

Bartók Mihály

az MTA rendes tagja

# TÉRKÉMIAI TÉNYEZŐK SZEREPE A FÉMKATALÍZISBEN

Elhangzott 1995. december 12-én

**A** heterogén katalízisben a térkémiiai tényezők szerepéről szólni a katalizátorból és a reaktánsokból álló rendszerben lejátszódó események vonatkozó taglalását jelenti. A heterogén katalízis sztereokémiája témaköréhez tartozó alábbi kérdésekről lehet szó: szubsztituensek szterikus hatása, szterikus gátlások, szubsztituensek ún. horgonyzó hatása, geometriai izomerek képződése és átalakulása, optikai izomerek képződése és átalakulása, a reaktánsok konformációjának hatása, a katalizátorfelület geometriájának és módosításának jellemzése és hatása, aktív helyek jellemzése és szerepe, átmeneti állapotok sztereokémiiai jellemzése és hatása és mindezek miként jelennek meg az érintett vegyületek átalakulásának sebességében és szelektivitásában, beleértve természetesen a sztereo- és enantioszelektivitásokat is.

A térkémiiai tényezők szerepét kísérletileg egyértelműen igazolni olyan vegyülettípusoknál lehet, amelyek – adott körülmények között – adott konformációval rendelkeznek (ilyenek lehetnek egyes gyűrűs vegyületek), s a tanulmányozott reakcióhoz képest a konfigurációs-konformációs változások kisebb sebességgel mennek végbe. Mint a kémiai problémakörök általában, e témakör is sokváltozós, bonyolult feladatot jelent.

Ebből a nagy halmazból – ami a katalizátorokat, a reaktánsokat és a különböző reakciókat illeti – egy igen szűk területet választottam ki, különböző reaktán-

sok, hidrogén jelenlétében, fémkatalizátorokon lejátszódó néhány reakciójánál tapasztalt térkémiail jelenségeket. A megközelítés így természetesen szerves kémiai jellegű. Nem csökkentve értelemszerűen ezzel egyéb reakciók jelentőségét, valamint a katalizátorra mint *szilárd testre vonatkozó, döntően fontos geometriai tényezők szerepét* (egyébként hordozón lévő fémekkel, módosított fémekkel, amorf fémötvözetekkel és fémeket tartalmazó grafit interkalációs rétegvegyületekkel végeztük a vizsgálatokat).

A témakört érintő általános bevezető után olyan példákat szeretnék bemutatni, amelyekkel *érzékeltetni* lehet az ezen a téren folyó kutatások mai helyzetét. A példákat túlnyomórészt saját kutatási eredményeinkből választottam, kiegészítve néhány jellemző, a szakirodalomból választott reakcióval (az utóbbiakat az ábrákon megjelöltem). Az általunk vizsgált modellvegyületek köre: *cikloalkánok, olefinek, alkoholok, diolok, aminoalkoholok, gyűrűséterek, dioxacikloalkánok, oxazacikloalkánok, szilacikloalkánok, egyes bifunkciós vegyületek* (a példákat a kurzivált vegyülettípusokból választottam).

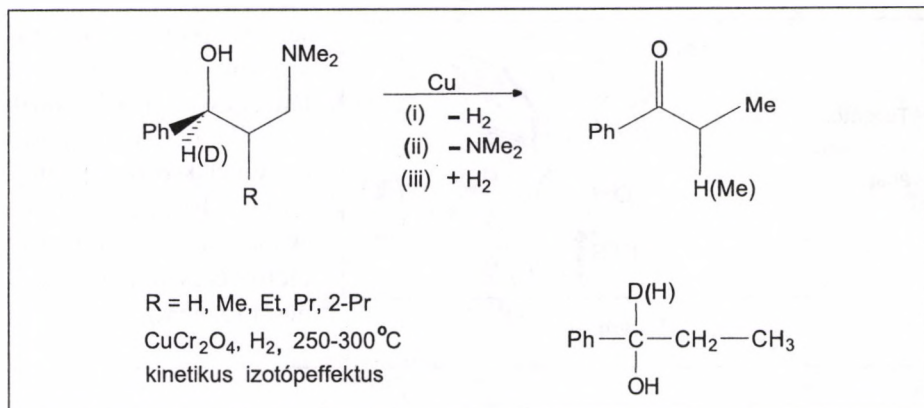
A heterogén katalitikus szerves kémiai reakciók többségénél vagy *elektrofil jellegű (tehát savas), vagy fémkatalizátorokat* használnak. Az *elektrofil heterogén katalitikus reakciók sztereokémiája, mechanizmusa* megfelelően jól értelmezhető a homogén sav katalizálta folyamatok ismert törvényszerűségei alapján. A savkatalízisben szereplő katalitikusan aktív centrumok ugyanis jobban definiáltak, mint a fémkatalizátorok aktív helyei. Igaz ugyan, hogy mind a Broensted-, mind a Lewis-centrumok savi erősségében nagy különbségek vannak, a tapasztalatok mégis az előbbieket támasztják alá. A fémkatalitikus reakciók értelmezésének alapvető problémáját az aktív centrumok sokfélesége, valamint egy-egy reakció lejátszódásáért felelős aktív helyek milyenségének meghatározása okozza. Ezek a gondok számos nehézséget jelentenek a fémkatalitikus reakciók előrejelzésére.

## Szubsztituensek térgátló hatása

A szubsztituensek térgátló hatására három példát mutatok be a *dehidrogéneződés, a hidrogénátvitel és az izomerizáció* területéről.

