ám ezúttal absz. kloroformot használva oldószernek.

Preparatív vékonyréteg-kromatográfiás módszerrel izoláltam a terméket, melyet ^1H -NMR spektroszkópiával vizsgáltam, azonban a spektrumon itt sem volt látható a Si-atom melletti metilén-csoport hidrogénjeinek jele 0,4-1 ppm között, illetve a szilikát-funkció metoxicsoportjainak hidrogénjelei, tehát a reakció ebben az esetben sem ment végbe.

A reakciókban keletkezett vegyületek azonosítása még folyamatban van az ^1H -NMR spektrumok alapján.

2.9 Metil-4,6-O-benzilidén-2,3-dideoxi- α -D-glükopiranozido-[2,3h]-N-(3-hidroxi)-propil-1,4,7,10-tetraoxa-13-azaciklopentadekán (14) acilezése

A második szintézisút (15) első lépéseként a **14** monoaza-15-korona-5 típusú, hidroxipropil oldalkaros koronaétert Choi és munkatársai munkája alapján O-acileztem [55]. A **14** makrociklust először neutrális alumínium-oxidon oszlopkromatográfiásan tisztítottam. A tisztított **14** koronaétert 3-(trietoxiszilil)-propil-izocianáttal (**54**) reagáltattam, trietilamin jelenlétében, absz. toluolban, vízmentes környezetben, a reagensek hidrolízisének elkerülése érdekében (37. ábra). A trietilamin a hidroxilcsoport deprotonálásával gyorsította a reakció lejátszódását. A reakció előrehaladását a **14** koronaéter fogyásával követtem vékonyréteg-kromatográfia segítségével.



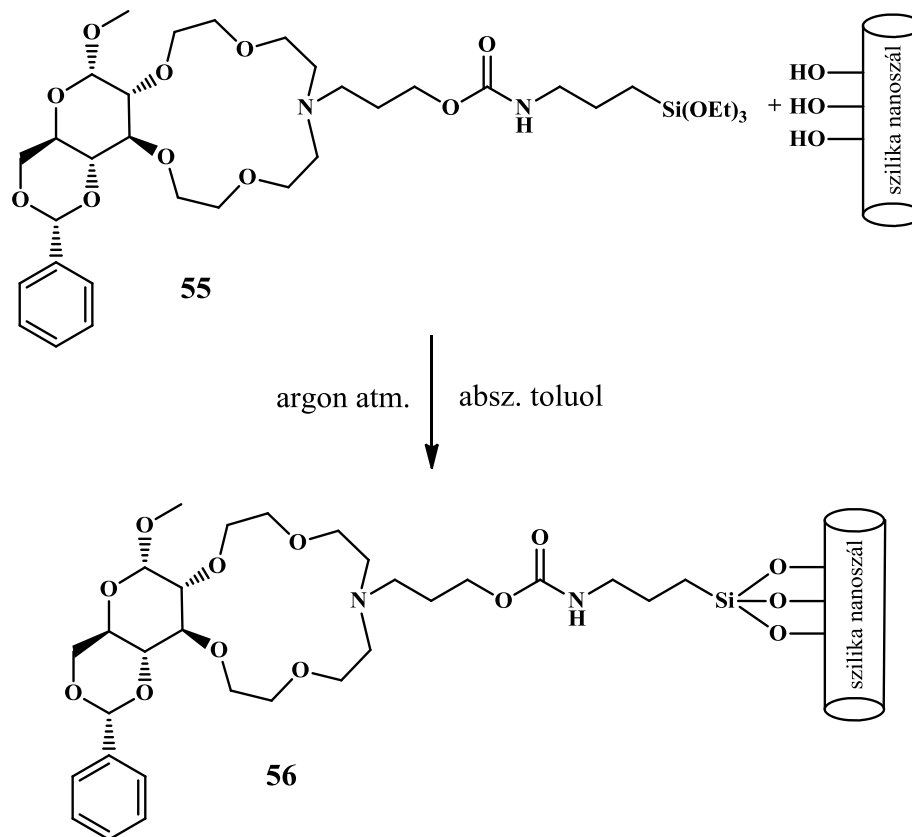
37. ábra: **14** koronaéter acilezése 3-(trietoxiszilil)-propil-izocianáttal (**54**)

A reakcióelegy feldolgozása oszlopkromatográfiával történt, mely után 55%-os termeléssel kaptam az **55** makrociklust, melyet mágneses magrezonancia spektroszkópiával (NMR), tömegspektroszkópiával (MS) azonosítottam, és fajlagos forgatásméréssel, valamint olvadáspontméréssel jellemeztem. Az ^1H -NMR spektrumon a cukor rész, a koronaéter gyűrű, és a benzilidén védőcsoport jelei mellett megjelent egy 2H triplett csúcs 0,62 ppm-nél, ami a szilícium melletti metilencsoport protonjainak jele. 1,22 ppm-nél a 9H nagyságú triplett csúcs a szilikátfunkció három metilcsoportjainak jele.

2.10 Karbamát-funkciót tartalmazó hordozós katalizátor (**56**) előállítása

Az **55** O-acilezett koronaéter és a korábban előállított szilika nanoszál reakcióját ugyancsak *Huszthy* és munkatársai publikációjában leírtakhoz hasonló módon végeztem [54]. Absz. toluol és nanoszálak gélyszerű elegyéhez adtam **55** trietoxiszilán funkciós csoportot

tartalmazó koronaétert, majd a reakcióelegyet 3 napig 60 °C-on reagáltattam, vízmentes környezetben, a reagensek hidrolízisének elkerülésére (**38. ábra**).



38. ábra: 55 koronaéter reakciója szilika nanoszálakkal

A termék jellemzését röntgen-fotoelektron spektroszkópiával (XPS) végeztem.

Az **56** hordozós koronaéter XPS spektrumából számított atom%-os összetétel a **8. táblázat**ban látható. A kiindulási szilika nanoszálak elemi összetételével (**4. táblázat**) összehasonlítva látható, hogy a két minta jelentős eltéréseket mutat. Az **56** minta spektrumában megjelent 3 atom% nitrogén, ezen kívül a szén-szilícium arány a szilika szálaknál mért $24 \text{ at\%}/22 \text{ at\%} = 1,09$ -ról a hordozós koronaéter esetében $39 \text{ at\%}/14 \text{ at\%} = 2,78$ -ra nőtt, ami rendkívül jelentős változás.

