

XXXII. Országos Tudományos Diákköri Konferencia

Kémiai és Vegyipari szekció

***Palládium-szulfoszalán komplex katalitikus
aktivitásának vizsgálata fahéjaldehid és szójalecitin
hidrogénezési reakcióiban***

Nagyházi Brigitta

Vegyész MSc I. évfolyamos hallgató



Témavezetők:

Prof. Dr. Joó Ferenc, egyetemi tanár

Gombos Réka, egyetemi tanársegéd

Debreceni Egyetem

Természettudományi és Technológiai Kar

Fizikai Kémiai Tanszék

Debrecen – 2014

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	3
1.1. Témaválasztás indoklása	3
1.2. Célkitűzés	3
2. Irodalmi előzmények	4
2.1. Biológiai membránok jelentősége, felépítése és katalitikus hidrogénezése	4
2.2. Palládium-szulfoszalán komplex	5
2.3. Fahéjaldehid mint modellvegyület	6
2.4. Szójalecitin mint modellvegyület	8
3. Kísérleti rész	10
3.1. Felhasznált anyagok és vegyszerek	10
3.2. Hidrogénezési reakciók kísérleti berendezései	10
3.3. Palládium-szulfoszalán komplex előállítása	10
3.4. Fahéjaldehid hidrogénezése Pd-szulfoszalán komplex katalizátorral	11
3.5. Liposzóma hidrogénezése Pd-szulfoszalán komplex katalizátorral	12
4. Eredmények és értékelésük	14
4.1. Fahéjaldehid hidrogénezése	14
4.1.1. Fahéjaldehid hidrogénezésének nyomásfüggése	14
4.1.2. Fahéjaldehid hidrogénezésének hőmérsékletfüggése	19
4.1.3. Fahéjaldehid hidrogénezésének időfüggése	22
4.1.4. Szubsztrát : katalizátor arány változásának hatása a fahéjaldehid hidrogénezésére	26
4.2. Liposzóma hidrogénezése	28
4.2.1. Liposzóma hidrogénezésének időfüggése	28
4.2.2. Liposzóma hidrogénezésének nyomásfüggése	30
5. Összefoglalás	31
6. Irodalomjegyzék	33
7. Függelék	34

1. Bevezetés

1.1. Témaválasztás indoklása

A sejteket a környezetüktől biológiai membránok határolják el, melyek egyrészt zárt reakciótérre alakítják a sejtek belsejét, másrészt kapcsolatot biztosítanak a környezetükkel transzportrendszerük segítségével. Csak abban az esetben működnek akadálytalanul a sejt anyagcsere-folyamatai, valamint más sejtekkel történő együttműködése, ha megvalósul a sejtmembránon keresztül végbemenő anyag- és energiatranszport.

A membrán egy kétdimenziós folyadéknak tekinthető, melyben a rotációs mozgások nagy része gátolva van, de a komponensek oldalirányban történő mozgása akadálytalanul végbe mehet. A membránok csak „fluid” állapotban képesek a megfelelő működésre. Ezt a fizikai sajátságot nagyban befolyásolja a membránt alkotó lipidek anyagi minősége. A lipidekben a telítetlen zsírsavláncok arányának növekedésével nő a membránfluiditás.

Ezen folyamatok miatt fontos olyan vízzoldható katalizátor keresése, amely alkalmas biológiai membránok hidrogénezésének elősegítésére.

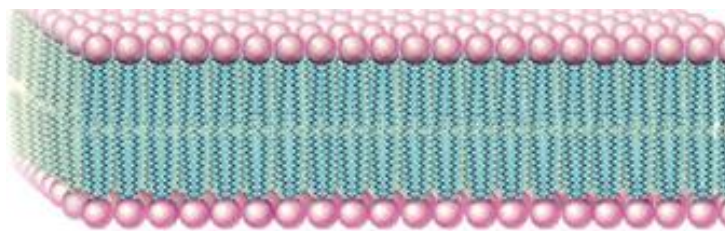
1.2. Célkitűzés

TDK munkám során célul tűztem ki, hogy tanulmányozzam a palládium-szulfoszalán komplex mint vízzoldható katalizátor működését a C=C kötések hidrogénezési reakcióiban modellvegyületek segítségével. Vizsgálni kívántam továbbá azt is, hogy a komplex különböző körülmények között ($p = 1-5$ bar, $t = 1-5$ óra, $T = 40-80$ °C) a C=C és C=O kötést is tartalmazó fahéjaldehidben mely kötés szelektív hidrogénezését katalizálja. Továbbá céljaim között szerepelt a katalizátor aktivitásának vizsgálata szójalecitinből készített liposzóma mint modellmembrán hidrogénezési reakcióiban is.

2. Irodalmi előzmények

2.1. Biológiai membránok jelentősége, felépítése és katalitikus hidrogénezése

A sejteket környezetüktől biológiai membránok határolják el, melyeknek két fő alkotórésze a lipidek és a fehérjék. A biológiai membránok felépítésére mostanáig elfogadott elképzelés figyelembe veszi a membránok funkcionális tulajdonságait és az elektronmikroszkópos vizsgálatok eredményeit: ez a Singer-Nicholson-féle folyadék-mozaik modell.^[1] Eszerint a lipidek apoláris csoportjaikkal egymás felé fordulva bimolekuláris réteget képeznek, melybe besüllyednek a membránfehérjék. A fehérjék egyik csoportja csak részlegesen süllyed be a lipidrétegbe (perifériás fehérjék), a másik része pedig teljesen átéri a membránt (integráns fehérjék).^[2]



1. ábra: Lipid kettősréteg

A membránbeli telített és telítetlen lipidek aránya hatással van a sejtek bizonyos tulajdonságaira, működésére. Befolyásolja többek között a membránhoz kötött folyamatokat: az enzimaktivitások megváltozását, a transzportfolyamatokat, illetve a membrán fluiditását. A fluiditást több tényező is befolyásolja, ilyen többek között a hőmérséklet és a membránban lévő lipidek telítettségi foka. Ennek következményeként elmondható, hogy a membránok lipidjeinek hidrogénezésével képesek vagyunk a fluiditást befolyásolni.

A membránok fluiditásának, és így az ezzel kapcsolatos tulajdonságok megváltoztatásának érdekében olyan katalizátorok előállítására és alkalmazására van szükség, melyek segítségével az élő sejtek membránjaiban lévő telítetlen lipidek hidrogénezése megoldható.

A lipid-hidrogénező katalizátorok – melyek élő sejtek hidrogénezésére is alkalmasak – fontos kritériuma a vízoldhatóság, mert a legtöbb szerves oldószer a sejtek pusztulását okozza. Az oldószeren kívül fontos, hogy a reakcióban keletkező termékek ne legyenek toxikusak a sejtek számára, és a hidrogénezés alatt enyhe reakciókörülményeket biztosítsunk.

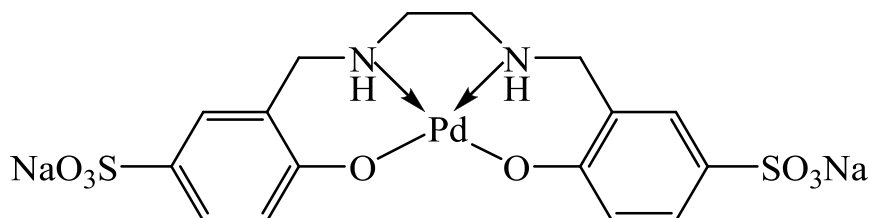
Szükséges a katalizátor szelektív működése, hogy csak a zsírsavrészek C=C kötését redukálja és inaktív maradjon az egyéb telítetlen kötésekre, például a C=O kötésekre nézve.^[2]

Élő sejteken történő hidrogénezés során a sejtek életképessége a membránbeli lipidek 11-12 %-os telítése után jelentős mértékben csökken.^[9] Ebből kifolyólag a membránt alkotó lipidek telítése 11-12 %-ig kedvező.

A biomembránok és lipidkeverékek valódi vizes oldatai nem állíthatók elő, viszont vízben történő diszpergálással úgynevezett liposzómák nyerhetők. A liposzómák különböző szerkezetű micellákat és vezikulákat tartalmaznak, az adott lipid komponensek molekulaszervezetétől függően.^[2]

2.2. Palládium-szulfoszalán komplex

Manapság egyre elterjedtebben használnak vízzoldható katalizátorokat a „zöld kémia” jegyében. A víz mint oldószer használata csökkenő terheket ró a környezetre. Alkalmazásával elkerülhető a mérgező és gyúlékony szerves oldószerek használata. Erre a célra megfelelő vízzoldható komplex többek között a palládium-szulfoszalán komplex.^[8]



2. ábra: Palládium-szulfoszalán komplex

A szalán ligandumok átmenetifém komplexei fontos szereplői az oxidációs és polimerizációs kémiának. A szalán ligandum az etilén-diamin szalicilaldehiddel képzett kettős Schiff-bázisának (szalén) redukált formája. A szalán típusú komplexeket egyre szélesebb körben alkalmazzák különböző folyamatok katalizálására. Ilyen katalitikus folyamatok többek között a hidrogénezési, a Heck, valamint a Suzuki reakciók.^{[5][8]}

A szalán irodalmi előállítása szerint először az anilinnel védett szalicilaldehid szulfonálását végezték, majd a termék védőcsoportját eltávolították, és etilén-diaminnal kapcsolták. A kapott szulfoszalént az utolsó lépésben nátrium-borohidriddel redukálták szulfoszalánná.^[4]

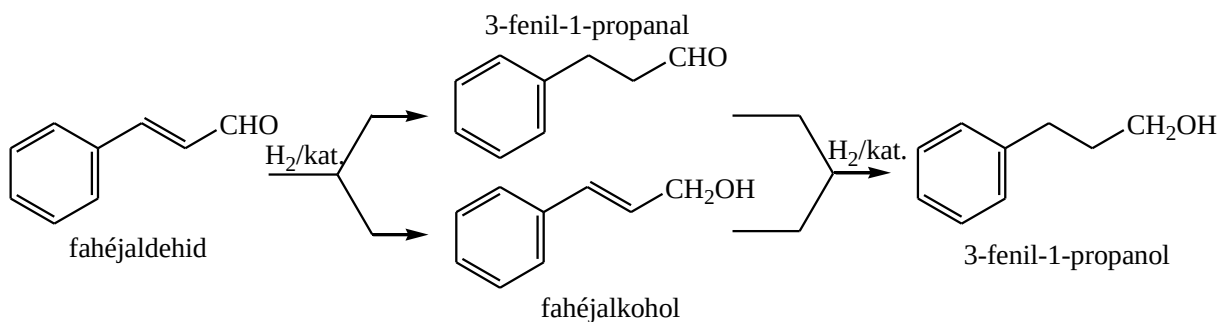
A Fizikai Kémiai Tanszéken kidolgozott új módszer lényege, hogy először a szalén ligandumot állítják elő szalicilaldehid és etilén-diamin kondenzációs reakciójában. Ezt

redukálják nátrium-borohidriddel, majd a kapott terméket szulfonálják tömény kénsav és óleum elegyében. Az előállított katalizátor sem szilárd formában, sem vizes oldatban nem oxidálódik, valamint hosszabb állásidő alatt sem veszít katalitikus aktivitásából.^{[5][8]}

A Pd-szulfoszalán komplex aktivitását allil-alkoholok hidrogénezési és redox izomerizációs folyamataiban vizsgálták. A kísérletek elvégzéséhez modellvegyületként az okt-1-én-3-olt választották. A vizsgálatokat 385:1 szubsztrát:katalizátor arány mellett, foszfát pufferben (pH = 6,05), 5 bar H₂ nyomáson és 80 °C hőmérsékleten végezték. A Pd-szulfoszalán komplex három ciklusban vesz részt az allil-alkoholok átalakulása során: hidrogénezéssel telítés történik a kiindulási anyagra nézve, redox izomerizáció során ketovegyület képződik, továbbá ennek redukciója történik meg katalitikus hidrogénezéssel. A kapott eredmények alapján elmondható volt, hogy az utóbbi sebessége lényegesen elmaradt a másik két folyamat sebességétől. Vizsgálták továbbá, hogy a keletkezett redox izomerizált termék (oktán-3-on) milyen gyorsan alakul át hidrogénezett terméké. Tapasztalatként megállapítható volt, hogy a csak oktán-3-ont tartalmazó reakcióelegy hidrogénezése során nem képződött termék. Az elegyhez 20 %-ban okt-1-én-olt adva kismértékű hidrogénezés játszódtott le a korábban említett körülmények között.^[5]

2.3. Fahéjaldehid mint modellvegyület

A fahéjaldehid nagyon jó modellvegyületnek bizonyul, mivel mind C=C, mind C=O telítetlen kötést tartalmaz, amelyek hidrogénezése kétféle reakcióúton mehet végbe (3. ábra). Az α , β - telítetlen aldehidek hidrogénezése során telített aldehid (3-fenil-1-propanal), telítetlen alkohol (fahéjalkohol), illetve telített alkohol (3-fenil-1-propanol) egyaránt képződhet. Ebből adódóan a katalizátor szelektivitása is vizsgálható a hidrogénezési folyamatokban.