Lebegyev alkotta meg tapasztalati szabályát, amely szerint a szubsztituensek méretének növelése csökkenti az olefinkötés hidrogénezésének sebességét, ami a szubsztituensek térgátló hatására vezethető vissza. Kísérleteink igazolták ennek érvényességét egy általunk korábban felismert reakcióban, a Mannich-kondenzációval egyszerűen előállítható 1,3-aminoalkoholok ketonokká történő átalakítása során. Ugyanis az 1. ábrán vázolt kísérletek eredményei igazolták, hogy a fenildeuteropropanollal végzett dehidrogénezési kísérletek mini-

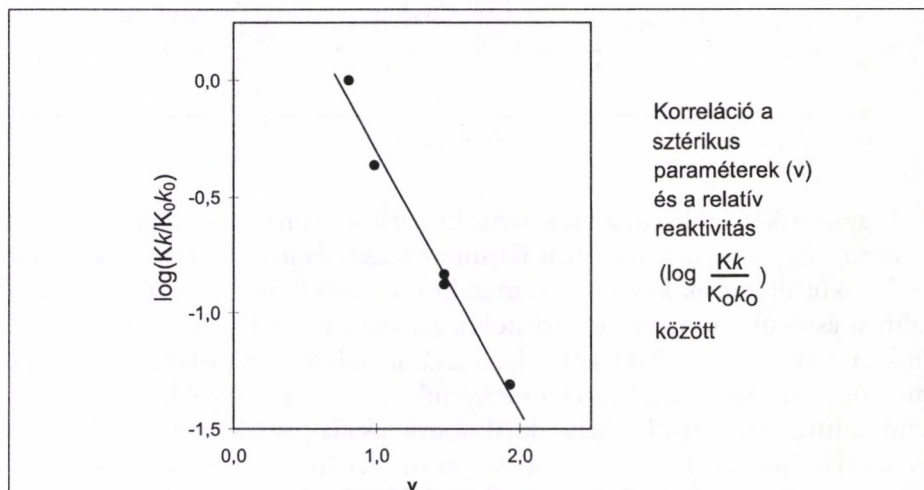
## Térkémi tényezők szerepe a fémkatalízisben



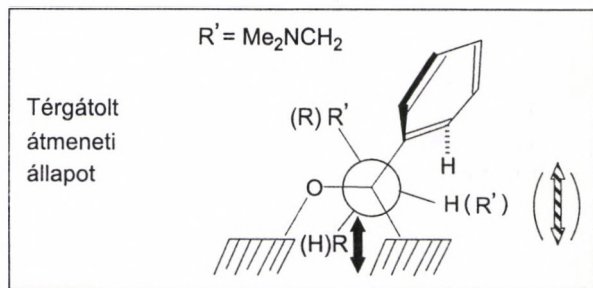
1. ábra

mális izotópeffektust mutattak, sebességhatározó lépés az oxigénnel történő adszorpció, a dehidrogénezés sebessége csökken a reakciócentrumhoz kötődő szubsztituensek méretének növelésével, a szubsztituensek térkitöltését jellemző Charton-sztérikus konstansok és a relatív átalakulási sebességek között lineáris korreláció van (2. ábra). Tehát a *sztérikus taszítás* (3. ábra) meghatározza az alkoholok dehidrogénezési sebességét.

A 2-szubsztituált 1,3-propándiolok rézkatalizátorokon lejátszódó átalakulásának vizsgálatával igazoltuk, hogy az 1,3-diol  $\rightarrow$  oxovegyület átalakulásban kulcsszerepet játszó *hidrogénátviteli folyamatok* végbemenetelét a szubsztituen-

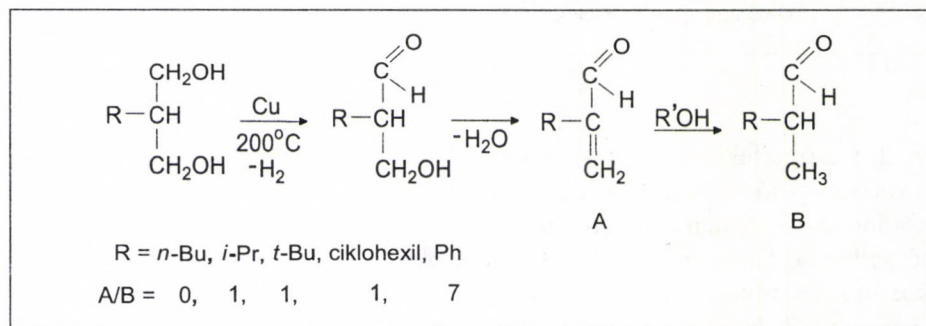


2. ábra

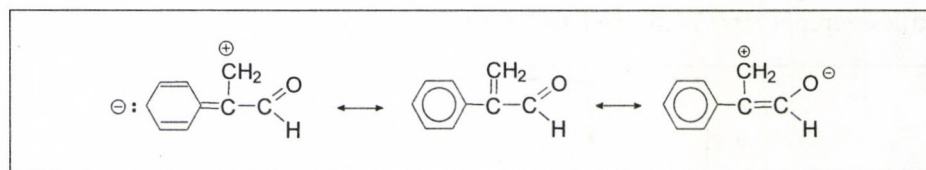


3. ábra

sek szterikus és elektronikus tulajdonságaik révén lényegesen befolyásolják (4. ábra). Fenilcsoport esetén elektronsift és mezomer hatások fellépte akadályozza a térgátolt olefinkötés hidrogéneződését (5. ábra).