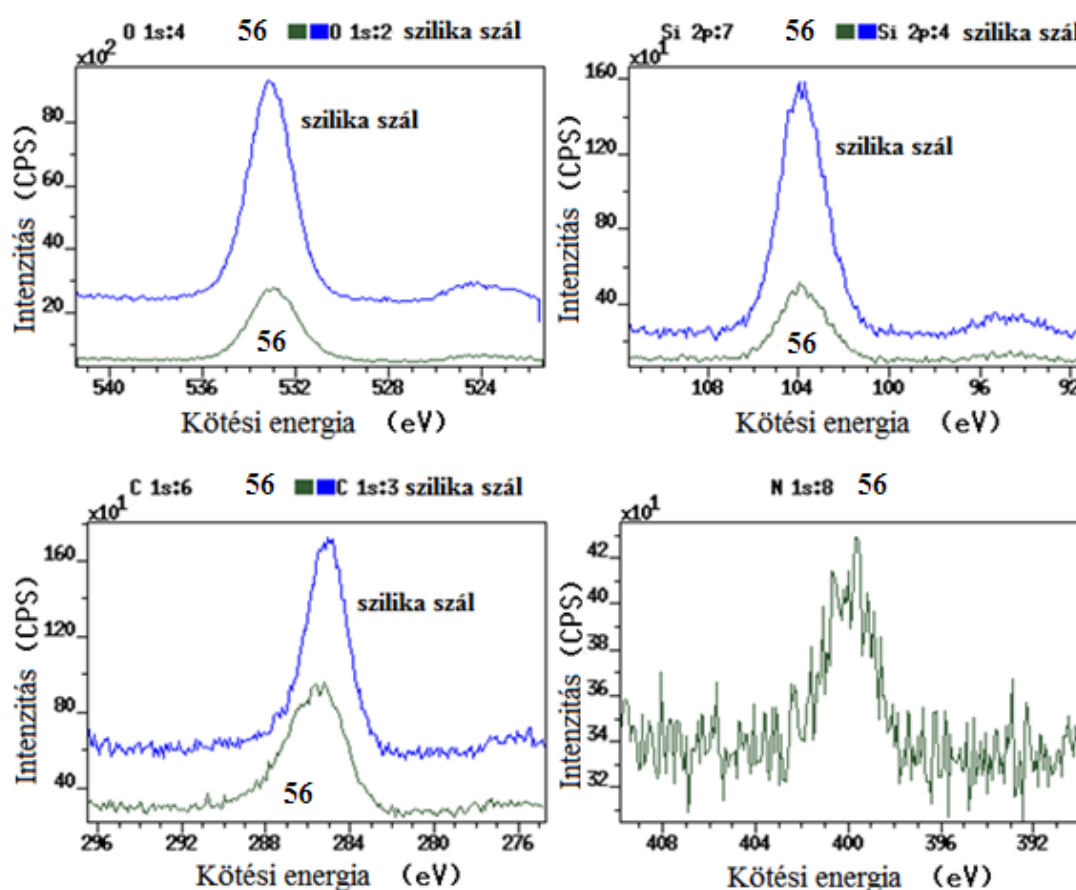
8. táblázat: 56 hordozós koronaéter elemi összetétele

elem	atom%
O	44
C	39
Si	14
N	3

4. táblázat: Kiindulási szilika nanoszálak elemi összetétele

elem	atom%
O	54
C	24
Si	22

Az alábbi spektrumokon (39. ábra) a két minta oxigénre, szilíciumra, és szénre jellemző kötési energiáit hasonlítom össze, ill. a jobb alsó spektrum az 56 minta nitrogénre jellemző kötési energiáját ábrázolja. Oxigén és szilícium esetében a csúcspozíciók és a csúcsalakok változatlanok, ellenben a szén spektrumán kissé eltolódott a csúcspozíció, és a csúcsalak is megváltozott.

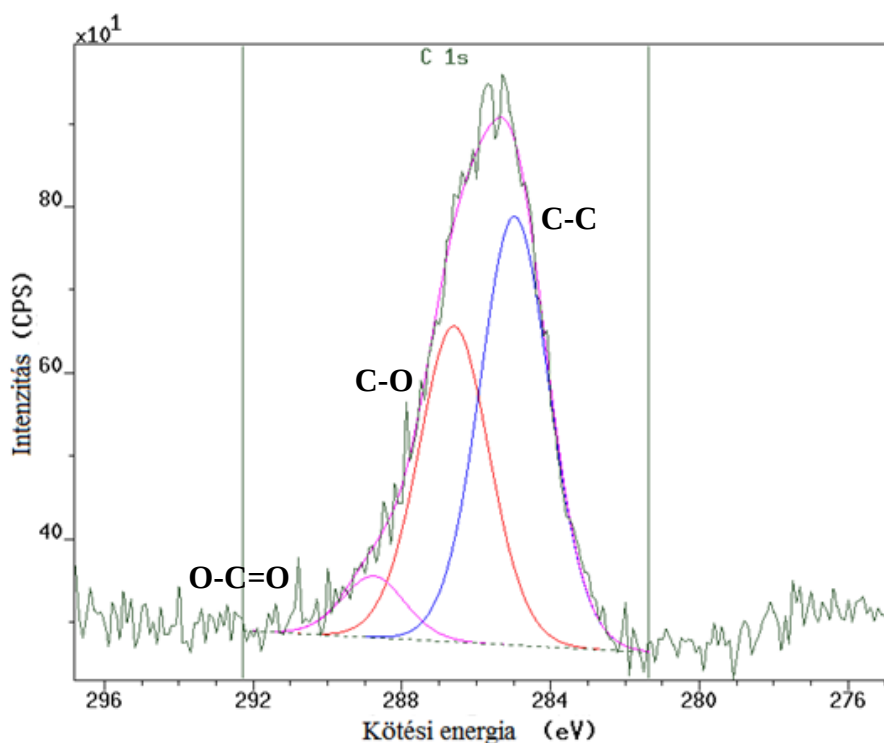


39. ábra: 56 hordozós koronaéter és szilika nanoszálak összehasonlító XPS-spektrumai

Mivel az **56** minta kétféle oxidációs állapotú nitrogént tartalmaz, ezért ezek oxidációs állapotának megállapítása rendkívül informatív lenne, ugyanis abból következtetni tudnánk a kémiai környezetükre. Ennek megállapítására azonban sajnos nincs lehetőség, több okból kifolyólag. A mintában a kétféle oxidációs állapotú nitrogén kötési energiája között kb. 0,1 eV a különbség. Ilyen kis eltéréseket csak monokromátorral felszerelt készülékkel lehetne detektálni. A nitrogén kis intenzitása szintén megnehezíti az oxidációs állapotuk megállapítását.

A XPS módszer során lehetőség van szilícium jelének eltolódása alapján a SiC_4 , SiOC_3 , SiO_2C_2 , SiO_3C illetve SiO_4 klaszterek megkülönböztetésére, ha a mintában lévő különböző klaszterek jele közel azonos nagyságú. A mintánál ez azért nem valósítható meg, mivel a szálak felületének csak kis részét módosítottuk a koronaéterrel, ennek megfelelően a SiO_3C -klasztok jele valószínűleg kicsi a SiO_4 -klasztok jeléhez képest, és a készülék felbontása nem elég nagy ahhoz, hogy ezt detektálhassa.

Az elemösszetétel megváltozása és az intenzitás-kötési energia spektrumok arra engednek következtetni, hogy a reakció (**38. ábra**) sikeres volt, mivel a mintában mintegy indikátorként detektálható a nitrogén jele, megnőtt a szén és szilícium atomok aránya, illetve megváltozott a szén spektrumán a csúcspozíció és a csúcsalak.



40. ábra: 56 hordozós koronaéter szénre jellemző XPS bontási spektruma

A katalizátor felületen történő rögzítésének kimutatásán túlmenően az XPS spektrum alkalmas a szénatom energiaszintek szerinti felbontását követően a felületen lévő különböző funkciós csoportok meglétének bizonyítására is, ami a katalizátor szerkezetének azonosítását teszi lehetővé [56]. A **40. ábra** a felbontást mutatja, a különböző kémiai környezetű szénatomok kötési energianívói és azok részaránya a C 1s csúcsból a **9. táblázat**ban látható.