3. ábra: Fahéjaldehid hidrogénezésének reakcióútjai

A Glasgowi Egyetemen korábban különböző palládium-foszfín komplexek hidrogénező tulajdonságát vizsgálták. Ehhez modellvegyületeként a fahéjaldehidet használták. A vizsgálatokhoz többek között $\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{PEt}_3)_2/\text{SiO}_2$, $\text{Pd}_2\text{Br}_4(\text{PMe}_3)_2/\text{SiO}_2$, $\text{Pd}_2\text{Br}_4(\text{PEt}_3)_2/\text{SiO}_2$ katalizátorokat használtak. A hidrogénezési reakciókat 95°C -on, atmoszférikus nyomású hidrogéngáz alatt végezték el, 25 ml dekalin, 0,25 ml fahéjaldehid (2 mmol) és 0,5 g katalizátor jelenlétében. A $\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{PEt}_3)_2/\text{SiO}_2$ esetében 0,85 mmol katalizátor mellett, 3 óra reakcióidő alatt 100 % konverzió volt megfigyelhető. 24 mol %-ban 3-fenil-1-propanol, 76 mol %-ban 3-fenil-1-propanal jelent meg termékként a reakcióelegyben. Ez alapján elmondható, hogy a $\text{C}=\text{C}$ kötés hidrogénezése játszódott le nagyobb mértékben, de a teljesen telített származék is megjelent az elegyben. A $\text{Pd}_2\text{Br}_4(\text{PMe}_3)_2/\text{SiO}_2$ és a $\text{Pd}_2\text{Br}_4(\text{PEt}_3)_2/\text{SiO}_2$ katalizátorok jelenlétében a reakció 100 %-ban szelektív a 3-fenil-1-propanalra nézve. 3 óra reakcióidő (1 bar nyomás, 95°C) alatt, 1,3 mmol $\text{Pd}_2\text{Br}_4(\text{PEt}_3)_2/\text{SiO}_2$ komplex használata esetében 100 % konverzió volt megfigyelhető, míg 0,73 mmol $\text{Pd}_2\text{Br}_4(\text{PMe}_3)_2/\text{SiO}_2$ katalizátor használata során az említett körülmények között csupán 61 %.^[6]

A Daliani Fizikai Kémiai Intézetben a fahéjaldehid redukcióját végezték el 1 bar nyomású hidrogéngáz alkalmazásával, PdCl_2 és $\text{PdCl}_2\text{-PPh}_3$ katalizátorok ($\text{Pd} = 4 \mu\text{mol}$) jelenlétében. Mindkét katalizátor vizsgálata során 4 mmol fahéjaldehid hidrogénezését 65°C -on, 10 ml absz. etanol jelenlétében végezték. A PdCl_2 katalizátor esetében 142 perc kevertetés esetén 63 % konverzió volt megfigyelhető, míg a $\text{PdCl}_2\text{-PPh}_3$ komplexszel 90 perc alatt 69 % konverziót értek el. Ezen katalizátorok használata során a termékek között a fahéjalkohol, a 3-fenil-1-propanol és a 3-fenil-1-propanal is megjelent. Mindkét katalizátor esetében elmondható, hogy nagyobb mértékben a $\text{C}=\text{C}$ kötés hidrogénezését segítette elő, de a reakcióelegyben a $\text{C}=\text{O}$ kötés hidrogénezése is lejátszódott. (A PdCl_2 komplex szelektivitási értékei: fahéjalkohol: 4, a 3-fenil-1-propanol: 36, 3-fenil-1-propanal: 60; a $\text{PdCl}_2\text{-PPh}_3$ komplex szelektivitási értékei (%): fahéjalkohol: 5, 3-fenil-1-propanol: 43, 3-fenil-1-propanal: 52).^[7]

A Debreceni Egyetem Fizikai Kémiai Tanszékén korábban is folytak fahéjaldehid hidrogénezési reakcióival kapcsolatos kísérletek. Ennek során többek között $[\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2]$ komplexet (mtppps = monoszulfonált trifenilfoszfín) és $[\text{RuCl}_2(\text{PTA})_4]$ (PTA = 1,3,5-triaza-7-foszfadamantán) katalizátort használtak. A $[\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2]$ katalizátor esetében 98 % konverziót értek el – 0,005 mmol $[\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2]$, 0,1 mmol mtppps, 1 mmol szubsztrát, 3 ml 5 M HCOONa vizes oldata, 80°C , reakcióidő 3 óra –, mely 100 %-ban szelektív fahéjalkoholra. A $[\text{RuCl}_2(\text{PTA})_4]$ komplex használata során

– 0,00625 mmol katalizátor, 3,96 mmol fahéjaldehid, 5 ml klórbenzol, 5 ml 5 M HCOONa vizes oldata, 80 °C, 3 óra reakcióidő – 21,2 % konverziót értek el. Utóbbi esetben szintén a C=O kötés hidrogénezése játszódott le 100 %-ban.^{[3][11]}

2.4. Szójalecitin mint modellvegyület

A gyógyszertárakban is kapható szójalecitin fontos táplálék-kiegészítő, mely nem más, mint telített, telítetlen és többszörösen telítetlen foszfolipidészterek keveréke. Ennek köszönheti jótékony élettani hatásait, hiszen a telítetlen zsírsavak kiemelt szerepet játszanak a vér káros koleszterinszintjének csökkentésében.

Munkám során olyan foszfolipid keveréket (sojalecitint) használtam, melyek zsírsavláncai az 1. táblázatban felsorolva láthatók (szénatomszám : kettős kötések száma) .

1. táblázat: Szójalecitin zsírsavláncai

Jelölés	Név	Összegképlet	Összetétel (%)
16:0	palmitinsav	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	26
18:0	sztearinsav	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	7
18:1	olajsav	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	17
18:2	linolsav	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	49
18:3	linolénsav	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	1

Az 1. táblázat utolsó oszlopában található adatokat magam határoztam meg a kísérleti rész 3.5. pontjában részletezett módon.

A szójalecitin meglehetősen sok komponenst tartalmazó összetett foszfolipidkeverék. Ennek ellenére az összes lipid komponens azonosítása megvalósítható. Továbbá elmondható, hogy alkalmas modellmembránnak, mert lipid kettősréteg állítható elő belőle. Metilészterre alakítást követően lehetővé válik a lipideket alkotó zsírsavak arányának gázkromatográfiásan történő meghatározása.

A Debreceni Egyetem Fizikai Kémiai Tanszékén már korábban is folytak liposzóma hidrogénezéssel kapcsolatos kísérletek. Ennek során többek között a [RhCl(PTA)₃] katalizátort is használták hidrogénezésre. 9,8×10⁻⁴ M katalizátor és 1 mg/ml lecitin koncentráció mellett, 95 kPa hidrogéngáz nyomáson, 37 °C-on, foszfát pufferben (pH = 4,70), 40 perc reakcióidő alatt 33,9 % konverziót értek el. Ebben az esetben a linolénsav teljes mértékben hidrogéneződött a rendszerben, míg a 18:0, 18:1 és 18:2 zsírsavak mennyisége növekedett. Ugyanilyen körülmények között, de 10 perc reakcióidő alatt már 17,0 %

konverzió értéket értek el. A linolénsav mennyisége az említett körülmények között már a felére csökkent.^[10]

A dioleilfoszfatidilkolin (DOPC) hidrogénezését $[\text{RhCl}(\text{PTA})_3]$ katalizátorral végezték, 5 perc reakcióidő után – $8,2 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ katalizátor, 0,28 mg/ml DOPC, 95 kPa hidrogéngáz nyomás, 37 °C, foszfát puffer (pH = 4,70) – már a reakcióelegyben megjelent termékként a sztearinsav (6,2 %).^[10]

Vígh L. és Joó F. a vízben oldódó $[\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_3]$ és $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ komplexeket használták modellmembrán módosítására. A $[\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_3]$ esetében már 1 óra reakcióidő alatt – 1 bar nyomás, 20 °C hőmérséklet, $[\text{Ru}]/[\text{lipid}] = 0,06$, 1 mg/ml liposzóma koncentráció – 16,7 % konverziót sikerült elérniük. A $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ katalizátor használatával azonban ugyanilyen körülmények között 3,2 % konverziót értek el. A ródium és a ruténium szulfonált foszfin ligandumot tartalmazó komplexeinek hátránya, hogy a biológiai minták tökéletesen nem mentesíthetők az oxigéntől, és ezek a komplexek vizes oldatban oxigénre igen érzékenyek.^{[3][12]}

3. Kísérleti rész

3.1. Felhasznált anyagok és vegyszerek

A kísérletek során használt toluol, kloroform, metanol, sósav, nátrium-hidroxid, kálium-hidroxid, dietil-éter és diklórmétán a VWR International Kft-től származik. A szójalecint a BiYo Product Kft. gyártja. A fahéjaldehidet, kálium-kloridot, óleumot, magnézium-szulfátot, etilén-diamint, szalicilaldehidet és nátrium-borohidridet a Sigma-Aldrich Kft-től szereztük be, míg az n-hexán a Merck Kft. terméke. Az ammónium-tetrakloropalladátot a Johnson Matthey multinacionális cégcsoporttól szereztük be. A kénsav a Scharlau Kft. terméke. Az argon és hidrogén gázt a Linde Gas Zrt. szállította.

3.2. Hidrogénezési reakciók kísérleti berendezései

A hidrogénezési reakciókat erre a célra kialakított nyomásálló üvegreaktorban hajtottam végre. A reaktor fala vastag üvegből készült és speciális kialakítású fejjel van ellátva, amely nyomásmérővel, tűszelepes gázbevezetővel és gumiszeptummal rendelkezik. Biztonsági okokból a reaktor üvegére a mérések ideje alatt sűrű szövésű dróthálót húztam. A reakciók ideje alatt az állandó hőmérsékletet Thermo Scientific Haake DC10-K10 termosztáttal biztosítottam. Az ultrahangos szonikáláshoz használt műszer Branson Sonifier 250 típusú. Az ampullák termosztálásához MBT 250 blokktermosztátot használtam.

Valamennyi reakció reprodukálhatósága végett párhuzamos reakciókat végeztem, mindegyik esetben a szórás 5 % alatt volt, ezért a későbbiekben feltüntetett táblázatok átlag konverzió értékeket tartalmaznak.

3.3. Palládium-szulfoszalán komplex előállítása

A komplex előállításához első lépésben a szalén ligandumot állítottam elő. 10 ml (0,102 mol) szalicilaldehidet 150 ml absz. etanolban oldottam, majd lassan 3,42 ml (0,051 mol) etilén-diamint csepegtettem hozzá. A gyorsan kiváló sárga szalén terméket szűrtem, majd absz. etanollal mostam. (Kitermelés: 87,7 %)

A második, redukciós lépésben az előállított szalén 5,48 g-ját (0,021 mol) 90 ml diklórmétánban oldottam, majd az elegyet 0 °C-ra hűtöttem. Az elegyhez 1,60 g (0,043 mol) nátrium-borohidrid 12 ml metanolban oldott és néhány csepp tömény kálium-hidroxidot tartalmazó oldatát csepegtettem. A pH-t 1 M-os sósavoldattal 6-ra állítottam. A reakcióelegyet 1 éjszakán keresztül kevertettem, majd az oldószert lepároltam, és 90 ml ioncserélt vizet adtam hozzá. A pH-t 1 M-os sósavoldattal 4-5 körültre állítottam. A fehér színű szalán terméket szűrtem, hideg ioncserélt vízzel, absz. etanollal mostam, és dietil-éterrel szárítottam. (Kitermelés: 50,1 %)

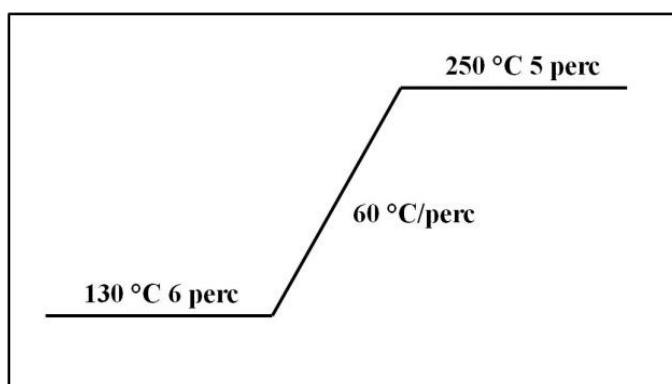
Harmadik lépésben szulfonáltam a szalán ligandumot. 1 ml tömény kénsav és 4 ml óleum keverékéhez adagoltam az előző lépésben előállított ligandumot. A reakcióelegyet 30 percig kevertettem, majd 20 ml, 0 °C-ra hűtött vízre öntöttem. A kapott oldat pH-ját tömény nátrium-hidroxiddal 5-re állítottam. Egy éjszakára hűtőbe helyeztem, mialatt kivált a fehér színű szilárd anyag, mely a szulfonált szalán ligandum. A kivált anyagot szűrtem, hideg ioncserélt vízzel mostam és dietil-éterrel szárítottam. (Kitermelés: 45,5 %)

Az előállított redukált ligandum 114,3 mg-ját (0,24 mmol) 4 ml ioncserélt vízben oldottam pár csepp nátrium-hidroxid segítségével, majd 73,9 mg (0,26 mmol) ammónium-tetrakloropalladátot adtam hozzá, majd 60 °C-on egy éjszakán át kevertettem. Az elegyet lehűtve, 2 órán át fagyasztoóban tárolva kivált a sárga színű palládium-szulfoszalán komplex. Az elegyet szűrtem, abszolút etanollal mostam és dietil-éterrel szárítottam. (Kitermelés: 10,1 %)

3.4. Fahéjaldehid hidrogénezése Pd-szulfoszalán komplex katalizátorral

Az előzőek szerint elkészített komplex 1 mg/ml-es vizes oldatából 150 µl-t (0,25 µmol) 3 ml ioncserélt vízhez adtam, és ebbe az elegybe adott mennyiségű fahéjaldehidet injektáltam. A rendszert oxigénmentesítettem vákuum és argon váltakozásával, majd hidrogén atmoszféra alá helyeztem. Az elegyeket különböző hőmérsékleteken kevertettem Velp Scientifica Magnetic Stirrer típusú mágneses keverővel. A reakció

lejátszódását követően a reakcióelegyet hagytam lehűlni. A lehűlést követően a reakcióelegyet összeráztam, majd a reakcióelegyből kivett 1 ml mintát 1 ml toluollal vortex segítségével összekevertem. A szétválást követően a felső, szerves fázist szárítás céljából MgSO_4 -on át szűrtem mintatartókba. A minták analízisét az Agilent Technologies 7890 A gázkromatográf készüléken végeztem, HP-5 (5 % fenil-metil-sziloxánt tartalmazó) és OPTIMA ($0,25 \mu\text{m} \times 30 \text{ m} \times 0,32 \text{ mm}$) kolonnán, vivőgázként nitrogént használtam. A mérések időtartama 13 perc volt. A 4. ábrán látható a HP-5 és az OPTIMA kolonnán a komponensek meghatározására alkalmazott hőmérsékletprogram. Az injektor hőmérséklete 250°C , a detektor hőmérséklete 300°C volt.