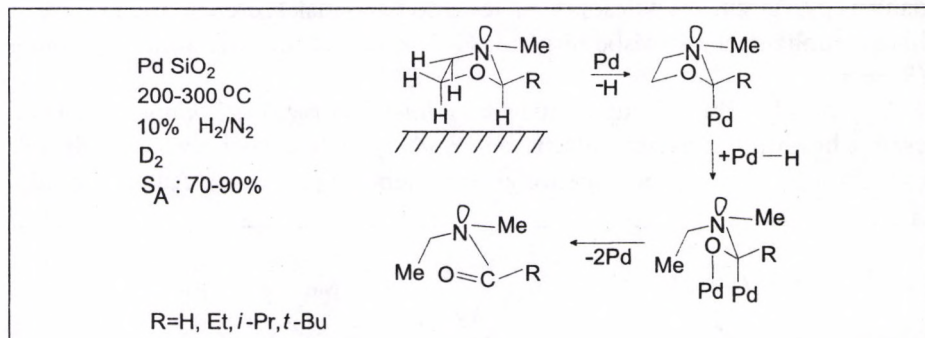


4. ábra



5. ábra

Ugyancsak a szubsztituensek térgátoló hatására vonatkozó példa látható a 6. ábrán. Egy általunk korábban felismert reakcióban, az oxazolidinek vázolt reakciókörülmények közötti, savamidokká történő izomerizációjában sztereokémiai és deutériumcsere-vizsgálatokra alapozva tettünk javaslatot a reakció mechanizmusára. C(2)-H kötés hasadásával induló disszociatív mechanizmusról van szó. Kísérleti eredményeink szerint a nagyobb térkitöltésű szubsztituensek térgátoló hatásuknál fogva akadályozzák a C(2)-H kötés disszociációját, amely a reakciósebességet meghatározó lépés. A fenti mechanizmust igazolják: a szubsztituensek induktív hatásának és térkitöltésének befolyásoló szerepe, reakciósebességi-, H-D-csere és a felületi hidrogénborí-

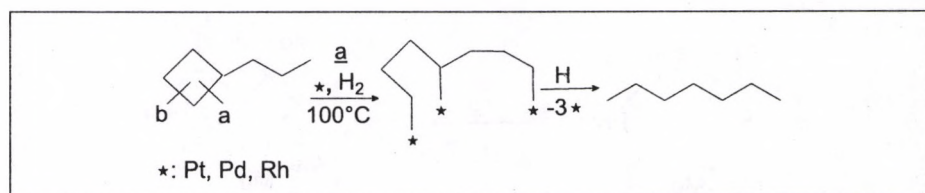


6. ábra

tottságra vonatkozó mérések. Ismert összefüggés szerint, merev szerkezetű azacikloalkánok esetén a nitrogén kötetlen elektronpárja axiális orientáltságú, és a molekula ezzel ellentétes oldalról kötődik a felülethez.

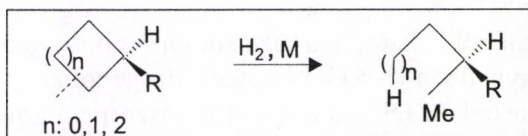
### Szubsztituensek horgonyzó hatása

A következőkben két példát mutatok be a reakcióban közvetlenül részt nem vevő csoportok horgonyzó hatásának igazolására. A cikloalkánok *hidrogenatív gyűrűfelnylésének* tanulmányozása során, *propilciklobután* esetén (7. ábra) az



7. ábra

alkilcsoport szokatlan, ún. horgonyzó hatását tapasztaltuk. Az oldalcsoport horgonyzó hatása megváltoztatja a gyűrűnyitás szelektivitását. A propilcsoport az *a* irányú hasadás számára