9. táblázat: 56 minta szénre jellemző XPS bontási spektrumából kapott eredmények

Csúcs	Funkciós csoport	Csúcspozíció, kötési energia (eV)		Atomtömeg	atom %
		irodalmi érték [56]	mért érték		
C 1s 1	C-C (sp^2 , sp^3)	285,0	285,0	12,011	53,3
C 1s 2	C-O	286,4	286,6	12,011	39,8
C 1s 3	O-C=O	288,9	288,8	12,011	6,9

A legnagyobb mértékben a szénhidrogén típusú vegyületek vannak jelen a mintában (285.0 eV), viszont szénhidrogén jel látható a kiindulási szilika nanoszál minta spektrumában is (**5. táblázat** és **23. ábra: Szilika nanoszálak XPS-spektrum részletei**), ami elviekben nem is tartalmaz szénhidrogént, tehát a minta valószínűleg a légkörből a felületen abszorbeált szénhidrogént is tartalmaz. Kb. 40 at %-a a szénatomoknak éteres kötésben van (286.6 eV) amit a koronaéter korona gyűrűjének és a glükopiranozidnak a jelei adnak. A 288.8 eV-nál a karbamát csoport jelenik meg ugyan kis at % -ban, de egyértelmű a csoport jelenléte a spektrumban.

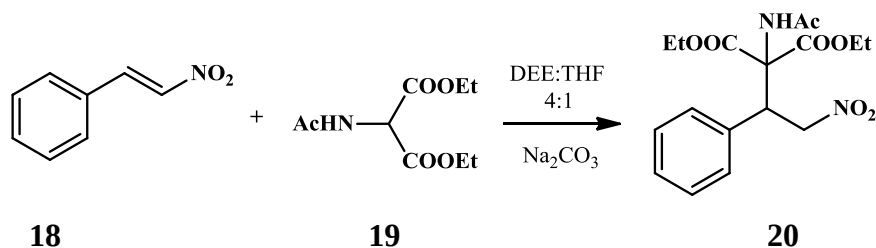
Összefoglalva az XPS spektrumokból kapott információkat egyértelműen kijelenthető, hogy a szilika nanoszálak felületén sikerült a katalizátort rögzíteni, továbbá a koronaéter jellegzetes funkciós csoportjait is azonosítani lehet, ami azt jelenti, hogy a rögzítési reakció körülményei között a koronaéter szerkezete nem változott.

2.11 Aszimmetrikus Michael-addíció

A célkitűzésben leírtak szerint két különböző reakcióúton kívántam megvalósítani a hordozós katalizátor szintézisét, két különböző koronaéter felhasználásával. Szükséges volt az első szintézisút során szintetizált új koronavegyület (**50**) katalitikus tulajdonságait aszimmetrikus reakcióban vizsgálni, hogy a későbbiekben össze lehessen hasonlítani a szabad

és a hordozós katalizátor katalitikus tulajdonságait, azonban a szintézisút sikertelensége miatt erre nem került sor.

A szintetizált, allil oldalkart tartalmazó, monoaza-15-korona-5 típusú koronaéter (**50**) aszimmetrikus fázistranszfer-tulajdonságait a következő Michael-addícióban vizsgáltam (**41. ábra**).



41. ábra: Dietil-2-acetamidomalonát (**19**) és β -nitrosztirol (**18**) Michael-addíciója

A reakció során β -nitrosztirolt (**18**) reagáltattam acetamidomalonáttal (**19**), vízmentes, porított Na_2CO_3 jelenlétében, dietil-éter és tetrahidrofurán 4:1 arányú elegyében, **50** katalizátor jelenlétében. A reakció előrehaladását vékonyréteg kromatográfiával követtem.

Preparatív vékonyréteg-kromatográfia segítségével 35%-os termeléssel izoláltam a tiszta terméket, melynek fajlagos forgatását kloroformban mértem. A kutatócsoportban korábban kidolgozott módszer alapján számolt enantiomerfelesleg 52%.

Az **56** hordozós katalizátor katalitikus tulajdonságait szintén a fentebb látható Michael-addícióban (**41. ábra**) vizsgáltam. A reakció körülményei megegyeznek a fentebb leírtakkal, azzal a különbséggel, hogy katalizátorként **56** hordozós koronaétert alkalmaztam. A reakció előrehaladását vékonyréteg kromatográfiával követtem.

Preparatív vékonyréteg-kromatográfiás elválasztás után 50 %-os termeléssel kaptam **20** Michael-adduktot, mely szerkezetének igazolására NMR spektroszkópiát alkalmaztam. Az izolált termék fajlagos forgatását kloroformban mértem, a számolt enantiomerfelesleg 82%.

A kiindulási koronaéter (**14**) és az immobilizált makrociklus (**56**) Michael-addícióban mutatott katalitikus hatását hasonlítom össze a **10. táblázatban**.

10. táblázat: A szabad és az immobilizált makrociklusok katalitikus hatásának összehasonlítása

Szabad makrociklus (14)		Immobilizált makrociklus (56)
3	reakcióidő (óra)	44
50	termelés ^a (%)	50
99	ee% ^b (S)	82

^apreparatív vékonyrétegekromatográfiás tisztítás után

^bfajlagos forgatási értékek alapján meghatározva

A 10. táblázat első sorából látható, hogy a reakcióidő nagymértékben nőtt a szabad katalizátorhoz képest. Ez megfelel a várakozásoknak, hiszen a szilárd-folyadék kétfázisú reakció helyett egy szilárd-szilárd-folyadék háromfázisú reakciót valósítottunk meg. A táblázatban látható az is, hogy a katalizátor a rögzítést követően megtartotta fázistranszfer tulajdonságát annak ellenére, hogy a szabad koronaéterrel ellentétben szilárd fázisban volt, nem pedig oldatban. Ezt az segítette elő, hogy a katalizátort egy ún. spacer-en keresztül kapcsoltuk a szilika nanoszálhoz, valamint szerepe volt a szálak nagy fajlagos felületének is, aminek köszönhetően a katalizátor aktív centruma megfelelő módon érintkezett a folyadékfázisban oldott szubsztrátummal és reagenssel.

A termelést tekintve nem tapasztaltunk számottevő változást a rögzített és a rögzítetlen katalizátor között, vagyis a rögzítés nem befolyásolta a preparatív termelést.

A legfontosabb mutató a katalizátorok által generált enantiomerfelesleg, amely a rögzítést követően némileg csökkent, de még így is 80% felett teljesített, ami az irodalmi bevezetőben leírt rögzített katalizátorokhoz képest kiemelkedő eredménynek mondható.

3. A munka során alkalmazott kísérleti módszerek

3.1 Alkalmazott (analitikai) módszerek és készülékek

Az előállított szálas szerkezetű anyagokat 50x (Olympus LMPlan FI 50x/0.50), illetve 100x nagyítású (Olympus Mplan 100x/0.90) optikai mikroszkóppal vizsgáltam.

A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokat JEOL JSM-6380LA (Tokio, Japan) típusú pásztázó elektronmikroszkóppal végeztem. A vizsgált mintákat réz tuskóhoz rögzítettem, a töltődés elkerülése érdekében azokat JEOL 1200 típusú berendezésben arany bevonattal láttam el. A mintákat nagy vákuumban 15 - 30 kV gyorsítófeszültség alkalmazása mellett 10 mm-es mintatávolsággal vizsgáltam.

A röntgen-fotoelektron spektroszkópiás (XPS) vizsgálatok egy Kratos XSAM 800 típusú monokromátor nélküli spektrométerrel történtek, Mg K α 1, 2 sugárzással, fix analizátor átviteli módban (80 és 40 eV energiát alkalmazva az áttekintő és a részletes spektrumokhoz). A spektrumokat a szénhidrogén típusú szén C 1s vonalára (kötési energia, BE = 285,0 eV) vonatkoztattuk. Az adatok gyűjtése és feldolgozása a Kratos Vision 2 nevű programmal történt.