4. ábra: Fahéjaldehid és telített származékainak gázkromatográfiás hőmérsékletprogramja

3.5. Liposzóma hidrogénezése Pd-szulfoszalán komplex katalizátorral

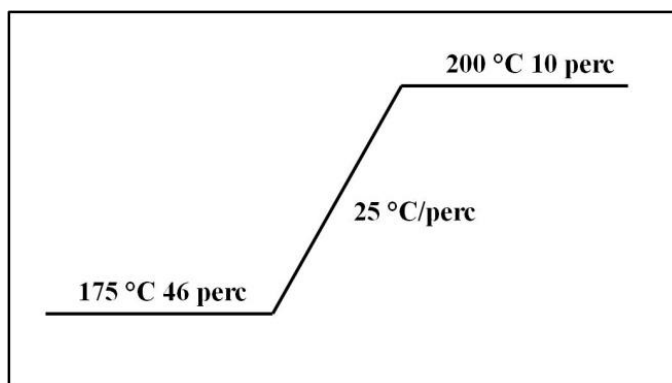
A vizsgálatokhoz 10 ml 1 mg/ml-es liposzóma vizes diszperzióját készítettem el. A kimért 10 mg szójalecitint 1 ml kloroformban oldottam fel, majd argon alatt lepároltam róla az oldószert. Ezt követően 10 ml ioncserélt vizet adtam hozzá, majd szonikáltam háromszor két percig, ötös fokozaton, 40 %-on Branson Sonifier 250 készülékkel. Az oldat túlmelegedése esetén két szonikálás között folyó vízben hűtöttem. Az így elkészített liposzóma oldat 3 ml-ét nyomásálló csőbe helyeztem $44 \mu\text{l}$ ($7,5 \times 10^{-5} \text{ mol}$) katalizátor törzsoldattal (1 mg/ml). Vákuum és argon segítségével oxigénmentesítettem, majd hidrogén atmoszféra alá helyeztem. A hidrogén atmoszféra alatt lévő elegyet 30°C , illetve 37°C -on kevertettem, változtatva a reakcióidőt és a hidrogéngáz nyomását.

A reakció lejátszódása után a reakcióelegyből, illetve az eredeti liposzóma oldatból is 1-1 ml mintát kémcsőbe mértem. A mintákhoz 5,6 ml kloroform : metanol 1:2 arányú elegyét adtam, majd vortex (Velp Scientifica) segítségével összekevertem. Ezt követően 1,9 ml 0,2 M kálium-klorid oldatot adtam az elegyhez és homogenizáltam az oldatokat, végül 1,9 ml

kloroformot adtam hozzá. A keverést követően hagytam a fázisokat szétválni. A felső, vizes fázist eltávolítottam, az alsó, szerves fázist MgSO_4 -on szárítottam és redős szűrőpapíron keresztül ampullába szűrtem. Az oldószert argon alatt lepároltam, a mintákhoz 4 ml 5 % sósavat tartalmazó metanolt adtam. Az ampullákat leforrasztottam, majd 2 órán keresztül $80\text{ }^\circ\text{C}$ -on termosztáltam, hogy az átészterésítés teljes mértékben végbemenjen. A mintákat a gázkromatográfiás mérésig hűtőben tároltam. Az ampullákból a metil-észtereket tartalmazó oldatokat kémcsőbe pipettáztam. 2-2 ml n-hexánt és 1-1 ml ioncserélt vizet hozzáadva vortex segítségével összeráztam. A felső, szerves fázist, mely az észtereket tartalmazza, MgSO_4 -on szárítottam, redős szűrőn keresztül csúcsos végű kémcsőbe szűrtem. A mintát argon alatt bepároltam, majd 20 μl hexánt adtam hozzá. A méréshez 2 μl mintát injektáltam Hamilton fecskendő segítségével a műszerbe, ahol 57 perces méréseket végeztem.

A Hewlett Packard 5890 Series II. gázkromatográf beállításai:

- HP-ULTRA2 $25\text{ m} \times 0,2\text{ mm}$ kolonna
- vivőgáz: argon
- detektor: FID
- Injector A, B: $250\text{ }^\circ\text{C}$
- Detector A, B: $250\text{ }^\circ\text{C}$



5. ábra: Lipid komponensek gázkromatográfiás hőmérsékletprogramja

4. Eredmények és értékelésük

4.1. Fahéjaldehid hidrogénezése

A vizsgált reakciók esetében főként 3-fenil-1-propanal és fahéjalkohol (3-fenilprop-2-én-1-ol) keletkezett, míg a teljesen telített származék, a 3-fenilpropán-1-ol csak elhanyagolható mennyiségben jelent meg, vagy meg sem jelent a reakcióelegyen.

Vizsgáltam a fahéjaldehid hidrogénezési reakcióját Pd-szulfoszalán katalizátorral, változtatva a szubsztrát : katalizátor arányt, a hidrogéngáz nyomását, a hőmérsékletet és a reakcióidőt.

A táblázatokban feltüntetett szelektivitási értékeket az alábbi módon számoltam ki:

$$S(\%) = 100 \times \frac{\text{aldehid} - \text{alkohol}}{\text{aldehid} + \text{alkohol}}$$

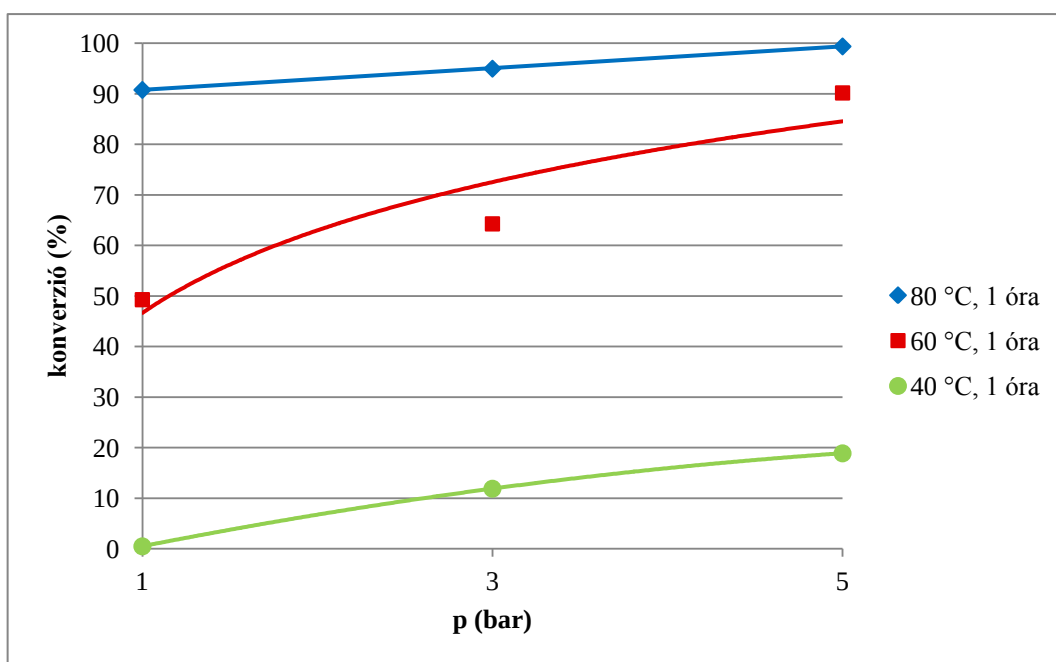
4.1.1. Fahéjaldehid hidrogénezésének nyomásfüggése

Vizsgáltam a fahéjaldehid hidrogénezési folyamatát a Pd-szulfoszalán katalizátorral különböző hőmérséklet és hidrogénnyomás értékeken, állandó szubsztrát : katalizátor arány és reakcióidő mellett.

2. táblázat: Fahéjaldehid hidrogénezésének konverzió és szelektivitás értékei, 1 óra

T (°C)	p (bar)	Konverzió (%)	Szelektivitás (%)
40	1	0,5	-
	3	11,9	91,3
	5	18,9	96,3
60	1	49,3	68,5
	3	64,3	84,8
	5	90,2	93,1
80	1	90,8	66,7
	3	95,0	82,7
	5	99,4	83,4

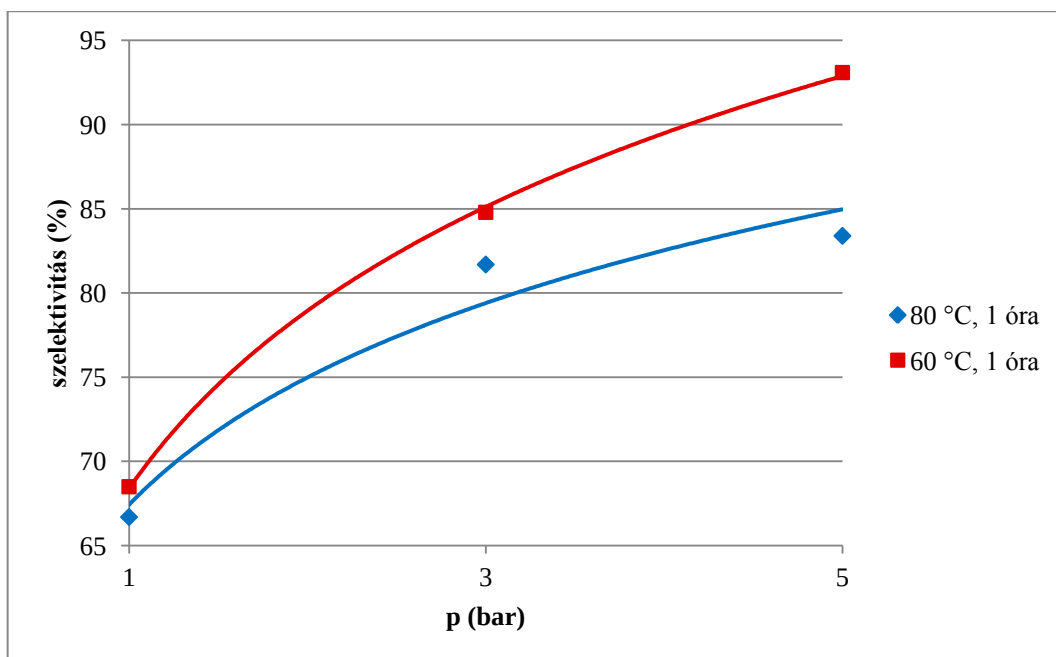
Körülmények: $n_{\text{fahéjaldehid}} = 2,5 \times 10^{-4}$ mol, $n_{\text{kat.}} = 2,5 \times 10^{-7}$ mol, 3 ml ioncserélt víz



6. ábra: Fahéjaldehid hidrogénezésének nyomásfüggése

A 6. ábrán látszik, hogy 1 bar nyomást alkalmazva, 1 óra alatt, 37 °C-on alig figyelhető meg konverzió (~ 0,5 %). Ilyen körülmények között csak a teljesen hidrogénezett termék (3-fenil-1-propanol) jelenik meg a reakcióelegyben, de csak kis mennyiségben (0,5 %). Míg 1 óra reakcióidő alatt, 60 °C-on, 1 bar nyomáson ~ 40 % konverziót sikerült elérni, a nyomást 5 barra növelve a konverzió ~ 90 %-ra növekedett. 80 °C-on, 1 óra elteltével már 1 bar nyomáson is jelentős csökkenés figyelhető meg a fahéjaldehid mennyiségében: a konverzió ~ 91 %. A teljesen telített termék, a 3-fenil-1-propanol csak meghatározott körülmények között – 80 °C-on 5 bar, 60 °C-on 1 bar hidrogénnyomáson, 40 °C-on minden nyomásértéken – mutatható ki, de akkor is csak igen kis mennyiségben (max. 0,5 %). (ld. Függelék 10. táblázat)

Az eredményekből látszik, hogy a 40 °C-on, 1 bar hidrogénnyomáson elvégezett reakciót leszámítva (ez esetben a teljesen telített származék jelent meg az elegyben), valamennyi esetben a C=C kettős kötés redukciója játszódott le nagyobb mértékben.