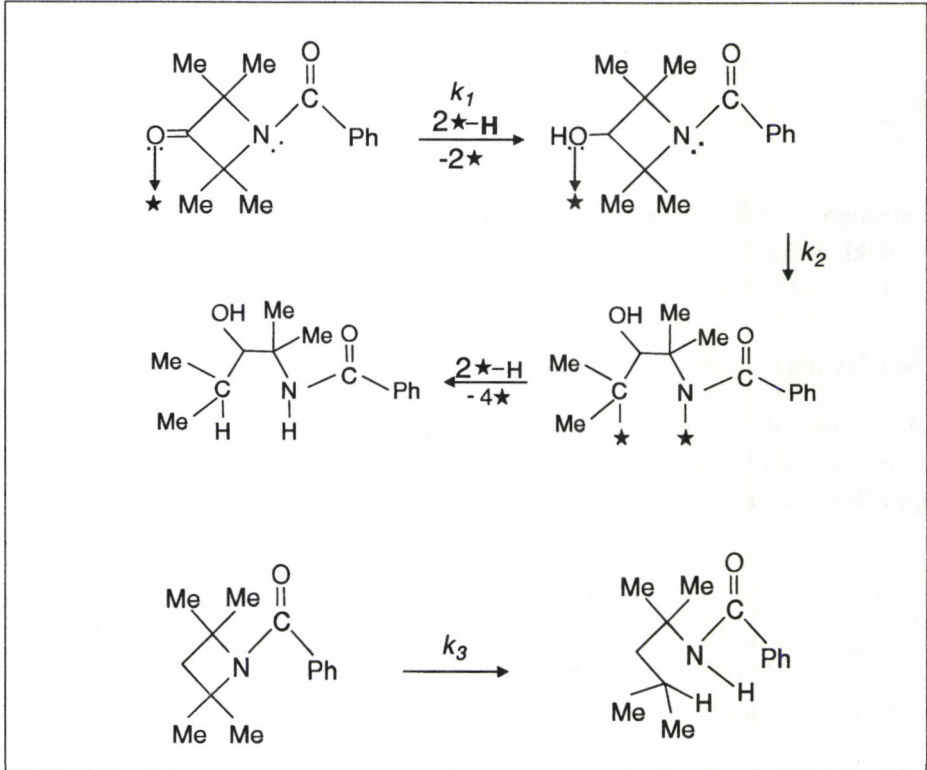


8. ábra

kedvező helyzetben rögzíti a molekulát. 3- és 5-tagú cikloalkánok esetén – kísérletileg eddig nem igazolt okoknál fogva – a jelenség nem észlelhető. Az alkilcikloalkánok hidrogenolízisének szelektivitására vonatkozóan a szakiro-

dalom egységesen az alkilcsoportok térgátoló hatásának szerepét emeli ki, azaz a hidrogenolízisnél a kevésbé térgátolt C–C kötésnél történik a hidrogenolízis (8. ábra).

Egy másik példa a szubsztituált azetidín-vázás vegyületek hidrogenolízisének észlelt horgonyzó hatást mutatja be (9. ábra). A hármas helyzetű hidroxilcsoport a C–N kötés hidrogenolízisének sebességét növeli. A kísérleti ada-

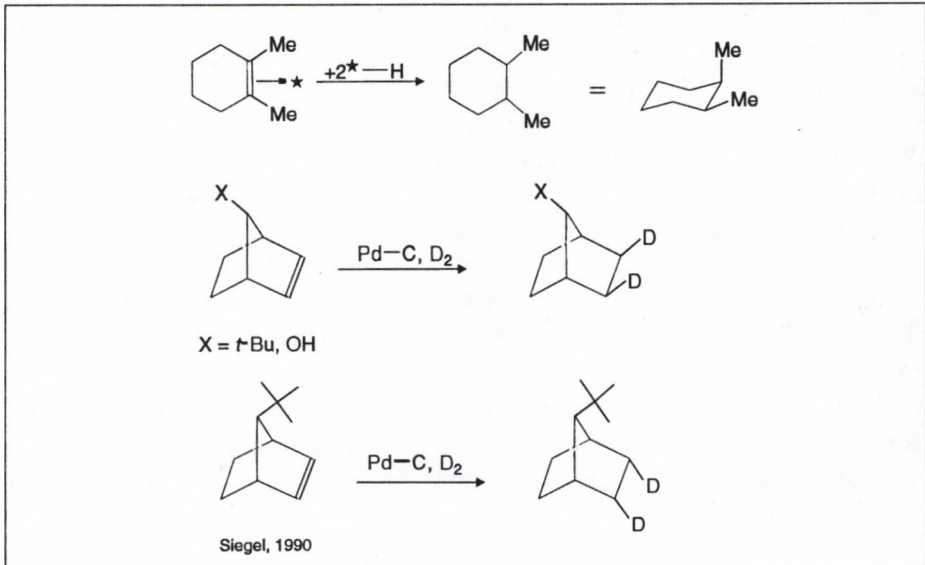


9. ábra

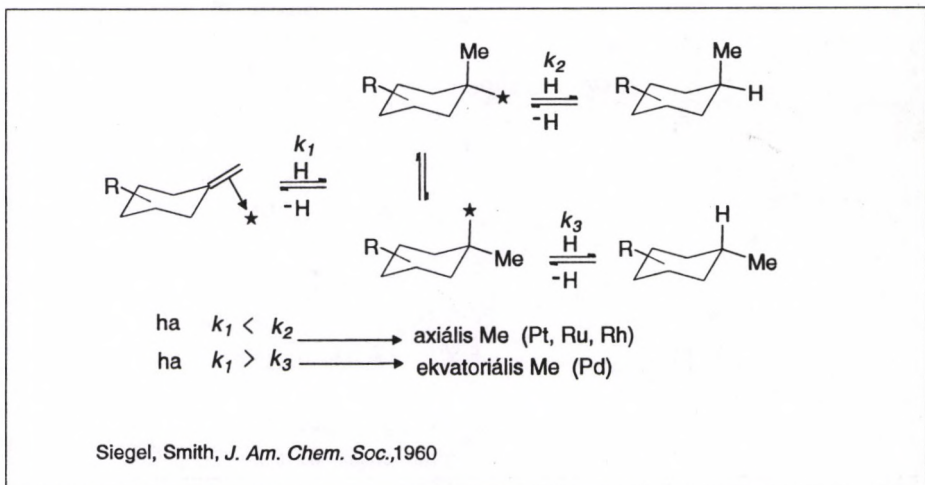
tokból látható, hogy az oxocsoport hidrogéneződése gyorsabb, mint a feszült gyűrűben lévő C–N kötés hidrogenolízise. A kötetlen elektronpárok következtében fellépő kétpontos adszorpció a négytagú gyűrűt planáris konformációban a katalizátor felületén rögzíti. Ezáltal a benzoilcsoport távol kerül a felülettől, és nem történik meg sem az N–CO kötés hidrogenolízise, sem a fenilcsoport perhidrogéneződése. Hasonló kísérleti körülmények között jelentősen kisebb sebességgel megy végbe az oxo- vagy a hidroxilcsoport nélküli molekula hidrogenolízise.