A FTIR spektrumokat Bruker Tensor 37 FTIR típusú, DTGS detektorral szerelt, 4 cm⁻¹ felbontású készülékkel készítettem 4000–400 cm⁻¹ tartományban. A szilárd mintákat KBr-dal elporítva pasztillák formájában mértem. A spektrumok kiértékeléséhez az OPUS 5.5 programot használtam.

A termogravimetriás méréseket a Setaram Labsys TG DTA/DSC TGA készülékkel végeztem, a méréshez kerámiából készült mintatartót, és nitrogénáramot alkalmaztam 25-1250 °C hőmérséklettartományban, 5 °C/perc fűtési sebesség mellett. A spektrumokat a Setsoft 2000 program segítségével értékeltem ki.

A viszkozitás méréshez egy TA Instruments AR 2000 típusú, rotációs reométert használtam. A mért adatokat a Rheology Advantage programmal dolgoztam fel. Az alkalmazott mérési program az állandó nyírási sebesség mellett mért nyírófeszültség nagyságából határozta meg a viszkozitási értékeket.

Az ¹H NMR spektrumok BRUKER DRX-500 500 MHz-es NMR spektrométerrel készültek, CDCl₃ oldószerben. A tömegspektrumok a Varion MAT 312 készüléken készültek,

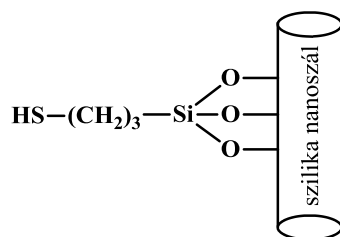
API ionizációs technikát alkalmazva. A fajlagos forgatás mérése Perkin Elmer 241 polariméteren, 10 ml-es küvettában, 598 nm (Na) hullámhosszon, szobahőmérsékleten történt. Az olvadáspontok meghatározásához Büchi 510 készüléket használtam. Az olvadáspont értékek korrigálatlanok.

Kromatogramok előhívása: jódgőzben, UV-fényben, ill. 10 %-os alkoholos H_2SO_4 -oldattal.

Oszlopkromatográfiás töltet: Merck Kieselgel 60 (0,063 - 0,2 mm), illetve Brockmann II. neutrális Al_2O_3 .

3.2 Tiolfunkciós szilika nanoszálak (48) előállítása

0,4 g szilika nanoszálát 180 °C-on hevítettem szárítószekrényben, 24 órán keresztül. 100 ml-es, refluxhűtővel ellátott lombikba bemértem a lehűlt szálakat, majd 35 ml absz. toluolt adtam hozzá, ezután mágneses keverővel kevertettem a rendszert. A kapott géles anyaghoz hozzáadtam 0,1 g (0,1 ml, 0,4 mmol) γ -merkaptopropil-trimetoxiszilánt (47) (27. ábra). A reakcióelegyet 24 óráig olajfürdőn refluxáltattam argonatmoszféra alatt. A víz teljes kizárása érdekében a visszafolyó hűtőre kalcium-kloridos csövet szereltem. Ezután a reakcióelegyet üvegszűrőn szűrtem, ötször 10 ml etanollal, majd 10 ml kloroformmal mostam.



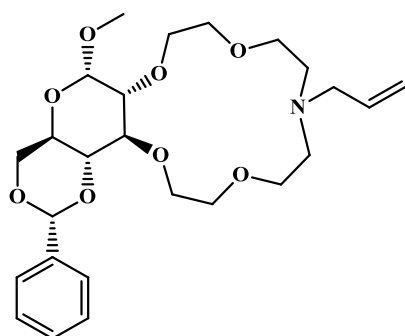
48

Izolált termék: 0,4 g.

3.3 Metil-4,6-O-benzilidén-2,3-dideoxi- α -D-glükopiranozido-[2,3h]-N-allil-1,4,7,10-tetraoxa-13-azaciklopentadekán (50) előállítása

200 ml-es, kétnyakú lombikba mértem 4 g (5,9 mmol) **12** biszjódvegyületet, 0,45 ml (0,34 g, 5,9 mmol) frissen vákuumdesztillált allilamint (**49**), 4,2 g vízmentes Na₂CO₃-t, 80 ml absz. acetonitrilt (**32. ábra**). A reakció előrehaladását vékonyréteg-kromatográfiával (futtatóelegy: CHCl₃:MeOH 10:1) követtem.

A szobahőmérsékletre hűlt reakcióelegyet leszűrtem, 3x10 ml acetonitrillel mostam, majd az egyesített szűrleteket bepároltam. A bepárlási maradékot 30 ml kloroformban vettem fel, és 3x10 ml desztillált vízzel kiráztam. Ezután a fázisokat elválasztottam, a szerves fázist oszlopkromatográfiásan tisztítottam (neutrális alumínium-oxid töltet, eluens: CHCl₃:MeOH 100:1 $\rightarrow$ 100:10, VRK: CHCl₃:MeOH 10:1).



50

Összegképlet: C₂₅H₃₇NO₈

Móltömeg: 479,25 g/mol

Termelés: 2,06 g (73%).

Fajlagos forgatás: $\alpha_D^{20} = +38$ (c=1,0, CHCl₃).

Olvadáspont: 63-65 °C.

MS: m/z: 480 [M + H]⁺

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2,18 (m, 3H, NCH₂CHCH₂, NCH₂CHCH₂), 2,65-2,90 (m, 4H, NCH₂), 3,15 (d, 2H, NCH₂CHCH₂), 3,43 (s, 3H, OCH₃), 3,47-3,88 (m, 15H, 6xOCH₂, H-3, 2xH-6), 3,90-4,02 (m, 2H, H-2, H-4), 4,28 (q, 1H, H-5), 4,86 (t, 1H, H-1), 5,52 (s, 1H, PhCH), 7,36 (t, 3H, PhH-3,4,5), 7,46 (d, 2H, PhH-2,6).

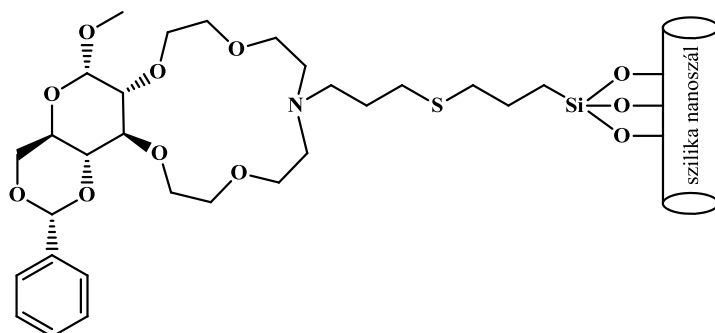
A molekula bonyolultságára, és a könnyebb megértésre való tekintettel szöveges értékelést is készítettem az ¹H-NMR spektrumról.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) kiértékelése: a 2,18 ppm-nél 3H multiplett csúcs jelent meg, ez az allil oldalkar középső szénatomán lévő H jele. 2,65-2,90 között a 4H multiplett csúcson a nitrogén körüli, korona részben lévő C-atomok H-jeinek jelei látszottak. 3,15 ppm-nél megjelenő dublett jelet az allil oldalkar N-melletti metilén-csoportjának H-jei adták. 3,43 ppm-nél (szingulett) a metoxi csoport H-jeinek jele volt látható. A 3,47 és 3,88 ppm közötti multiplett jelet a korona rész metilén-csoportjainak H-jelei, és a cukor rész 3-as, ill. a 6-os szénatomjain lévő H-ek jelei adták. 3,90-4,02 ppm közötti multiplett jelet a cukor rész 2-es és 4-es szénatomján lévő H-ek adták, míg a 4,28 ppm-nél megjelenő kvartett csúcs az 5-ös szénén lévő H jele. A cukor rész 1-es szénatomján lévő H jele 4,86 ppm-nél jelent meg (dublett), ez bizonyíték arra, hogy valóban α -D-glükopiranozid részt tartalmaz a koronaéter, ugyanis β -anomer esetén az 1-es szénatom H-je 4,34-körül lenne látható. A benzilidén védőcsoport jelei 5,52 ppm-nél (aromás gyűrű melletti CH-csoport H-jének jele, szingulett), 7,36 ppm-nél (aromás gyűrű 2-es és 6-os C-atomján lévő H-ek jelei, triplett) és 7,46 ppm-nél (3-as, 4-es, 5-ös C-atomon lévő H-ek jelei, multiplett) látszanak.