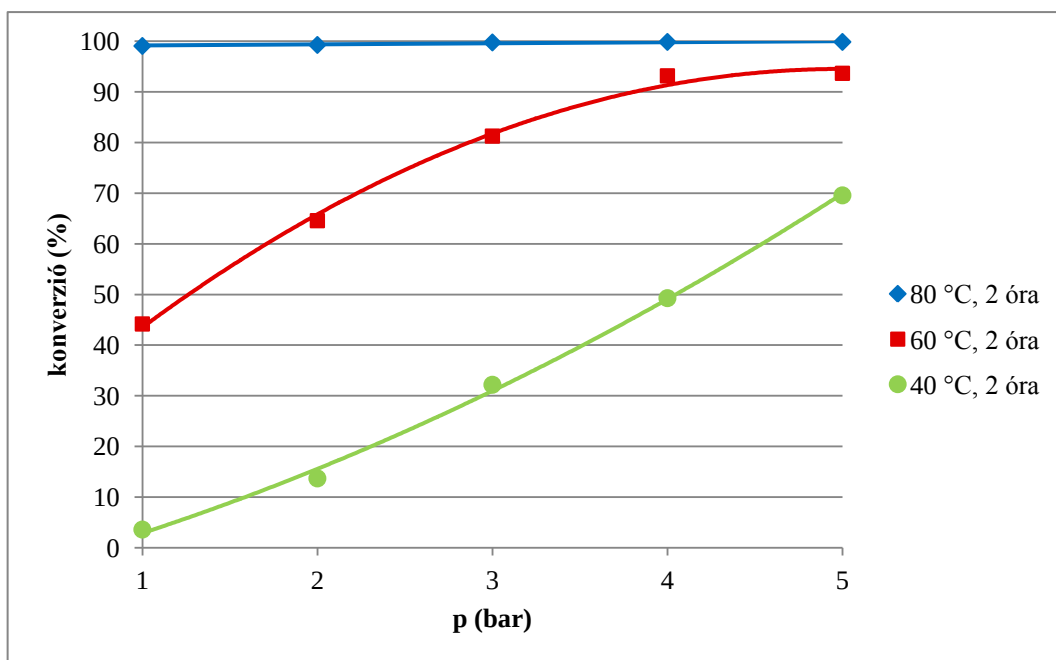
7. ábra: Nyomás növelésének hatása a szelektivitásra

1 bar nyomáson 60 és 80 °C-on is ~ 70 % szelektivitást értem el, azonban a nyomás 5 barra növelésével 60 °C-on ~ 93 %-os, 80 °C-on ~ 83 %-os szelektivitást sikerült elérni. Ezek alapján elmondható, hogy alacsonyabb hőmérsékleten nagyobb mértékű a szelektivitás. A hőmérséklet növelése a szelektivitási értékek csökkenését idézte elő. (7. ábra)

3. táblázat: Fahéjaldehid hidrogénezésének konverzió és szelektivitás értékei, 2 óra

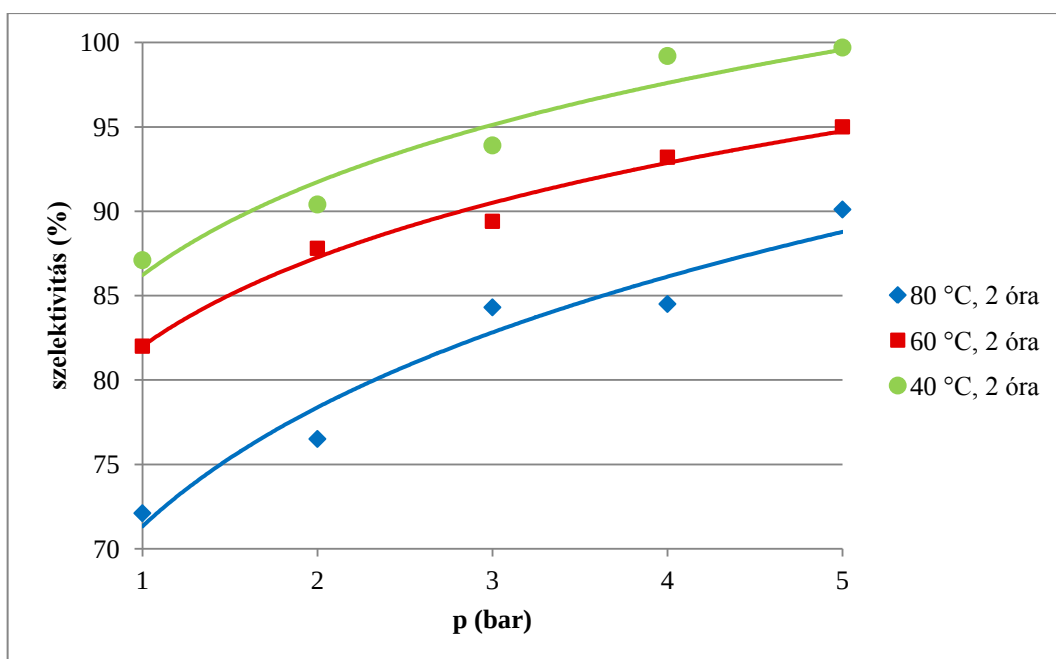
T (°C)	p (bar)	Konverzió (%)	Szelektivitás (%)
40	1	3,6	87,1
	2	13,7	90,4
	3	32,2	93,9
	4	49,3	99,2
	5	69,6	99,7
60	1	44,2	82,0
	2	64,6	87,8
	3	81,3	89,4
	4	93,2	93,2
	5	93,7	95,0
80	1	99,1	72,1
	2	99,3	76,5
	3	99,8	84,3
	4	99,9	84,5
	5	99,9	90,1

Körülmények: $n_{\text{fahéjaldehid}} = 2,5 \times 10^{-4}$ mol, $n_{\text{kat.}} = 2,5 \times 10^{-7}$ mol, 3 ml ioncserélt víz



8. ábra: Fahéjaldehid hidrogénezésének nyomásfüggése

Mint ahogy a 8. ábra mutatja, 2 óra reakcióidő esetén, 80 °C-on már 1 bar nyomáson is a fahéjaldehid közel 100 %-a hidrogéneződött. 60 °C-on azonban hasonló konverziót (93,2 %) 4 bar nyomáson sikerült elérni, míg 40 °C-on 5 bar nyomáson is csak ~70%-os a konverzió. Valamennyi hőmérsékleten megfigyelhető, hogy a 3-fenil-1-propanal lett a reakció főterméke, a C=O kötés redukciója csak kis mértékben következett be a reakció során. (ld. Függelék 11. táblázat)

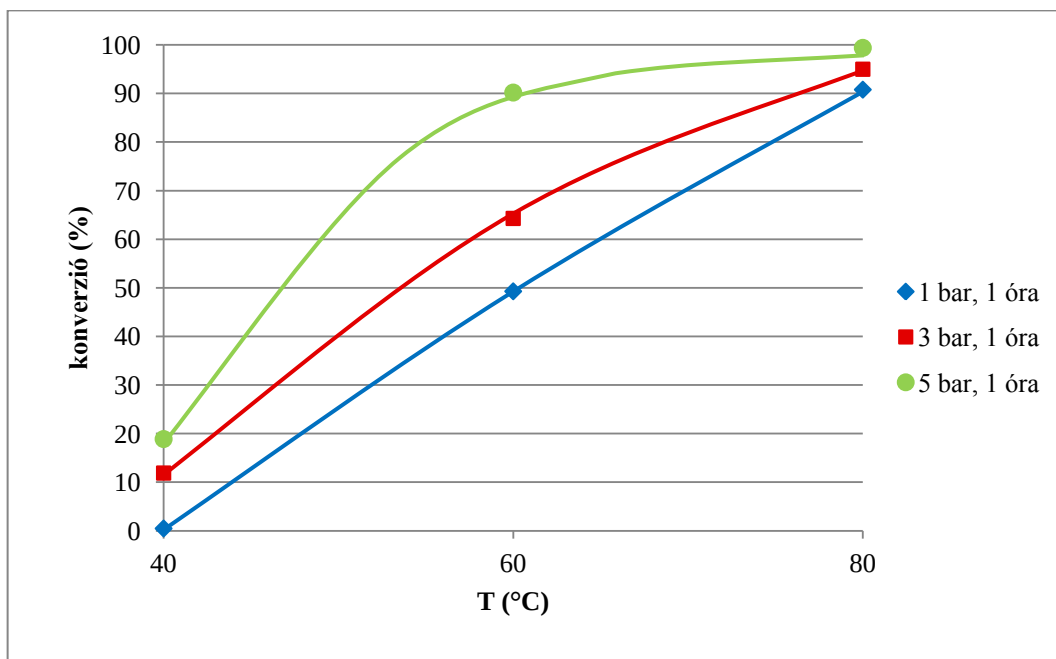


9. ábra: Nyomás növelésének hatása a szelektivitásra

A nyomás növelésével valamennyi hőmérsékleten – 2 óra reakcióidő alatt – a szelektivitás értékek növekedése figyelhető meg. 80 °C-on, 5 bar nyomáson a szelektivitás érték ~ 90 %. Alacsonyabb hőmérsékleten (40 °C) viszont már 2 bar nyomáson sikerült elérni a ~ 90 %-os szelektivitás értéket. 40 °C-on, 5 bar nyomáson a szelektivitás érték már közel 100 %-os. A tapasztalatok alapján tehát elmondható, hogy alacsonyabb hőmérsékleten nagyobb mértékű szelektivitás mutatkozott, melyet a nyomás növelésével tovább sikerült növelni.

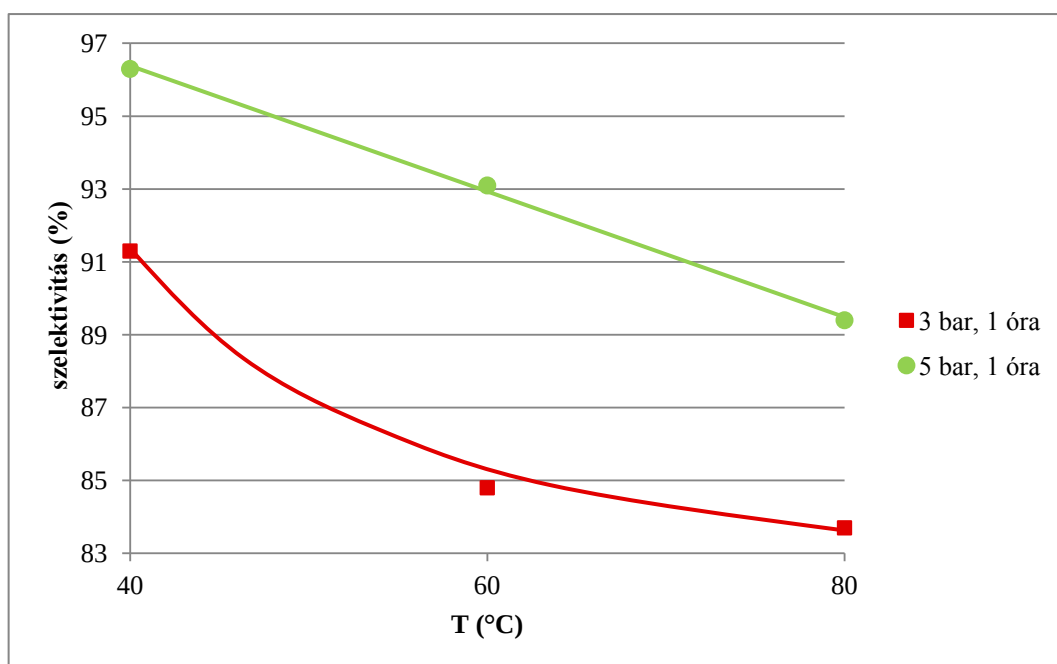
4.1.2. Fahéjaldehid hidrogénezésének hőmérsékletfüggése

Különböző hőmérséklet és hidrogénnyomás értékeken, állandó szubsztrát : katalizátor arány és reakcióidő mellett tanulmányoztam a fahéjaldehid hidrogénezési folyamatát a Pd-szulfoszalán katalizátorral. (2. táblázat, 3. táblázat)



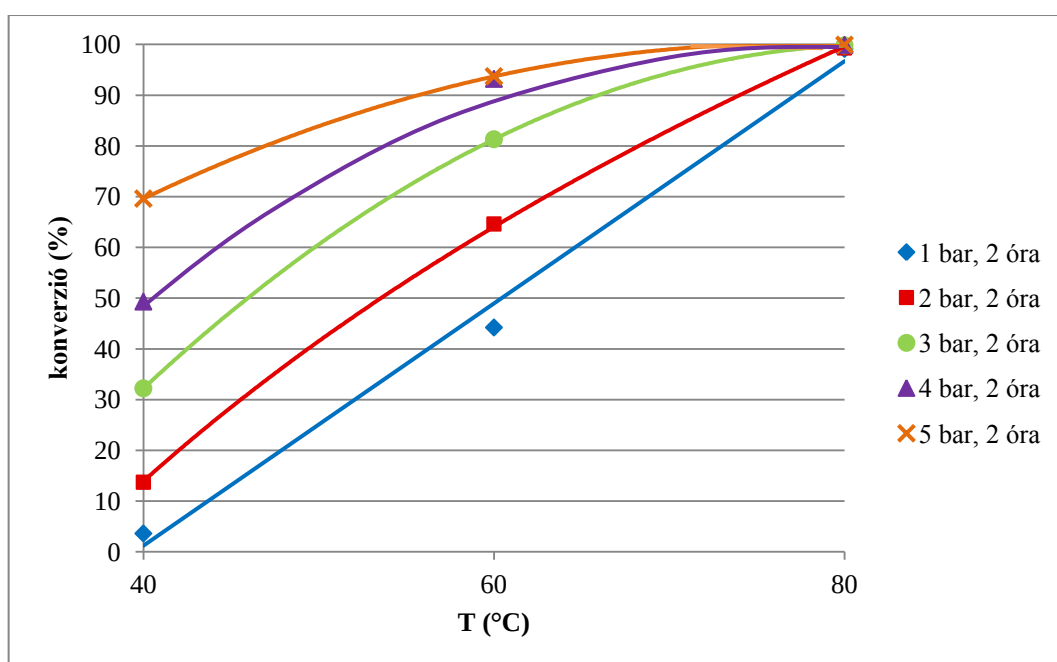
10. ábra: Fahéjaldehid hidrogénezésének hőmérsékletfüggése, 1 óra

1 bar nyomást alkalmazva, 1 óra alatt, 40 °C-on alig figyelhető meg konverzió (0,5 %). Ilyen körülmények között csak a teljesen hidrogénezett származék (3-fenil-1-propanol) jelenik meg a reakcióelegyben, de csak igen kis mennyiségben. (ld. Függelék 13. táblázat) A hőmérséklet 60 °C-ra emelésével azonban a fahéjaldehid ~ 50 %-a átalakult. 80 °C-on a konverzió értéke már több mint 90 %. Elmondható, hogy a hőmérséklet növelésével valamennyi esetben nagymértékű konverziónövekedés volt tapasztalható.