## Kettős kötésű vegyületek hidrogénezése

A következő néhány példa a *kettős kötés hidrogén-addíciójának és izomerizációjának sztereokémiai jellegzetességeiről* informál. Az általános törvényszerűség a hidrogénatomok bekötődésének *cisz*-addíciójáról szól (10. ábra). Vannak azonban e



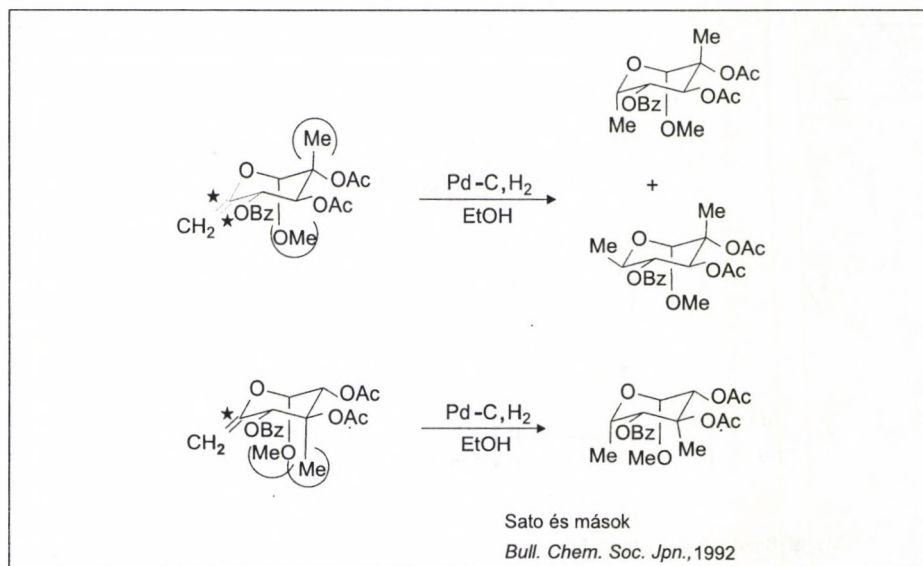
10. ábra



11. ábra

téren is nehezen definiálható kivételek. A hidrogénezés sztereokémiáját a Horiuti–Polányi-mechanizmus alapján jól lehet értelmezni (négy elemi lépés). Hogy a reakció során melyik sztereoizomer keletkezik, az attól függ, hogy melyik a termékmeghatározó elemi reakció (11. ábra). Ha a termékmeghatározó lépés a reaktáns adszorpciója vagy az adszorbeált reaktánshoz az első H-atom kapcsolódása, akkor a reakció sztereokémiáját a reaktáns és a katalizátor közötti kölcsönhatás kontrollálja (azaz, ha  $k_1 < k_2$ , axiális Me csoport alakul ki). Ha a termékmeghatározó lépés a második hidrogénatom bekötődése az ún. félhidrogénezett felületi termékhez, akkor a sztereokémiát a két félhidrogénezett felületi epimer relatív stabilitása határozza meg (azaz, ha  $k_1 > k_2$ , ekvatoriális Me alakul ki exociklusos olefinek esetén). Hogy melyik a termékmeghatározó lépés, az sok tényezőtől függ: fémtől, a szubsztituensek helyzetétől, méretétől, a reakció körülményeitől.

Exociklusos olefinek esetén a hidrogénezés sztereokémiáját az exociklusos kötés adszorpciójának két elvi lehetősége közül (axiális vagy ekvatoriális oldalról történő adszorpció) a térkémiailag kedvezőbb határozza meg, azaz, hogy a gyűrű melyik oldalán helyezkedik el kevesebb szubsztituens. A Me-6-dezoxi- $\alpha$ -D-hex-5-eno-piranozidok hidrogéneződésénél jól látható az axiális szubsztituensek térgátlásának a termékeloszlásra gyakorolt hatása. Az alsó vegyületnél csupán az ekvatoriális irányból történő támadás a megengedett (12. ábra).