3.4 Tioéter-funkciót tartalmazó hordozós katalizátor (52) előállítása

Visszafolyó hűvel szerelt 100 ml-es kétnyakú gömblombikba mértem be (0,3 g) tiol-funkciós szilika nanoszálát (**48**), majd 10 ml absz. kloroform hozzáadása után rövid ideig kevertettem a rendszert, miközben a reakcióelegy gél állapotba került. Ezután az elegyhez adtam 0,15 g (0,4 mmol) **50** koronaétert, és 0,021 g (0,13 mmol) AIBN-t (azo-bisz-(izobutironitrilt)) (**51**). A reakcióelegyet erős kevertetés mellett 5 napig reagáltattam argon atmoszférában, 50 °C-on. A reakció előrehaladását vékonyréteg-kromatográfiával követtem (eluens: CHCl_3 :MeOH 10:3). A második napon további 0,021 g (0,13 mmol) AIBN-t adtam a reakcióelegyhez (**33. ábra**), majd ugyanezt megismételtem a negyedik napon is.

A reakcióelegyet, miután lehűlt, üvegszűrőn szűrtem, és 3x10 ml kloroformmal, 3x10 ml metanollal, majd ismét 10 ml kloroformmal mostam. A kapott anyagot vákuum-exszikkátorban szárítottam, foszfor-pentoxid felett.



52

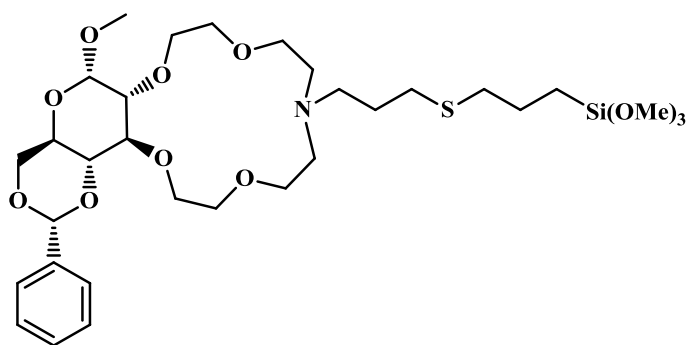
Izolált termék: 0,3 g.

A termék jellemzése röntgen-fotoelektron spektroszkópiával (XPS) történt, mely alapján a reakció nem játszódott le.

3.5 Metil-4,6-O-benzilidén-2,3-dideoxi- α -D-glükopiranozido-[2,3h]-N-allil-1,4,7,10-tetraoxa-13-azaciklopentadekán (50) módosítása

Egy 50 ml-es kétnyakú, visszafolyó hűtővel szerelt gömblombikba bemértem 0,2 g (0,42 mmol) **50** allil-csoportot tartalmazó makrociklust, 5 ml (5g, 25 mmol) γ -merkaptopropil-trimetoxiszilánt (**47**), illetve 0,1 g (0,63 mmol) AIBN-t (azo-bisz-(izobutironitrilt)) (**51**) (**36. ábra**). A reakciót 70 °C-on végeztem, 150 percen keresztül. 90 perc után az elegyhez hozzáadtam még 0,065 g (0,32 mmol) AIBN-t. A reakció előrehaladását VRK-val követtem (futtatóelegy: CHCl_3 :MeOH 10:3).

A reakcióelegyet leszűrtem. A kapott szilárd anyagot 3 x 3 ml hexánnal mostam, majd preparatív vékonyréteg-kromatográfiás módszerrel (eluens: CHCl_3 :MeOH 100:10) tisztítottam, ^1H -NMR spektroszkópiával azonosítottam, mely alapján a reakció nem ment végbe.



53

Összegképlet: $\text{C}_{31}\text{H}_{53}\text{NO}_{11}\text{SSi}$

Móltömeg: 675,31 g/mol

Izolált termék: 0,028 g.

Egy 50 ml-es kétnyakú, visszafolyó hűtővel szerelt gömblombikba bemértem 0,2 g (0,42 mmol) **50** allil-csoportot tartalmazó koronavegyületet, 0,1 ml (0,1 g, 0,5 mmol) γ -merkaptopropil-trimetoxiszilánt (**47**), 10 ml absz. kloroformot, illetve 0,1 g (0,63 mmol) AIBN-t (azo-bisz-(izobutironitrilt)) (**51**) (**36. ábra**). A reakcióelegyet 48 órán át refluxáltattam erős kevertetés mellett. A reakció előrehaladását VRK-val követtem (futtatóelegy: CHCl_3 :MeOH 10:3).

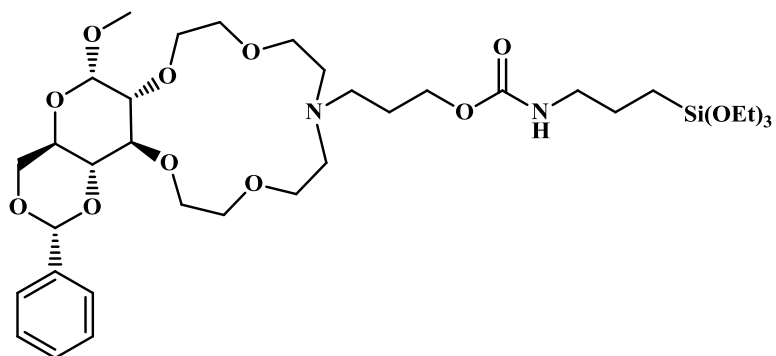
A lehűlt reakcióelegy feldolgozása preparatív vékonyréteg-kromatográfiával, (eluens: CHCl_3 :MeOH 100:10), azonosítása ^1H -NMR spektroszkópiás módszerrel történt. Az NMR-spektrum alapján a reakció ez esetben sem játszódott le.

Izolált termék: 0,12 g.

3.6 Metil-4,6-O-benzilidén-2,3-dideoxi- α -D-glükopiranozido-[2,3h]-N-(3-hidroxi)-propil-1,4,7,10-tetraoxa-13-azaciklopentadekán (14**) acilezése**

A **14** koronaétert (4 g) neutrális alumínium-oxidon (töltet tömege: 81 g, eluens: CHCl_3 :MeOH 100:1 $\rightarrow$ 100:10, VRK: CHCl_3 :MeOH 10:3) oszlopkromatográfián tisztítottam. Egy 100 ml-es, refluxhűtővel szerelt kétnyakú gömblombikba mértem be a tisztított **14** koronaétert (0,96 g, 1,93 mmol), 1,2 g (1,2 ml, 4,8 mmol) 3-(triethoxiszilil)-propil-izocianátot (**54**), 2 ml (1,4 g, 13,9 mmol) trietilamint és 30 ml absz. toluolt (**37. ábra**). A reakcióelegyet 60 °C-on, kevertetés közben két napon keresztül reagáltattam argon atmoszférában. A reakció előrehaladását a **14** koronaéter fogyásával követtem (VRK: CHCl_3 :MeOH 10:3).