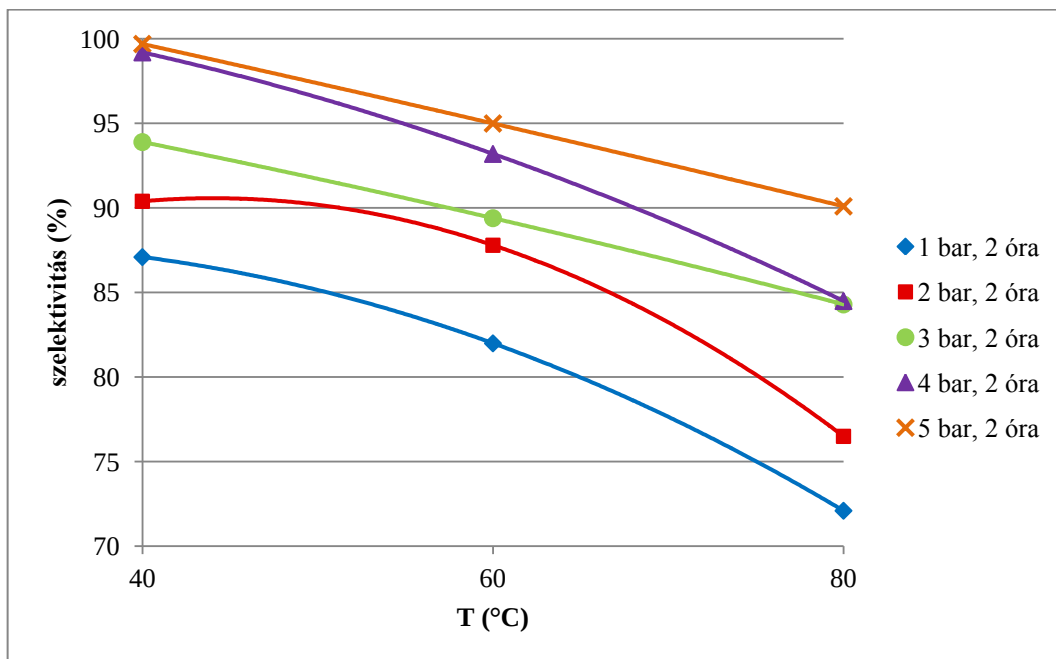
11. ábra: Hőmérséklet növelésének hatása a szelektivitásra, 1 óra

Mint az a 2. táblázat és a 11. ábra alapján elmondható, a katalizátor ezekben az esetekben is a C=C kötés hidrogénezését segítette elő nagyobb mértékben. Azonban valamennyi nyomáson (1, 3, 5 bar) 60 és 80 °C-on már megfigyelhető a fahéjalkohol jelenléte is. (ld. Függelék 13. táblázat)



12. ábra: Fahéjaldehid hidrogénezésének hőmérsékletfüggése, 2 óra

A konverzió értékek növekedése 2 óra reakcióidő mellett is megfigyelhető a hőmérséklet emelésével. Míg 1 bar nyomáson, 40 °C-on 2 óra alatt csak ~ 4 % konverziót sikerült elérni, addig 80 °C-on, ugyanilyen körülmények között a konverzió értéke már ~ 100 %. A nyomás 5 barra emelésével már 40 °C-on ~ 70%-os konverzió érhető el. A hőmérséklet további emelésével a konverzió értékek (60 °C és 80 °C) már 90 % felettinek adódtak. (ld. 3. táblázat)



13. ábra: Hőmérséklet növelésének hatása a szelektivitásra, 2 óra

A hőmérséklet növekedésével megfigyelhető a szelektivitás értékek kismértékű csökkenése. Elmondható, hogy alacsonyabb nyomáson (1-2 bar) a szelektivitás értékek csökkenése nagyobb mértékű a hőmérséklet emelésével. (ld. 3. táblázat)

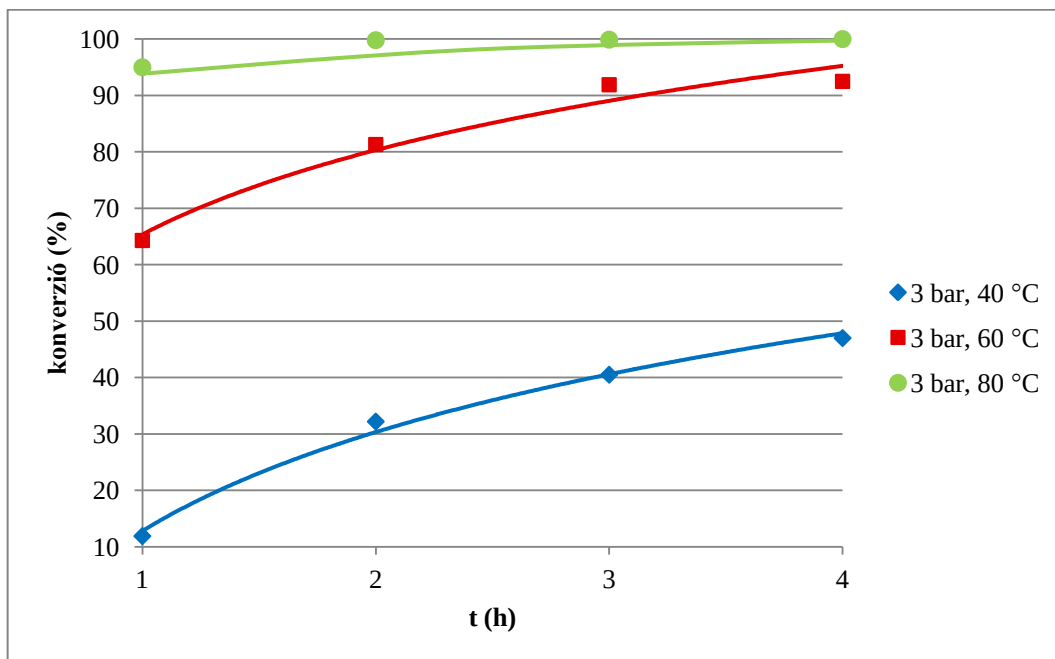
4.1.3. Fahéjaldehid hidrogénezésének időfüggése

Tanulmányoztam a fahéjaldehid hidrogénezési folyamatát Pd-szulfoszalán katalizátorral különböző reakcióidő és hőmérséklet mellett, állandó szubsztrát : katalizátor arány és hidrogénnyomás értékeken.

4. táblázat: Fahéjaldehid hidrogénezésének konverzió és szelektivitás értékei, 3 bar

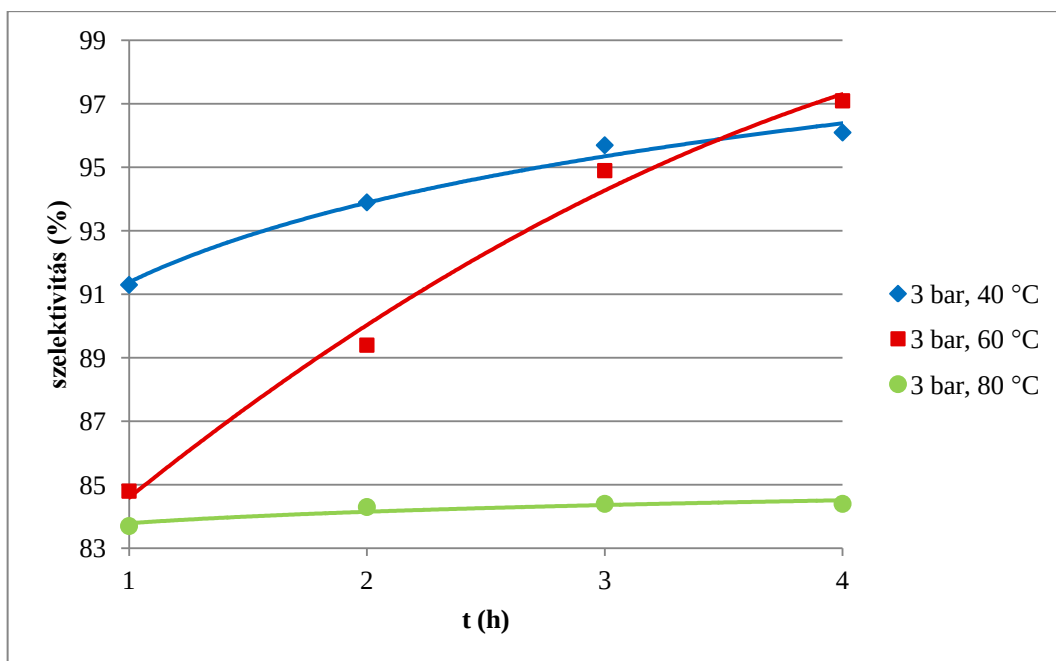
T (°C)	t (h)	Konverzió (%)	Szelektivitás (%)
40	1	11,9	91,3
	2	32,2	93,9
	3	40,5	95,7
	4	47,0	96,1
60	1	64,3	84,8
	2	81,3	89,4
	3	91,9	95,0
	4	92,5	97,1
80	1	95,0	82,7
	2	99,8	84,3
	3	99,9	84,4
	4	100,0	84,4

Körülmények: $n_{\text{fahéjaldehid}} = 2,5 \times 10^{-4}$ mol, $n_{\text{kat.}} = 2,5 \times 10^{-7}$ mol, 3 ml ioncserélt víz



14. ábra: Fahéjaldehid hidrogénezésének időfüggése, 3 bar

A 14. ábra alapján elmondható, hogy 3 bar nyomáson és 80 °C-on már az 1. órában is ~ 95 % konverziót értem el. A 2. óra elteltével a konverzió már ~ 100 %. A többi esetben (60 °C és 40 °C) is megfigyelhető, hogy a reakcióidő növelésével a konverzió értékek is növekednek.



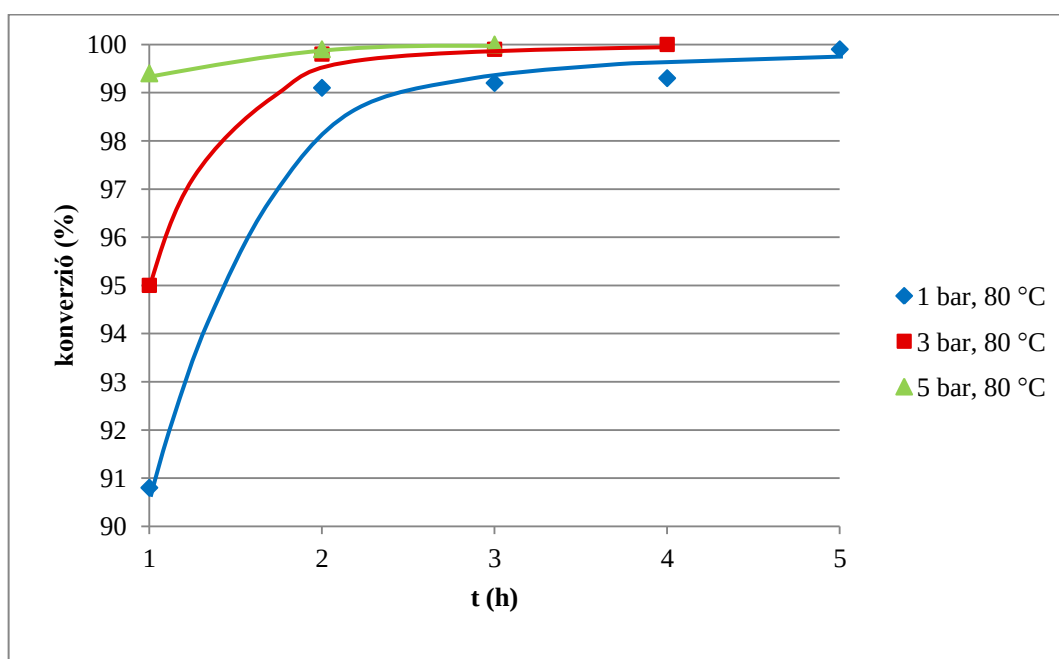
15. ábra: Reakcióidő növelésének hatása a szelektivitásra, 3 bar

A 15. ábraán megfigyelhető, hogy mind a C=C, mind a C=O kötés hidrogénezése megfigyelhető a reakcióelegyekben, de a C=C kötés telítése nagyobb mértékben játszódtott le minden esetben, melyet a szelektivitás értékek növekedése is alátámaszt. 40 és 60 °C-on a szelektivitás értékek növekedése figyelhető meg, mely szerint a reakcióidő növelésével egyre nagyobb arányban képződik a 3-fenil-1-propanal, azaz a C=C kötés telítésével keletkezett termék. Ellenben 80 °C-on, 3 bar nyomáson, nem figyelhető meg az idő előrehaladtával jelentős mértékű változás a szelektivitás értékekben.