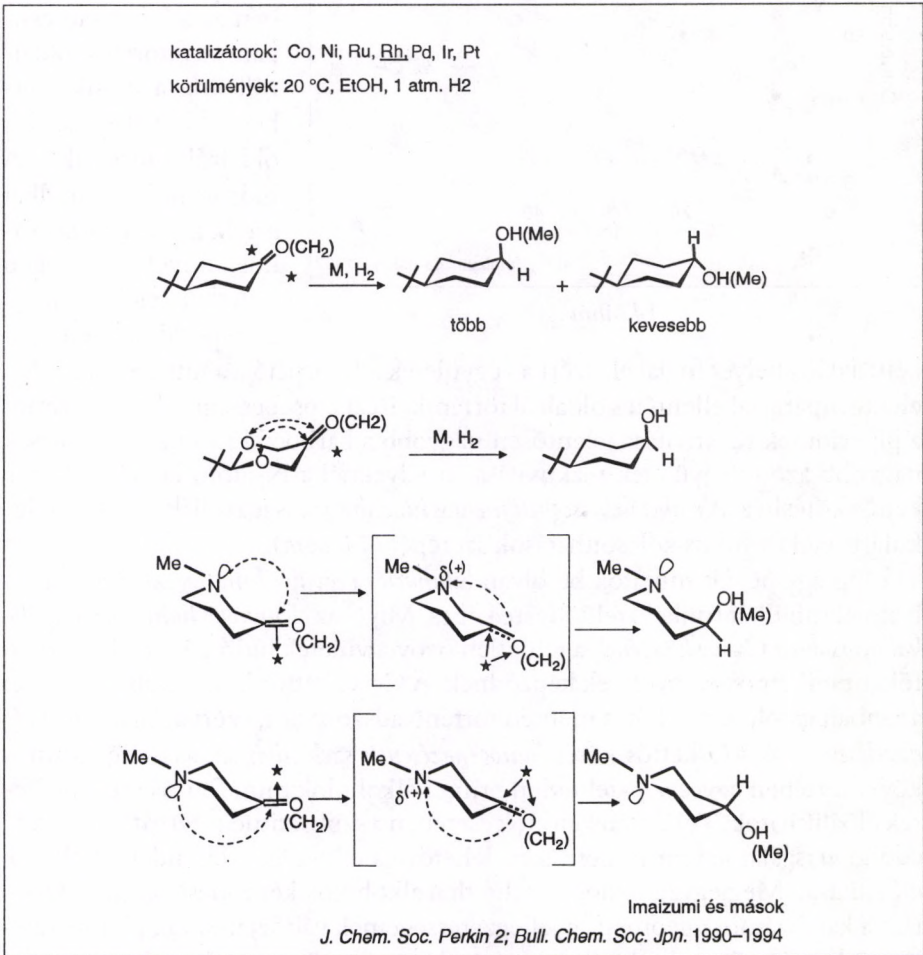


12. ábra



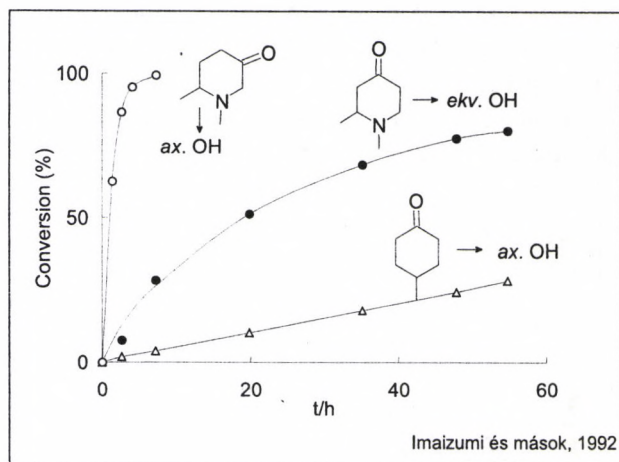
## Térkémi tényezők szerepe a fémkatalízisben

A heteroatomot (O, N) tartalmazó exociklusos  $\sigma\pi$ -kötésű vegyületek (olefinek és ketonok) hidrogénezésének termékeloszlására nemcsak a térkémi tényezőknek, hanem a reaktáns kettős kötése  $\pi$ -elektronjainak és a heteroatom kötetlen elektronpárjai *intramolekuláris kölcsönhatásának* is meghatározó szerepe van (13. ábra). A vizsgálatok többségét ródium katalizátoron végezték. *Ciklo-*



13. ábra

*hexánvázás vegyületek* esetén mindkét irányú adszorpció megengedett, azzal a kiegészítéssel, hogy az ekvatoriális *terc*-butil-csoport némileg akadályozza az axiális irányú adszorpciót. *Dioxánvázás vegyületek* esetén sztereospecifikus a hidrogénezés. A hidrogénbekötődés csak az ekvatoriális oldalról megengedett.

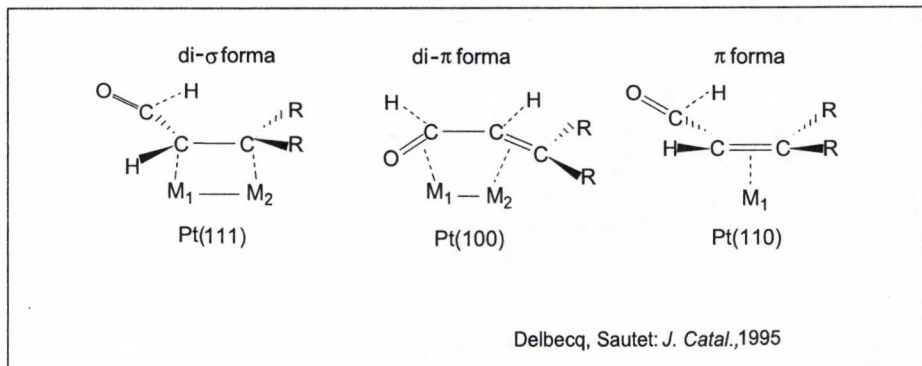


14. ábra

ként axiális helyet foglal el, ezért a vegyületek adszorpciója a nitrogén kötetlen elektronpárjával ellentétes oldalról történik. Reakciósebességi mérések szerint a piperidinek reaktivitása jelentősen nagyobb a karbociklusoknál. Ugyancsak nagyobb azon vegyületek reaktivitása, amelyeknél a N-atom közelebb van a kettős kötéshez. A *reakciósebességbeni jelentős különbségek* is igazolják az intramolekuláris elektronikus kölcsönhatások szerepét (14. ábra).