A reakcióelegy feldolgozása oszlopkromatográfiával történt, szilikagélen (eluens: CHCl_3 :MeOH 100:2 $\rightarrow$ 100:12).



Összegképlet: $C_{35}H_{60}N_2O_{13}Si$

Móltömeg: 744,39 g/mol

55

Termelés: 0,787 g (55 %).

Fajlagos forgatás: $[\alpha]_D^{20} = +24$ ($c=1$, $CHCl_3$).

Olvadáspont: 69-71 °C.

MS: m/z : 745 $[M + H]^+$

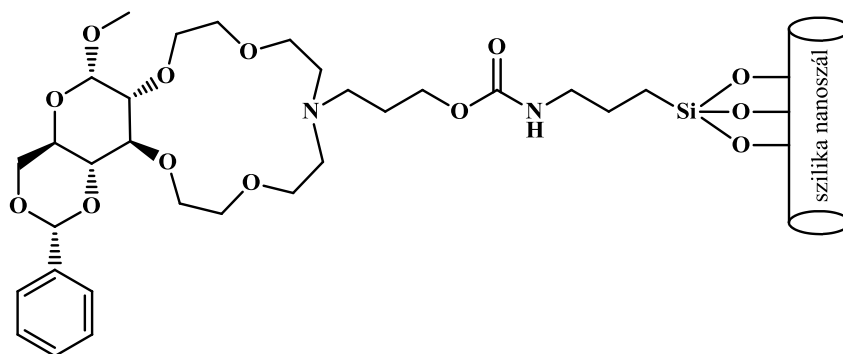
1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0,62 (t, 2H, $SiCH_2$), 1,22 (t, 9H, OCH_2CH_3), 1,60 (m, 2H, $NHCH_2CH_2$), 1,75 (2H, $NCH_2CH_2CH_2O$), 2,56-2,80 (m, 6H, $3 \times NCH_2$), 3,17 (m, 2H, $NHCH_2$), 3,43-4,07 (m, 27H, OCH_3 , H-2, H-3, H-4, H-5, $2 \times H-6$, $6 \times OCH_2$, $3 \times OCH_2CH_3$), 4,28 (t, 2H, CH_2OCO), 4,85 (s, 1H, H-1), 4,88 (1H, t, NH), 5,52 (s, 1H, PhCH), 7,36 (t, 3H, PhH-3,4,5), 7,46 (d, 2H, PhH-2,6).

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) kiértékelése. A cukor rész, a koronagyűrű, és a benzilidén védőcsoport jeleinek kémiai eltolódása megegyezett az előző, **50** koronaéter NMR-spektrumán lévő jelek kémiai eltolódásaival, ezért csak az **55** koronavegyületél megjelenő új csúcsokat értékelem. 0,62 ppm-nél a szilícium melletti metilén-csoport H-jének jelei látszottak. 1,22 ppm-nél jelentek meg a szilíciumatomhoz kapcsolódó három etoxi-csoport metil-csoportjain lévő H-ek jelei. 1,60 ppm-nél látszott a Si-atom és az uretán-csoport N-je között lévő középső metilén-csoport H-jeinek jele (multiplett). 1,75 ppm-nél jelent meg a korona rész N-je és az uretán-csoport közötti középső metilén-csoportján lévő két hidrogén jele (multiplett). Az uretán-csoport N-je mellett lévő metilén-csoport jele 3,17 ppm-nél (multiplett), az O melletti metilén-csoport jele pedig 4,28 ppm-nél volt látható (triplett). 4,88 ppm-nél az uretán-csoport N-jén lévő H triplett jele látszott.

3.7 Karbamát-funkciót tartalmazó hordozós katalizátor (56) előállítása

Egy 100 ml-es gömblombikba bemértem az előzőleg 180°C-on kihevített és vákuum-exszikkátorban tárolt szilika szálakat (0,4 g) és 45 ml absz. toluolt, 0,207 g (0,27 mmol) 55 trietoxiszilán funkciós csoportot tartalmazó koronaétert, majd a reakcióelegyet 3 napig 60 °C-on reagáltattam (**38. ábra**). A refluxhűtőre CaCl₂ csövet szereltem, a reakcióelegy vízmentességének biztosítása céljából.

A reakcióelegyet szobahőmérsékletre hűlés után üvegszűrőn leszűrtem, majd 3x10 ml absz. toluollal, és 3x10 ml kloroformmal mostam. A szálakat ezután vákuum-exszikkátorban szárítottam, foszfor-pentoxid felett.



56

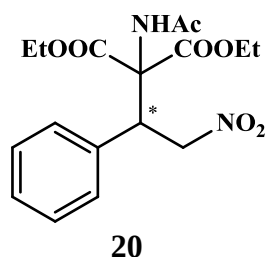
Termelés: 0,4 g (100%).

A termék jellemzését röntgen-fotoelektron spektroszkópiás (XPS) módszerrel végeztem.

3.8 Aszimmetrikus Michael-addíció

Egy 25 ml-es lombikban 0,15 g (1 mmol) β -nitrosztirolt (**18**) reagáltattam 0,33 g (1,5 mmol) acetamidomalonáttal (**19**), 0,22 g vízmentes, porított Na₂CO₃ jelenlétében, 2,4 ml dietil-éter és 0,6 ml tetrahydrofuran elegyében, 0,05 g (0,1 mmol, 10 mol%) **50** katalizátor jelenlétében, szobahőmérsékleten, 3 órán át (**41. ábra**). A reakció előrehaladását vékonyréteg kromatográfiával (futtatóelegy: hexán:etil-acetát 10:2) követtem.

A reakcióelegyet bepároltam, majd 10 ml toluolt és 2 ml vizet adtam hozzá, ezt követően 10 percig kevertettem. A két fázist szétválasztottam és a szerves fázisból 3 x 10 ml 10 %-os sósavoldattal való mosással eltávolítottam a katalizátort. A savnyomokat Na_2CO_3 -tal, a víznyomokat pedig Na_2SO_4 -tal távolítottam el. A szárítószer kiszűrése után megmértem a kb. 10 ml-es oldatok forgatását. Mivel jelentős forgatási értéket észleltem, ezért vákuumban bepároltam az oldatot, majd preparatív vékonyréteg-kromatográfia segítségével izoláltam a tiszta terméket (**20**), melynek fajlagos forgatását kloroformban mértem.



Összegképlet: $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_7$

Móltömeg: 366,37 g/mol

Termelés: 0,1265 g (35%).

Fajlagos forgatás: $[\alpha]_D^{20} = -0,302$ ($c=1$, CHCl_3 , 52 % ee).

Az enantiomerfelesleget a kutatócsoportban korábban kidolgozott módszer alapján határoztam meg a fajlagos forgatás értékekből.

A reakciót elvégeztem az **56** hordozóhoz kötött koronaéter jelenlétében is. Egy 25 ml-es, mágneses keverővel ellátott lombikban 0,15 g (1 mmol) β -nitrosztírolt (**18**) reagáltattam 0,33 g (1,5 mmol) acetamidomalonáttal (**19**), 0,2 g vízmentes, porított Na_2CO_3 jelenlétében, 8 ml dietil-éter és 2 ml tetrahidrofurán elegyében, 0,15 g **56** hordozós katalizátor jelenlétében, 48 órán át, szobahőmérsékleten. A reakció előrehaladását vékonyréteg kromatográfiával (futtatóelegy: hexán:etil-acetát 10:3) követtem.