5. táblázat: Fahéjaldehid hidrogénezésének konverzió és szelektivitás értékei, 80 °C

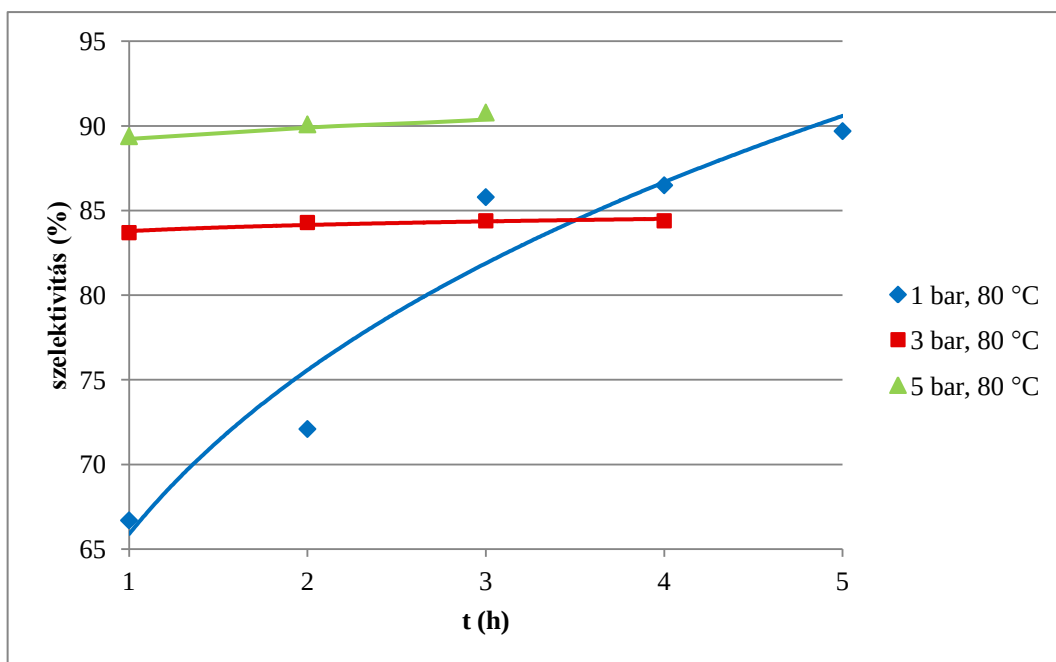
p (bar)	t (h)	Konverzió (%)	Szelektivitás (%)
1	1	90,8	66,7
	2	99,1	72,1
	3	99,2	85,8
	4	99,3	86,5
	5	99,9	89,7
3	1	95,0	82,7
	2	99,8	84,3
	3	99,9	84,4
	4	100,0	84,4
5	1	99,4	83,4
	2	99,9	90,1
	3	100,0	90,8

Körülmények: $n_{\text{fahéjaldehid}} = 2,5 \times 10^{-4}$ mol, $n_{\text{kat}} = 2,5 \times 10^{-7}$ mol, 3 ml ioncserélt víz



16. ábra: Fahéjaldehid hidrogénezésének időfüggése, 80 °C

Ahogy a 16. ábra szemléletes, már 1 bar nyomáson és 80 °C-on 1 óra elteltével ~ 90 % konverziót értem el. Valamennyi esetben elmondható, hogy a konverziók 80 °C-on a 2. órában már minden nyomásérték esetében (1, 3, 5 bar) 99 % felett voltak. Az 1 bar hidrogénnyomáson, 80 °C-on elvégzett 5 órás kísérlet esetében 100 % konverzió értéket kaptam.



17. ábra: Reakcióidő növelésének hatása a szelektivitásra, 80 °C

A reakcióidő növelésével – 1 bar, 80 °C-os reakciót leszámítva – nem figyelhető meg jelentős mértékű változás a szelektivitás értékekben. 1 bar, 80 °C-os reakcióelegy összetételében jól látható, hogy 3 óra elteltével a szelektivitás érték jelentős mértékben változik. Míg 1 óra alatt ~ 67 %, 2 óra alatt ~ 72 % addig 3 óra reakcióidő alatt ~ 85 % a szelektivitás érték, tehát a 3-fenil-1-propanal aránya a reakcióidő növelésével – 1 bar, 80 °C – növekedett. A termékek arányát tekintve valamennyi esetben továbbra is a C=C kötés telítésével keletkező vegyületek aránya dominál.

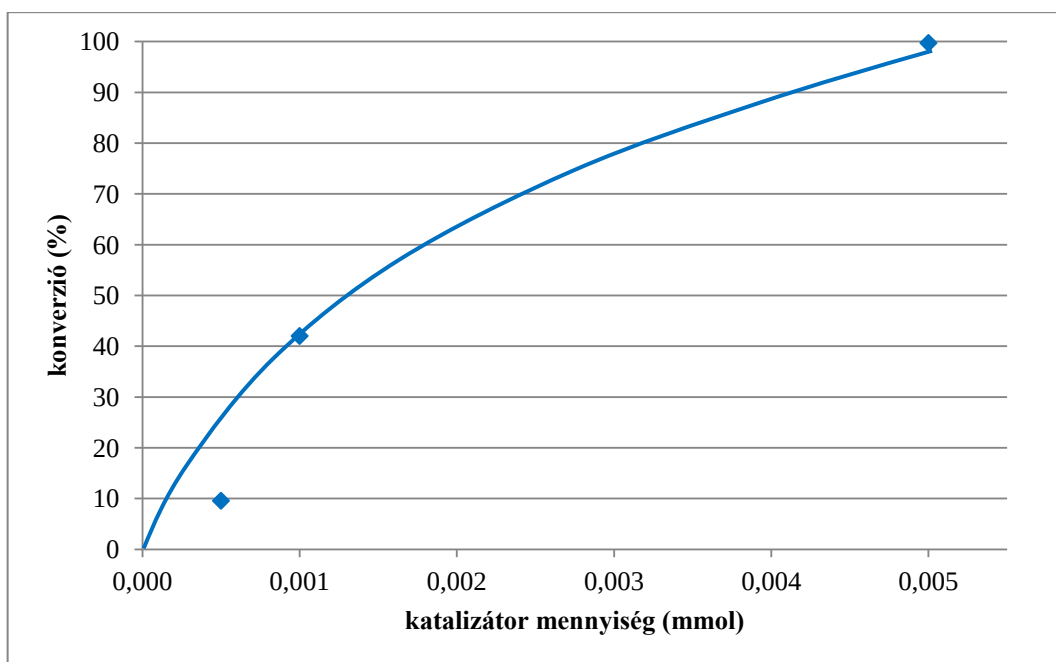
4.1.4. Szubsztrát : katalizátor arány változásának hatása a fahéjaldehid hidrogénezésére

A Pd-szulfoszalán katalizátor mennyiségének hatását vizsgáltam állandó reakcióidő, hidrogénnyomás, hőmérséklet és fahéjaldehid mennyiség mellett.

6. táblázat: Szubsztrát : katalizátor arány változásának hatása a fahéjaldehid hidrogénezésére

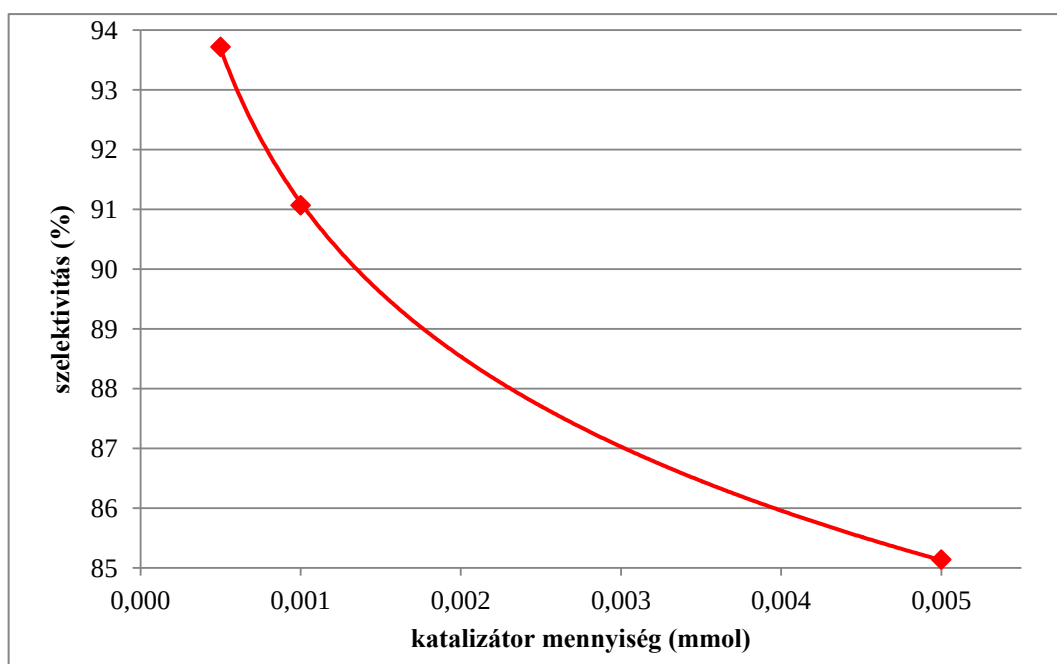
katalizátor mennyiség (mmol)	0,0005	0,001	0,005
szubsztrát:katalizátor	1000:1	500:1	100:1
3-fenil-1-propanal	9,3	40,1	92,2
3-fenil-1-propanol	0,0	0,1	0,2
fahéjaldehid	90,5	58,0	0,3
fahéjalkohol	0,3	1,9	7,3
konverzió (%)	9,6	42,0	99,7
szelektivitás (%)	93,7	91,1	85,1

Körülmények: $n_{\text{fahéjaldehid}} = 0,5 \text{ mmol}$, $p = 1 \text{ bar}$, $T = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 3 \text{ óra}$, 3 ml ioncserélt víz



18. ábra: Katalizátor mennyiségének hatása a fahéjaldehid hidrogénezésére, 1 bar, 40 °C, 3 óra

A 18. ábra alapján elmondható, hogy a katalizátor mennyiségének növelése elősegíti a fahéjaldehid hidrogénezési folyamatát. Míg 1 bar nyomáson, 40 °C-on, 3 óra reakcióidő alatt, 1000 : 1 szubsztrát : katalizátor arány esetén csak ~ 10 % konverzió érhető el, addig ugyanilyen körülmények között, de 100 : 1 arány esetén a konverzió értéke közel 100 %-ra növekszik.



19. ábra: Katalizátor mennyiségének hatása a fahéjaldehid hidrogénezésének szelektivitására, 1 bar, 40 °C, 3 óra

Megfigyelhető továbbá, hogy a szelektivitás érték a katalizátor mennyiségének növelésével csökken. Míg 1000 : 1 szubsztrát : katalizátor aránynál a szelektivitás ~ 94 %, addig az arány 100:1 értékre növelésével a szelektivitás ~ 85 %-ra csökkent.

4.2. Liposzóma hidrogénezése

A konverzió meghatározásában a palmitinsav (16:0) mennyisége nem szerepel, mert nem változik a hidrogénezési reakcióban. Ennek oka, hogy a vizsgált lipidkeverék nem tartalmaz 16 szénatomszámú telítetlen komponenst. A konverzió meghatározásában csak a 18 szénatomot tartalmazó zsírsavak (18:0, 18:1, 18:2, 18:3) szerepelnek, mert ezek aránya változik meg a hidrogénezés során.

4.2.1. Liposzóma hidrogénezésének időfüggése

A telítetlen zsírsavak esetén a csúcs alatti terület teljes zsírsav tartalomhoz viszonyított arányát szorozni kell a telítetlen kötések számával ahhoz, hogy a telítetlenség mértékét kiszámolhassuk.

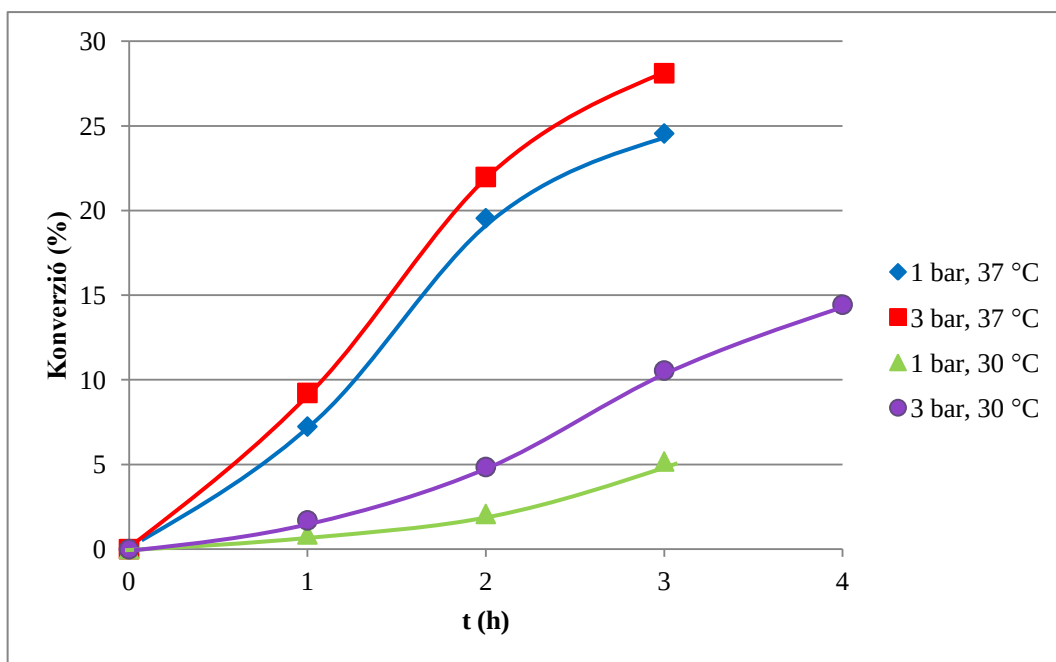
Ez esetben a konverzió kiszámításához a hidrogénezést követő telítetlenségi fokot kell összehasonlítani a kezdeti telítetlenségi fokkal (A = csúcsterület):

$$\text{Konverzió} = 100 \times \left(1 - \frac{[A(18:1)_t + 2 \times A(18:2)_t + 3 \times A(18:3)_t]}{[A(18:1)_0 + 2 \times A(18:2)_0 + 3 \times A(18:3)_0]} \right)$$

7. táblázat: Liposzóma hidrogénezés konverzió értékei

p (bar)	T (°C)	t (h)			
		1	2	3	4
1	30	0,9	2,1	5,2	-
	37	7,3	19,6	24,6	-
3	30	1,7	4,9	10,6	14,5
	37	9,2	22,0	28,1	-

Körülmények: $c_{\text{liposzóma}} = 1,0 \text{ mg/ml}$, $V_{\text{oldat}} = 3 \text{ ml}$, $c_{\text{kat.}} = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$



20. ábra: Liposzóma hidrogénezésének időfüggései

A 7. táblázat adatait ábrázolva megfigyelhető (20. ábra), hogy a reakcióidő növelésével a hidrogénezés nagyobb mértékű. 1 óra alatt, 30 °C-on, 1 bar nyomáson alig figyelhető meg konverzió (0,9 %), a nyomást 3 barra növelve (1 óra, 30 °C) a konverzió már 1,7 %. Azonban 1 óra reakcióidő alatt, 37 °C hőmérsékleten, 1 bar nyomáson ~ 7 % konverzió figyelhető meg. A reakcióidő 3 órára növelésével (1 bar, 37 °C) a konverzió érték már ~ 25 %. 3 bar nyomáson azonban (3 óra alatt, 37 °C) ~ 30 % konverzió volt elérhető. A kapott eredmények alapján továbbá elmondható, hogy a linolénsav mennyisége 2 óra reakcióidő után körülményektől függetlenül 0 %-ra csökkent. (ld. Függelék 20. táblázat)

A reakcióidőt 20 órára növelve – 1 bar, 37 °C – 42,9 % konverziót sikerült elérni. A reakcióelegy összetételét a 8. táblázat mutatja.