Még egy példát mutatok be olyan *bifunkciós vegyületek hidrogénezésére*, amelyeknél mindkét funkció telítődésre képes. Mivel az *olefinkötés hidrogénezése sokkal gyorsabb a C=O kötésénél*, a telítetlen oxovegyületek hidrogéneződése során főként telített oxovegyületek képződnek. A C=C kettős kötés szubsztituensei azonban gátolják az e kötés mentén történő adszorpciót, ezért a *szubsztituáltság növelésével a C=O kettős kötés hidrogénezésének szelektivitása növelhető*, aminek következtében egyes  $\alpha, \beta$ -telítetlen primer alkoholok mint fontos intermedieerek előállíthatók. Telítetlen ketonok esetében a szubsztituens térgátló hatása az eddigi vizsgálatok szerint nem teszi lehetővé a telítetlen szekunder alkoholok előállítását. Megjegyzem, hogy a telítetlen alkoholok képződésének szelektivitása a katalizátorok geometriai jellegzetességeinek változtatásával, pl. megfelelő pórusméretű zeolitok alkalmazásával növelhető, ugyanis csak a láncvégi formilcsoport férhet a hidrogénező aktív helyhez, a szubsztituált olefinkötés nem. A zeolitok alkalmazása mellett igen változatos törekvések vannak a hordozós fémkatalizátorok felületének módosítására, olyan geometriai és energetikai összhang megteremtésére a katalizátor felülete és a reaktáns között, amely az olefinkötés hidrogénezésének gátlásával, másrészt a C=O kötés polarizációjának növelésével segíti elő a C=O kötés hidrogénezését. Telítetlen aldehi-

Ehhez hasonló a helyzet a *piperidinvázas vegyületek hidrogénezése* esetén. Az ábrán látható módon egyik esetben az adszorpció csupán ekvatoriális oldalról, míg a másik esetben kizárólag axiális oldalról történik. A hidrogénezés mindkét esetben sztereospecifikus, mivel a nitrogén kötetlen elektronpárja a piperidinekben fő-

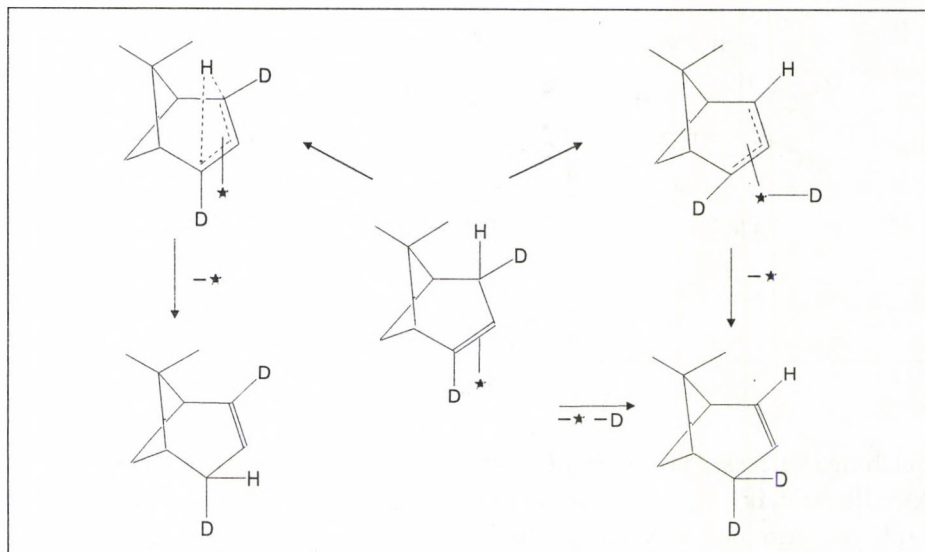


15. ábra

dek hidrogénezését a közelmúltban vizsgálták *egykristály-felületeken* is (15. ábra). Megállapították, hogy mind az egykristály típusától, mind a reaktáns szubsztituenseinek helyzetétől függően az adszorpció geometriája különbözik. Ezek jó példák a *reaktáns és a katalizátorfelület közötti geometriai összhang* tekintetében.

## Olefinok izomerizációja

Az *olefinok hidroizomerizációja* sztereokémiai lefutásának tanulmányozására alkalmas molekula az *apopinén*. Ez a molekula csak az egyik oldalával képes a felülethez kötődni. Ugyanis az áthidaló szénatom és a hozzákapcsolódó két metilcsoport sztérikusan gátolja az ezen az oldalon történő adszorpciót. Az izomerizáció mellett végbemehet a kettős kötés telítődése is. A hidrogéneződés a telített termék GC analízisével, míg az izomerizáció az optikai forgatóképesség változásának polariméteres mérésével követhető. Egyébként az *izomerizáció palládiumon jelentősen gyorsabb az addíciónál*. Az olefinizomerizáció és -addíció elfogadott mechanizmusa a klasszikus Horiuti–Polányi-mechanizmus. Eszerint deutérium atmoszférában a termékben allil-helyzetű D-nak kell beépülnie. Apopinén esetében azonban nem ez történt, hiszen az izomerizáció sokkal gyorsabb volt, mint a D-beépülés. Ebből *intramolekuláris mechanizmusra* lehetett következtetni (16. ábra). Az ábra két elvileg lehetséges intramolekuláris mechanizmust ábrázol: 1,3-szigmatróp hidrogénvándorlást, valamint két lépésben végbemenő 1,3-hidrogénvándorlást  $\pi$ -allil-komplexen keresztül. Bizonyításként szolgált a (+)-*exo-2,4-dideutero-apopinén*. A szuprafaciális 1,3-hidrogénvándorlás (amely termikusan szimmetriatiltott, adszorbeált állapotban azonban számításokkal igazolták realitását) nem nyert igazolást, hiszen