A szuszpenziót bepároltam, majd 10 ml toluolt és 2 ml vizet adtam hozzá, ezt követően 10 percig kevertettem. Az elegyet redős szűrőn szűrtem, majd felváltva 3x3 ml toluollal és 3x3 ml vízzel mostam. A fázisok elválasztását követően a szerves fázist Na_2SO_4 -tal szárítottam, majd kb. 10 ml toluolos oldatból fajlagos forgatást mértem. A polarizált fényt forgatta az oldat, ezért a feldolgozást preparatív vékonyréteg-kromatográfiás elválasztással folytattam.

Termelés: 0,104 g (28%).

Fajlagos forgatás: $[\alpha]_D^{20} = -0,37$ (c=1, CHCl₃, 82% ee).

Az enantiomerfelesleget a kutatócsoportban korábban kidolgozott módszer alapján határoztam meg a fajlagos forgatás értékekből.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 1,29 (t, CH₂CH₃, 6H); 2,12 (s, C(O)CH₃, 3H); 4,02-4,33 (m, CH₂CH₃, 4H); 4,68 (d, CH₂NO₂, 2H); 5,50 (t, PhCH, 1H); 6,69 (s, NH, 1H); 7,19-7,29 (m, ArH, 5H).

4. Összefoglalás

Napjainkban a gyógyszeripar enantiomertiszta hatóanyagok előállítására törekszik. Ez megvalósítható többek között enantioszelektív katalízissel is. A királis koronaéterek fázistranszfer tulajdonságukon túl képesek aszimmetrikus indukciót kifejteni bizonyos reakciókban, de a reakcióelegyből nem visszanyerhetőek, pedig szintézisük hosszadalmas és költséges. A koronavegyületek hordozóhoz kötésével megoldható az újrafelhasználásuk, és így szélesebb körben történő elterjedésük. A szakirodalom áttekintése során azonban nem találtam olyan publikált eredményt, amely fázistranszfer katalizátorként alkalmazott cukoralapú koronaétereket szilárd fázison rögzítette volna.

Munkám során először egy olyan inert, nagy fajlagos felületű, nanoszálak szerkezetű katalizátorhordozó szintézisét valósítottam meg, mely könnyen kezelhető és szűrhető. Célom volt a katalizátorhordozó felületére kovalens kötással rögzíteni különböző típusú cukoralapú, királis koronaétereket, majd a szintetizált katalizátorok aktivitását és enantioszelektivitását aszimmetrikus szintézisekben vizsgálni.

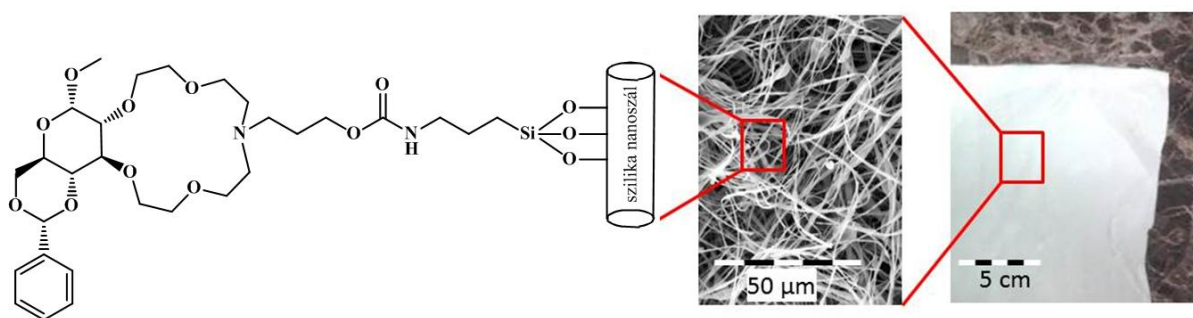
A hordozó szintézise polikondenzációs reakcióval történt. Az itt kapott viszkózus termékből a szálakat elektrosztatikus szálképzéssel állítottam elő. Az optikai mikroszkópos, illetve a pásztázó elektronmikroszkópos felvételek alapján a nanoszálak szintézise sikeres volt. A szálak jól kezelhetőek, szűrhetőek, vízben és többféle szerves oldószerben is duzzadnak, így a távlati célok elérését teljes mértékben teljesíti, miszerint háromfázisú (folyadék-folyadék-szilárd, vagy szilárd-szilárd-folyadék) reakciókban alkalmazzuk a hordozós katalizátort.

A szálak szintézisét több paraméter figyelembevételével optimaltam, mely során a polikondenzációs reakció előrehaladását elektrosztatikus szálképzési próbákkal és viszkozitás méréssel próbáltam követni. A szálképzési próbákból sikerült megállapítani az optimális reakcióidőt.

A nanoszálak felületén lévő szilanol-csoportokat tiol-funkciós szilánnal reagáltatva jutottam a tiol-funkciós szilika nanoszálakhoz. A tiol-csoportokat röntgen-fotoelektron spektroszkópiás (XPS) méréssel detektáltam, a vizsgálatból egyértelműen kiderült, hogy a szálak felületének elemi összetételében megjelent a redukált oxidációs állapotú kén.

Gyűrűzárási reakcióval előállítottam egy N-allil-csoportot tartalmazó, monoaza-15-korona-5 típusú, α -D-glükopiranozid alapú koronaétert, melynek allil-csoportját kívántam reagáltatni a módosított nanoszálak tiol-csoportjaival, így kovalensen kötve azt a hordozóhoz. A mintáról készült XPS spektrumok alapján a kapcsolási reakció sikertelen volt, ugyanis a mintában nem volt detektálható a nitrogén atom jele.

Egy következő kísérleti út szerint α -D-glükopiranozid alapú, monoaza-15-korona-5 típusú, hidroxipropil-oldalkart tartalmazó koronaéter trietoxi-szilán funkciót tartalmazó izocianáttal acileztem, hogy az így kialakított szilikát funkció segítségével kovalensen kapcsoljam a koronaétert a nanoszálak felületén lévő szilanol-csoportokhoz (**42. ábra**). A kapcsolási reakciót szintén XPS spektroszkópiával vizsgáltam, amelynek kiértékelése során bebizonyosodott, hogy a vizsgálati módszer alkalmas a felület módosítás detektálására, és a kötődés ez esetben sikeresen megvalósult.



42. ábra: Szilika nanoszálas hordozóhoz kapcsolt α -D-glükopiranozid alapú, monoaza-15-korona-5 típusú koronaéter

Az előállított hordozós koronavegyület katalitikus tulajdonságait és enantioszelektivitását aszimmetrikus Michael-addícióban vizsgáltam. A reakcióban a rögzített koronaéter jelenlétében 82 %-os enantiomer feleslegben keletkezett a megfelelő Michael-addukt.

Összességében tehát elmondható, hogy a dolgozat célkitűzéseit elértem, sikerült szilika nanoszálakat előállítanom, és felületükön kovalens kötéssel rögzíteni királis fázistranszfer katalizátort, melynek aszimmetrikus indukcióját bizonyítja a katalizátor Michael-addícióban elért nagyfokú enantioszelektivitása.