8. táblázat: Liposzóma hidrogénezés 1 bar, 37 °C, 20 óra

Zsírsavak	Kontroll	1. elegy	2. elegy
18:0	7,0	46,5	47,9
18:1	20,7	22,0	18,4
18:2	70,9	31,5	33,7
18:3	1,4	0,0	0,0
Konverzió (%)	-	43,2	42,7

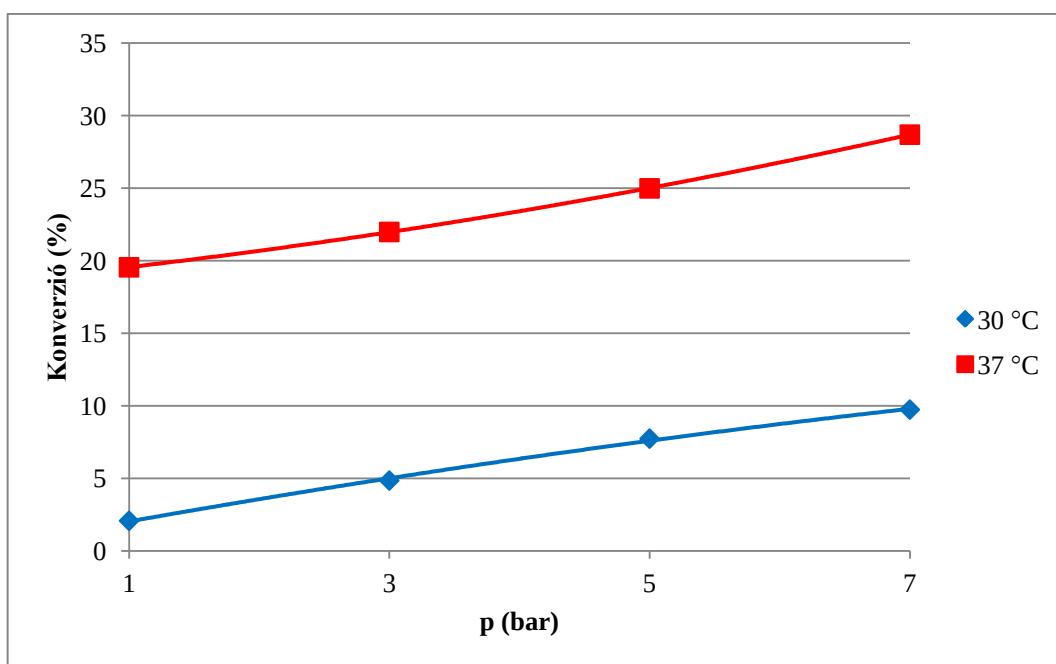
Körülmények: $c_{\text{liposzóma}} = 1,0 \text{ mg/ml}$, $V_{\text{oldat}} = 3 \text{ ml}$, $c_{\text{kat.}} = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$

4.2.2. Liposzóma hidrogénezésének nyomásfüggése

9. táblázat: Liposzóma hidrogénezés konverzió értékei

T (°C)	p (bar)			
	1	3	5	7
30	2,1	4,9	7,8	9,5
37	19,6	22,0	25,0	28,5

Körülmények: $c_{\text{liposzóma}} = 1,0 \text{ mg/ml}$, $V_{\text{oldat}} = 3 \text{ ml}$, $c_{\text{kat.}} = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $t = 2 \text{ óra}$



21. ábra: Liposzóma hidrogénezésének nyomásfüggései

A 21. ábra alapján elmondható, hogy a nyomás növelésével a konverzió értékek növekednek. Míg 1 bar, 30 °C, 2 óra reakcióidő esetén csak ~ 2 % konverzió volt elérhető, addig a 7 bar, 30 °C, 2 óra körülmények esetén a konverzió már ~ 10 %. A nyomás 7 barra növelésével 7 % konverziónövekedés figyelhető meg. 37 °C-on vizsgált nyomásfüggés esetén már 1 bar, 2 óra alatt is közel 20 % konverzió érték figyelhető meg. Elmondható továbbá, hogy a linolénsav mennyisége már 1 bar nyomáson, 37 °C hőmérsékleten 0 %-ra csökkent. (ld. Függelék 21. táblázat)

5. Összefoglalás

TDK munkám során a Pd-szulfoszalán komplex aktivitását vizsgáltam hidrogénezési reakciókban. Célom a katalizátor alkalmazhatóságának felderítése volt különböző modellvegyületek segítségével.

A hidrogénező aktivitás vizsgálatához szubsztrátnak a fahéjaldehidet és a szójalecitint választottam. A modellvegyületek segítségével különböző nyomás-, hőmérséklet-, és időfüggéseket mértem, valamint a szubsztrát : katalizátor arány változtatásának hatását vizsgáltam. A nyomás-, hőmérsékletértékek, a reakcióidő, továbbá a katalizátor mennyiségének növelésével konverziónövekedést tapasztaltam. A ~ 100 % konverziót a fahéjaldehid esetében már 1 bar nyomáson, 80 °C-on, 2 óra reakcióidő alatt, 1000 : 1 szubsztrát : katalizátor arány mellett sikerült elérni.

Fahéjaldehid vizsgálata esetében minden hőmérséklet-, nyomás- és időfüggés arra utal, hogy a 3-fenil-1-propanal a kedvezményezett termék, ugyanakkor a körülményektől függően a fahéjalkohol és a 3-fenil-1-propanol is megjelenhet a reakcióelegyben. A kapott eredmények alapján levonható az a következtetés, hogy a Pd-szulfoszalán komplex nagyobb mértékben redukálja a C=C kötést, de a reakcióelegyekben a C=O kötés telítésével kialakuló vegyületek (3-fenil-1-propanol, fahéjalkohol) is kimutathatók voltak. Továbbá elmondható, hogy a Pd-szulfoszalán komplex enyhe körülmények között is (3 bar, 40 °C) aktívnak bizonyult. Emiatt lipidek hidrogénezésére is alkalmas lehet. Az említett körülmények között 2 óra reakcióidő alatt ~ 32 % konverziót sikerült elérnem.

Szójalecitinből készített liposzóma oldat hidrogénezését Pd-szulfoszalán katalizátorral alacsony hőmérsékleten (30, 37 °C), különböző nyomásokon (1; 3; 5; 7 bar), valamint különböző reakcióidő mellett (1-4, 20 óra) hajtottam végre. A metil-észterre alakítást követően gázkromatográfiás módszerrel határoztam meg a kezdeti, valamint a hidrogénezés utáni mintában a zsírsavak egymáshoz viszonyított arányát. Elmondható, hogy a háromszorosan telítetlen linolénsav sok reakcióelegyben teljes mértékben hidrogéneződött (30 °C, 1-3 bar, 2-4 óra; 37 °C, 1-7 bar, 1 óra), továbbá a kétszeresen telítetlen linolsav mennyisége is csökkent, ugyanakkor a sztearinsav (18:0) és olajsav (18:1) mennyisége növekedett. Ezen adatok alapján elmondható, hogy a Pd-szulfoszalán komplex a liposzóma hidrogénezésére alkalmasnak bizonyult, azaz a sejtek számára tolerálható körülmények között ($T < 40\text{ °C}$, $p = 1\text{-}7\text{ bar}$) képes szelektíven hidrogéneznit a C=C kötést a modellvegyületben. Hidrogénező aktivitását tekintve a 11-12 % telítettséget, ami még a sejtek számára tolerálható és életképességüket nem csökkenti, 30 °C-on sikerült elérni.

További céljaim között szerepel a katalizátor működési mechanizmusának felderítése, amiről ezekből az adatokból még nem lehet pontos leírást adni. Célom továbbá olyan C=C és C=O kötést tartalmazó szubsztrátok vizsgálata, melyek elektronküldő vagy -szívó csoportokat is tartalmaznak.

6. Irodalomjegyzék

- [1] S. J. Singer, G. L. Nicolson, *Science*, **1972**, 175, 720-731
- [2] Szemán M.: Katalitikus hidrogénezések az indigókármin Rh komplexével, Szakdolgozat, Debreceni Egyetem, Debrecen, **2013**
- [3] F. Joó, *Magyar Kémiai Folyóirat*, **2011**, 117, 105-112
- [4] I. Correia, J. Costa Pessoa; L. F. Veiros, T. Jackusch, A. Dornyei, T. Kiss, M. M. C. A. Castro, C. F. G. C. Geraldés, F. Avecilla, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2005**, 4, 732–744
- [5] K. Voronova, M. Purgel, A. Udvardy, A. Bényei, Á. Kathó, F. Joó, *Organometallics*, **2013**, 32(15), 4391-4401
- [6] G. R. Cairns, R. J. Cross, D. Stirling, *Journal of Catalysis*, **1997**, 166, 89-97
- [7] Y. Zhang, S. Liao, Y. Xu, D. Yu, *Applied Catalysis A, General*, **2000**, 192, 247–251
- [8] Homolya L.: Új, vízoldható Pd-szalán komplexek előállítása és katalitikus alkalmazása, TDK dolgozat, Debreceni Egyetem, Debrecen, **2012**
- [9] Y. Pak, F. Joó, L. Vigh, Á. Kathó, G. A. Thompson Jr., *Biochimica et Biophysica Acta*, **1990**, 1023, 230-238
- [10] L. Nádasdi, F. Joó, *Inorganica Chimica Acta*, **1999**, 293, 218-222
- [11] D.J. Darensbourg, F. Joó, M. Kannisto, Á. Kathó, J. H. Reibenspies, *Organometallics*, **1992**, 11, 1990-1993.
- [12] L. Vigh, F. Joó, P.R. van Hasselt, P.J.C. Kuiper, *Journal of Molecular Catalysis*, **1983**, 22, 15-19.

7. Függelék

10. táblázat: Fahéjaldehid hidrogénezésének nyomásfüggése, 1 óra

p (bar)	1	3	5
3-fenil-1-propanal	75,7 ^a	89,7 ^a	94,1 ^a
3-fenil-1-propanol	0,0 ^a	0,0 ^a	0,1 ^a
fahéjaldehid	9,2 ^a	5,0 ^a	0,6 ^a
fahéjalkohol	15,1 ^a	5,3 ^a	5,2 ^a
konverzió (%)^a	90,8	95,0	99,4
3-fenil-1-propanal	41,3 ^b	59,5 ^b	87,1 ^b
3-fenil-1-propanol	0,4 ^b	0,0 ^b	0,0 ^b
fahéjaldehid	50,7 ^b	35,7 ^b	9,8 ^b
fahéjalkohol	7,6 ^b	4,8 ^b	3,1 ^b
konverzió (%)^b	49,3	64,3	90,2
3-fenil-1-propanal	0,0 ^c	11,4 ^c	18,4 ^c
3-fenil-1-propanol	0,5 ^c	0,4 ^c	0,4 ^c
fahéjaldehid	99,5 ^c	88,1 ^c	81,1 ^c
fahéjalkohol	0,0 ^c	0,1 ^c	0,1 ^c
konverzió (%)^c	0,5	11,9	18,9

Körülmények: $n_{\text{fahéjaldehid}} = 2,5 \times 10^{-4}$ mol, $n_{\text{kat.}} = 2,5 \times 10^{-7}$ mol, 3 ml ioncserélt víz
a: T = 80 °C; b: T = 60 °C, c: T = 40 °C

11. táblázat: Fahéjaldehid hidrogénezésének nyomásfüggése, 2 óra, 80 °C

p (bar)	1	2	3	4	5
3-fenil-1-propanal	85,3	87,5	91,9	92,1	92,5
3-fenil-1-propanol	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
fahéjaldehid	0,9	0,7	0,2	0,1	0,1
fahéjalkohol	13,8	11,8	7,9	7,8	7,4
konverzió (%)	99,1	99,3	99,8	99,9	99,9

Körülmények: $n_{\text{fahéjaldehid}} = 2,5 \times 10^{-4}$ mol, $n_{\text{kat.}} = 2,5 \times 10^{-7}$ mol, 3 ml ioncserélt víz

12. táblázat: Fahéjaldehid hidrogénezésének nyomásfüggése, 2 óra

p (bar)	1	2	3	4	5
3-fenil-1-propanal	40,2 ^a	60,7 ^a	77,8 ^a	90,1 ^a	91,4 ^a
3-fenil-1-propanol	0,0 ^a	0,0 ^a	0,0 ^a	0,0 ^a	0,0 ^a
fahéjaldehid	55,8 ^a	35,4 ^a	18,7 ^a	6,8 ^a	6,3 ^a
fahéjalkohol	4,0 ^a	3,9 ^a	3,5 ^a	3,1 ^a	2,3 ^a
konverzió (%) ^a	44,2	64,6	81,3	93,2	93,7
3-fenil-1-propanal	3,2 ^b	13,0 ^b	31,7 ^b	49,0 ^b	69,4 ^b
3-fenil-1-propanol	0,0 ^b	0,4 ^b	0,3 ^b	0,2 ^b	0,2 ^b
fahéjaldehid	96,4 ^b	86,3 ^b	67,8 ^b	50,7 ^b	30,4 ^b
fahéjalkohol	0,4 ^b	0,3 ^b	0,2 ^b	0,1 ^b	0,0 ^b
konverzió (%) ^b	3,6	13,7	32,2	49,3	69,6

Körülmények: $n_{\text{fahéjaldehid}} = 2,5 \times 10^{-4}$ mol, $n_{\text{kat.}} = 2,5 \times 10^{-7}$ mol, 3 ml ioncserélt víz
a: T = 60 °C; b: T = 40 °C

13. táblázat: Fahéjaldehid hidrogénezésének hőmérsékletfüggése, 1 óra

T (°C)	40	60	80
3-fenil-1-propanal	0,0 ^a	41,3 ^a	75,7 ^a
3-fenil-1-propanol	0,5 ^a	0,4 ^a	0,0 ^a
fahéjaldehid	99,5 ^a	50,7 ^a	9,2 ^a
fahéjalkohol	0,0 ^a	7,6 ^a	15,1 ^a
konverzió (%) ^a	0,5	49,3	90,8
3-fenil-1-propanal	11,4 ^b	59,5 ^b	89,7 ^b
3-fenil-1-propanol	0,4 ^b	0,0 ^b	0,0 ^b
fahéjaldehid	88,1 ^b	35,7 ^b	5,0 ^b
fahéjalkohol	0,1 ^b	4,8 ^b	5,3 ^b
konverzió (%) ^b	11,9	64,3	95,0

Körülmények: $n_{\text{fahéjaldehid}} = 2,5 \times 10^{-4}$ mol, $n_{\text{kat.}} = 2,5 \times 10^{-7}$ mol, 3 ml ioncserélt víz
a: p = 1 bar; b: p = 3 bar

14. táblázat: Fahéjaldehid hidrogénezésének hőmérsékletfüggése, 1 óra, 5 bar

T (°C)	40	60	80
3-fenil-1-propanal	18,4 ^a	87,1 ^a	94,1 ^a
3-fenil-1-propanol	0,4 ^a	0,0 ^a	0,1 ^a
fahéjaldehid	81,1 ^a	9,8 ^a	0,6 ^a
fahéjalkohol	0,1 ^a	3,1 ^a	5,2 ^a
konverzió (%) ^a	18,9	90,2	99,4

Körülmények: $n_{\text{fahéjaldehid}} = 2,5 \times 10^{-4}$ mol, $n_{\text{kat.}} = 2,5 \times 10^{-7}$ mol, 3 ml ioncserélt víz

15. táblázat: Fahéjaldehid hidrogénezésének hőmérsékletfüggése, 2 óra

T (°C)	40	60	80
3-fenil-1-propanal	3,2 ^a	40,2 ^a	85,3 ^a
3-fenil-1-propanol	0,0 ^a	0,0 ^a	0,0 ^a
fahéjaldehid	96,4 ^a	55,8 ^a	0,9 ^a
fahéjalkohol	0,4 ^a	4,0 ^a	13,8 ^a
konverzió (%) ^a	3,6	44,2	99,1
3-fenil-1-propanal	13,0 ^b	60,7 ^b	87,5 ^b
3-fenil-1-propanol	0,4 ^b	0,0 ^b	0,0 ^b
fahéjaldehid	86,3 ^b	35,4 ^b	0,7 ^b
fahéjalkohol	0,3 ^b	3,9 ^b	11,8 ^b
konverzió (%) ^b	13,7	64,6	99,3
3-fenil-1-propanal	31,7 ^c	77,8 ^c	91,9 ^c
3-fenil-1-propanol	0,3 ^c	0,0 ^c	0,0 ^c
fahéjaldehid	67,8 ^c	18,7 ^c	0,2 ^c
fahéjalkohol	0,2 ^c	3,5 ^c	7,9 ^c
konverzió (%) ^c	32,2	81,3	99,8

Körülmények: $n_{\text{fahéjaldehid}} = 2,5 \times 10^{-4}$ mol, $n_{\text{kat.}} = 2,5 \times 10^{-7}$ mol, 3 ml ioncserélt víz

a: p = 1 bar; b: p = 2 bar; c: p = 3 bar

16. táblázat: Fahéjaldehid hidrogénezésének hőmérsékletfüggése, 2 óra

T (°C)	40	60	80
3-fenil-1-propanal	49,0 ^a	90,1 ^a	92,1 ^a
3-fenil-1-propanol	0,2 ^a	0,0 ^a	0,0 ^a
fahéjaldehid	50,7 ^a	6,8 ^a	0,1 ^a
fahéjalkohol	0,1 ^a	3,1 ^a	7,8 ^a
konverzió (%) ^a	49,3	93,2	99,9
3-fenil-1-propanal	69,4 ^b	91,4 ^b	92,5 ^b
3-fenil-1-propanol	0,2 ^b	0,0 ^b	0,0 ^b
fahéjaldehid	30,4 ^b	6,3 ^b	0,1 ^b
fahéjalkohol	0,0 ^b	2,3 ^b	7,4 ^b
konverzió (%) ^b	69,6	93,7	99,9

Körülmények: $n_{\text{fahéjaldehid}} = 2,5 \times 10^{-4}$ mol, $n_{\text{kat.}} = 2,5 \times 10^{-7}$ mol, 3 ml ioncserélt víz
a: p = 4 bar; b: p = 5 bar

17. táblázat: Fahéjaldehid hidrogénezésének időfüggése, 3 bar

t (h)	1	2	3	4
3-fenil-1-propanal	11,4 ^a	31,7 ^a	39,7 ^a	45,9 ^a
3-fenil-1-propanol	0,4 ^a	0,3 ^a	0,0 ^a	0,0 ^a
fahéjaldehid	88,1 ^a	67,8 ^a	59,5 ^a	53,0 ^a
fahéjalkohol	0,1 ^a	0,2 ^a	0,8 ^a	1,1 ^a
konverzió (%) ^a	11,9	32,2	40,5	47,0
3-fenil-1-propanal	59,5 ^b	77,8 ^b	89,4 ^b	91,2 ^b
3-fenil-1-propanol	0,0 ^b	0,0 ^b	0,0 ^b	0,0 ^b
fahéjaldehid	35,7 ^b	18,7 ^b	8,1 ^b	7,5 ^b
fahéjalkohol	4,8 ^b	3,5 ^b	2,3 ^b	1,3 ^b
konverzió (%) ^b	64,3	81,3	91,9	92,5

Körülmények: $n_{\text{fahéjaldehid}} = 2,5 \times 10^{-4}$ mol, $n_{\text{kat.}} = 2,5 \times 10^{-7}$ mol, 3 ml ioncserélt víz
a: T = 40 °C; b: T = 60 °C

18. táblázat: Fahéjaldehid hidrogénezésének időfüggése, 3 bar, 80 °C

t (h)	1	2	3	4
3-fenil-1-propanal	89,7	91,9	92,1	92,2
3-fenil-1-propanol	0,0	0,0	0,0	0,0
fahéjaldehid	5,0	0,2	0,1	0,0
fahéjalkohol	5,3	7,9	7,8	7,8
konverzió (%)	95,0	99,8	99,9	100,0

Körülmények: $n_{\text{fahéjaldehid}} = 2,5 \times 10^{-4}$ mol, $n_{\text{kat.}} = 2,5 \times 10^{-7}$ mol, $p = 3$ bar, $T = 80$ °C, 3 ml ioncserélt víz

19. táblázat: Fahéjaldehid hidrogénezésének időfüggése, 80 °C

t (h)	1	2	3	4	5
3-fenil-1-propanal	75,7 ^a	85,3 ^a	89,2 ^a	92,6 ^a	94,7 ^a
3-fenil-1-propanol	0,0 ^a	0,0 ^a	0,0 ^a	0,0 ^a	0,0 ^a
fahéjaldehid	9,2 ^a	0,9 ^a	0,8 ^a	0,7 ^a	0,1 ^a
fahéjalkohol	15,1 ^a	13,8 ^a	10,0 ^a	6,7 ^a	5,2 ^a
konverzió (%) ^a	90,8	99,1	99,2	99,3	99,9
3-fenil-1-propanal	89,7 ^b	91,9 ^b	92,1 ^b	92,2 ^b	-
3-fenil-1-propanol	0,0 ^b	0,0 ^b	0,0 ^b	0,0 ^b	-
fahéjaldehid	5,0 ^b	0,2 ^b	0,1 ^b	0,0 ^b	-
fahéjalkohol	5,3 ^b	7,9 ^b	7,8 ^b	7,8 ^b	-
konverzió (%) ^b	95,0	99,8	99,9	100,0	-
3-fenil-1-propanal	94,1 ^c	92,5 ^c	91,8 ^c	-	-
3-fenil-1-propanol	0,1 ^c	0,0 ^c	0,0 ^c	-	-
fahéjaldehid	0,6 ^c	0,1 ^c	0,0 ^c	-	-
fahéjalkohol	5,2 ^c	7,4 ^c	8,2 ^c	-	-
konverzió (%) ^c	99,4	99,9	100,0	-	-

Körülmények: $n_{\text{fahéjaldehid}} = 2,5 \times 10^{-4}$ mol, $n_{\text{kat.}} = 2,5 \times 10^{-7}$ mol, 3 ml ioncserélt víz

a: $p = 1$ bar; b: $p = 3$ bar; c: $p = 5$ bar

20. táblázat: Liposzóma hidrogénezésének időfüggései

Zsírsavak	t (h)				
	0	1	2	3	4
18:0	7,0	8,6 ^a	10,6 ^a	14,3 ^a	-
18:1	20,7	20,7 ^a	20,8 ^a	21,6 ^a	-
18:2	70,9	69,8 ^a	68,6 ^a	64,2 ^a	-
18:3	1,4	0,9 ^a	0,0 ^a	0,0 ^a	-
Konverzió (%)^a	-	0,9	2,1	5,2	-
18:0	7,0	13,9 ^b	21,5 ^b	27,2 ^b	-
18:1	20,7	20,8 ^b	20,9 ^b	21,0 ^b	-
18:2	70,9	65,3 ^b	57,6 ^b	51,8 ^b	-
18:3	1,4	0,0 ^b	0,0 ^b	0,0 ^b	-
Konverzió (%)^b	-	7,3	19,6	24,6	-
18:0	7,0	8,8 ^c	13,0 ^c	15,1 ^c	17,8 ^c
18:1	20,7	20,7 ^c	20,8 ^c	21,0 ^c	24,1 ^c
18:2	70,9	69,7 ^c	66,2 ^c	63,9 ^c	58,1 ^c
18:3	1,4	0,8 ^c	0,0 ^c	0,0 ^c	0,0 ^c
Konverzió (%)^c	-	1,7	4,9	10,6	14,5
18:0	7,0	10,6 ^d	12,5 ^d	13,8 ^d	-
18:1	20,7	29,0 ^d	40,1 ^d	61,6 ^d	-
18:2	70,9	60,4 ^d	47,4 ^d	24,6 ^d	-
18:3	1,4	0,0 ^d	0,0 ^d	0,0 ^d	-
Konverzió (%)^d	-	9,2	22,0	28,1	-

Körülmények: $c_{\text{liposzóma}} = 1,0 \text{ mg/ml}$, $V_{\text{oldat}} = 3 \text{ ml}$, $c_{\text{kat.}} = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$,

a: $p = 1 \text{ bar}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; b: $p = 1 \text{ bar}$, $T = 37 \text{ }^\circ\text{C}$; c: $p = 3 \text{ bar}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; d: $p = 3 \text{ bar}$, $T = 37 \text{ }^\circ\text{C}$

21. táblázat: Liposzóma hidrogénezésének nyomásfüggései

Zsírsavak	Kontroll	p (bar)			
		1	3	5	7
18:0	7,0	10,6 ^a	13,1 ^a	17,5 ^a	18,2 ^a
18:1	20,7	20,8 ^a	20,7 ^a	21,1 ^a	29,5 ^a
18:2	70,9	68,6 ^a	66,2 ^a	61,4 ^a	52,3 ^a
18:3	1,4	0,0 ^a	0,0 ^a	0,0 ^a	0,0 ^a
Konverzió (%)^a	-	2,1	4,9	7,8	9,5
18:0	7,0	9,9 ^b	10,6 ^b	26,6 ^b	31,9 ^b
18:1	20,7	20,8 ^b	28,9 ^b	29,0 ^b	29,0 ^b
18:2	70,9	69,3 ^b	60,5 ^b	44,4 ^b	39,1 ^b
18:3	1,4	0,0 ^b	0,0 ^b	0,0 ^b	0,0 ^b
Konverzió (%)^b	-	19,6	22,0	25,0	28,5

Körülmények: $c_{\text{liposzóma}} = 1,0 \text{ mg/ml}$, $V_{\text{oldat}} = 3 \text{ ml}$, $c_{\text{kat.}} = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$,

a: $t = 2 \text{ óra}$, $T = 30 \text{ °C}$; b: $t = 2 \text{ óra}$, $T = 37 \text{ °C}$

Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőimnek, Dr. Joó Ferenc egyetemi tanárnak és Gombos Réka egyetemi tanársegédnek, hogy szakmai tanácsaikkal, segítő munkájukkal, kísérleteim figyelemmel követésével, a felmerülő problémák megoldásával hozzájárultak ahhoz, hogy dolgozatom elkészülhessen. Köszönöm azt, hogy minden felmerülő kérdésemre türelmesen végighallgatták, valamint szakmai észrevételeiket, tapasztalataikat velem megosztották.

A komplex előállításában nyújtott segítségért köszönetet mondok Voronova Krisztina tudományos segédmunkatársnak, valamint Homolya Levente Vegyész MSc hallgatónak.

Köszönetemet fejezem ki Dr. Gáspár Vilmos egyetemi tanárnak, a Fizikai Kémiai Tanszék vezetőjének, amiért lehetővé tette számomra, hogy a dolgozatomhoz szükséges kutatásokat a tanszéken elvégezhessem.

Szeretném megköszönni a Fizikai Kémiai Tanszék valamennyi dolgozójának, hogy munkájukkal dolgozatom elkészítését elősegítették.

Dolgozatom a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0043 ENVIKUT projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