5. Irodalomjegyzék

1. J. C. Warner, A. S. Cannon, K. M. Dye, *Environ. Impact Asses.*, **2004**. 24(7-8) p. 775-799.
2. J. B. Manley, P. T. Anastas, B. W. Cue, *J. Clean. Prod.*, **2008**. 16(6) p. 743-750.
3. I. Agranat, H. Caner, *Drug Discov. Today*, **1999**. 4. p. 313-321.
4. Leysen, D., *Pharmacochemistry Library*, **1997**. 28. p. 257-269.
5. H.U. Blaser, F. Spindler, M. Studer, *Appl. Catal., A*, **2001**. 221.(1-2.) p. 119-143.
6. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2001/.
7. P. Bako, A. Szoelloesy, P. Bombicz, L. Toeke, *Synlett*, **1997**. 3 p. 291 - 292.
8. Masel, R. I., *Wiley-Interscience*, **2001**.
9. Tibor, Erdey-Grúz, in *Természettudományi lexikon*. **1966**. p. 162–163.
10. Bárány, L., in *Magyar nagylexikon*. **1999**. p. 424.
11. J. Morgós, I. Gyurkovics, in *Szerves vegyipari alapfolyamatok*. **2002**. p. 423.
12. Metzger, J. O., *Angew. Chem. Int. Edit.*, **1998**. 37(21) p. 2975–2978.
13. Makosza, M., *Pure Appl. Chem.*, **2000**. 72(7) p. 1399–1403.
14. W. D. Curtis, D. A. Laidler, I. F. Stoddart and G. H. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**. 833.
15. D. Gehin, P. Di Cesare, B. Gross, *J. Org. Chem.*, **1986**. 51.(1907.).
16. P. Bakó, A. Makó, Gy. Keglevich, M. Kubinyi, K. Pál, *Tetrahedron-Asymmetr.*, **2005**. 16(10) p. 1861-1871.
17. J. Y. Park, K. B. Jin, M. H. Hyun, *Chirality*, **2012**. 24(5) p. 427 – 431.
18. Y. Gong, G. Xue, J. S. Bradshaw, M. L. Lee, H. K. Lee, *J. Heterocyclic Chem.*, **2001**. 38(6) p. 1317 – 1322.
19. A. Zavar, M. Hossein, S. Heydari, G. H. Rounaghi, N. Ashraf, *J. Electrochem. Soc.*, **2011**. 158. p. F142 - F146.
20. L. Tőke, B. Ágai, I. Bitter, E. Pungor, K. S. Tóth, E. Lindner, M. Horváth, J. Havas, *Magyar Szabadalom*, **1981**. p. 777.
21. M. Majerski, K. Ramljak, T. Sumanovac, M. Marjanovic, *Patent US2011/257254 A1*, **2010**.
22. Zs. Rapi, P. Bakó, Gy. Keglevich, Á. Szöllősy, L. Drahos, L. Hegedűs, *Carbohydr. Res.*, **2012**.

23. P. Bakó, K. Vízvárdi, S. Toppet, E. Van der Eycken, G. J. Hoornaert, L. Tőke, *Tetrahedron*, **1998**. 54(49) p. 14975–14988.
24. Zs. Rapi, T. Szabo, Gy. Keglevich, P. Bako, A. Szoelloesy, L. Drahos, *Tetrahedron-Asymmetr.*, **2011**. 22(11) p. 1189 - 1196.
25. T. Akiyama, M. Hara, K. Fuchibe, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Chem. Commun. (Cambridge)*, **2003**.. 14. p. 1734-1735.
26. D. A. H. van Maarschalkerwaart, N. P. Willard and U. K. Pandit, *Tetrahedron*, **1992**. 48(40) p. 8825-8840.
27. Alonso-Lopez, M., Jimenez-Barbero, J., Martin-Lomas, M., Penades, S., *Tetrahedron*, **1988**. 44.(5.) p. 1535-1543.
28. S. Jarosz, A. Listkowski, B. Lewandowski, Z. Ciunik, A. Brzuszkiewicz, *Tetrahedron*, **2005**. 61. p. 8485-8492.
29. Gy. Pátzay, A. Tungler, L. T. Mika, *Kémiai technológia*. **2011**. p. 30-42.
30. A. P. Fotopoulos, K. S. Triantafyllidis, *Catal. Today*, **2007**. 127(1-4) p. 148-156.
31. S. A. Karakoulia, K. S. Triantafyllidis, A. A. Lemonidou, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2008**. 110(1) p. 157-166.
32. Kurusu, Y., *React. Polym.*, **1995**. 25(1) p. 63-68.
33. R. Ishii, T. Itoh, T. Yokoyama, S. Matsuura, T. Tsunoda, S. Hamakawa, F. Mizukami, T. Hanaoka, *J. Non-Cryst. Solids*, **2012**. 358(14) p. 1673-1680.
34. L. Q. Dou, Y. S. Tan, D. S. Lu, *Appl. Catal.*, **1990**. 66(1) p. 235-246.
35. J. Scherzer, A. J. Gruia, *Hydrocracking Science and Technology*, **1996**. CRC Press.
36. *Environmental Health and Safety*, **2007-09-10**.
37. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*. **1997**.
38. G.H. Bogush, M.A. Tracy, C.F. Zukoski, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**. 104(1) p. 95-106.
39. K. Iimura, T. Oi, M. Suzuki, M. Hirota, *Adv. Powder Technol.*, **2010**. 21(1) p. 64-68.
40. F. Hoffmann, C. Maximilian, M. Jürgen, F. Michael, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**. 45(20) p. 3216-3251.
41. Formhals, A., *Process and apparatus for preparing artificial threads*, **1934**. US Patent 1,975,504.
42. T. J. Sill, H. A. von Recum, *Biomaterials*, **2008**. 29(13) p. 1989-2006.
43. J. Doshi, D. H. Reneker, *J. Electrostat.*, **1995**. 35(2–3) p. 151-160.
44. D. Almaşi, D. A. Alonso and C. Nájera, *Tetrahedron-Asymmetr.* , **2007**. 18(299.).
45. R. D. Little, M. R. Masjedizadeh, O. Wallquist, J. I. McLoughlin, *Org. React.*, **1995**. 47 p. 315–552.

46. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, ed. *Organic Chemistry (1st ed.)*, Oxford University Press. 2001.
47. T. Ooi, K. Maruoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**. 46(23) p. 4222-4266.
48. J. M. J. Frechet, J. Kellyt and D. C. Sherrington, *POLYMER*, **1984**. 25 p. 1491-1498.
49. Sherrington, J. Kelly; D. C., *POLYMER*, **1984**. 25 p. 1499-1504.
50. A. Corma, S. Iborra, I. Rodriguez, M. Iglesias, F. Sanchez, *Catal. Lett.*, **2002**. 82. p. 237-242.
51. Joo, S. Choi; S. G. Lee; S. S. Im; S. H. Kim; Y. L., *J. Mater. Sci. Lett.*, **2003**. 22 p. 891-893.
52. Z. Ma, H. Ji, Y. Teng, G. Dong, J. Zhou, D. Tan, J. Qiu, *J. Colloid Interf. Sci.*, **2011**. 358(2) p. 547-553.
53. S. Ek, A. Root, M. Peussa, L. Niinistö *Thermochim. Acta*, **2001**(379) p. 201-212.
54. P. Huszthy, Sz. Lakatos, J. Fetter, F. Bertha, T. Tóth, V. Farkas, Gy. Orosz, M. Hollósi, *Tetrahedron*, **2008**. 64(6) p. 1012-1022.
55. Y. L. Choi, J. H. Lee, J. Jaworski, J. H. Jung, *J. Mater. Chem.*, **2012**. 22(19) p. 9455.
56. W.H. Lee, S.J. Kim, W.J. Lee, J.G. Lee, R.C. Haddon, P.J. Reucroft., *Appl. Surf. Sci.*, **2001**. 181 p. 121-127.