16. ábra

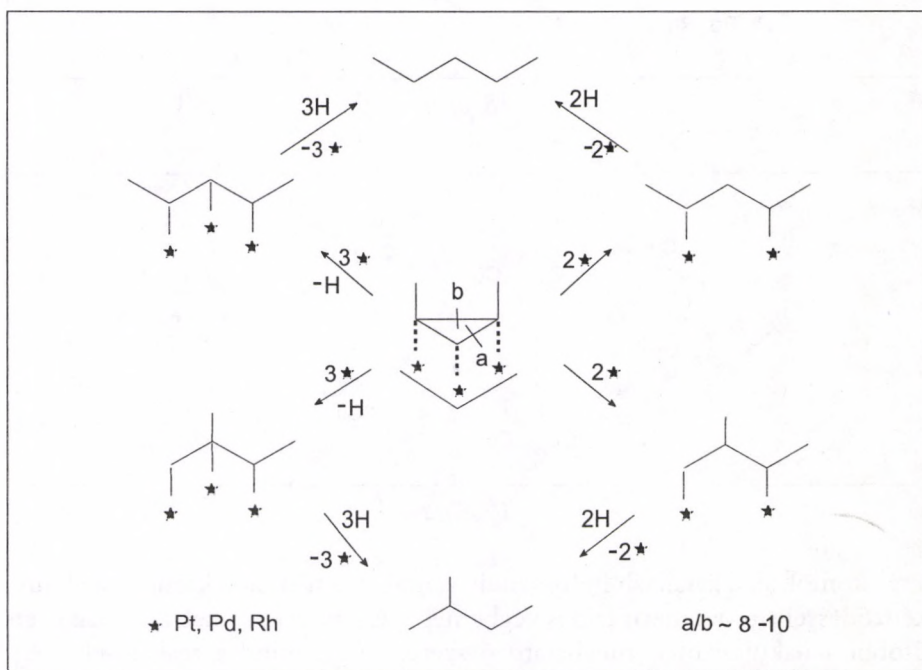
a D-eloszlásban a kiindulási molekulához képest nincs változás (e mechanizmus szerint az *endo*-H vándorol). A kísérleti tények a jobb oldali mechanizmust igazolják. Eszerint az *exo*-helyzetű D vándorlása miatt megváltozik az eredeti D-eloszlás (1:1 helyett 0:2 lett). Lényeges, hogy a vándorló deutérium a molekula alatt marad, ezért ez a folyamat gyorsabb, mint a molekulával nem takart katalizátorfelületen levő hidrogénnel vagy deutériummal lejátszódó csere.

## Geometriai izomerek vizsgálata

Különböző gyűrűs vegyületek geometriai izomerjei hidrogenatív gyűrűfelnírlésének tanulmányozásával következtetéseket lehetett levonni a fém katalizálta hidrogenolízis sebességének és szelektivitásának a reaktáns térszerkezetétől való függésének megállapítására és a hidrogenolízis mechanizmusára vonatkozóan. A vizsgált vegyülettípusok *cikloalkánok*, *oxacikloalkánok*, *dioxacikloalkánok*. Katalizátorok: Ni-, Cu-, Rh-, Pd-, Pt-SiO<sub>2</sub>. Reakciókörülmények közül a hőmérséklet, valamint a reaktáns-hidrogén arány változtatása voltak a főbb paraméterek. Reakciósebességi értékeket, valamint regio- és sztereoselektivitásokat határoztunk meg.

Legjelentősebb tájékoztatást a *háromtagú gyűrűk* vizsgálata nyújtott, ugyanis a feszült gyűrűk felnírlása igen alacsony hőmérsékleten is tanulmányozható,

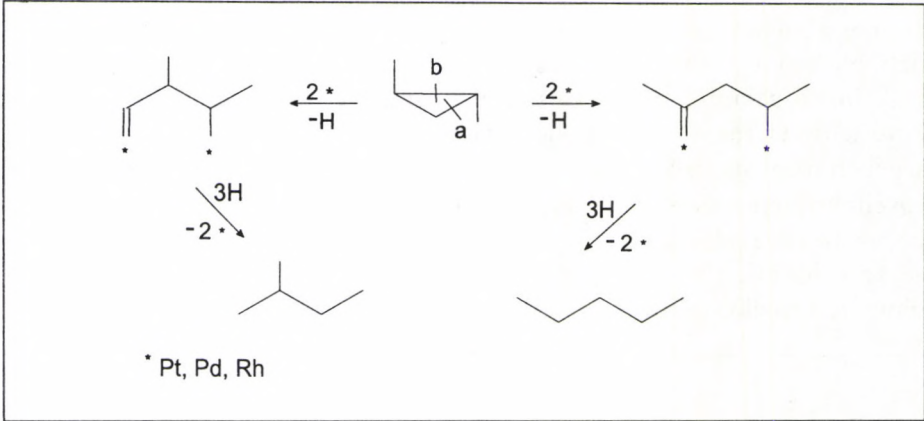
amikor a mellékreakciók, valamint a másodlagos folyamatok szerepe alárendelt. Noha a reakciósebesség és a regioszelektivitás változása jelentősen függ a reaktánstól, a fémtől, a hőmérséklettől, valamint a reaktáns-hidrogén aránytól, egyértelműen megállapítható, hogy a térszerkezetnek jelentős, az esetek többségében meghatározó szerepe van. A *cisz*-izomerek reakciókészsége – néhány egyedi kivételtől eltekintve – nagyobb a *transz*-izomerekénél. Ez összefüggésbe hozható az adszorpció típusával: *cisz*-vegyületek esetében főleg lapszerű adszorpció, míg a *transz* vegyületek esetében túlnyomórészt éladszorpció történik. A termékképződési sebesség – hidrogén nyomás függvények elemzése,



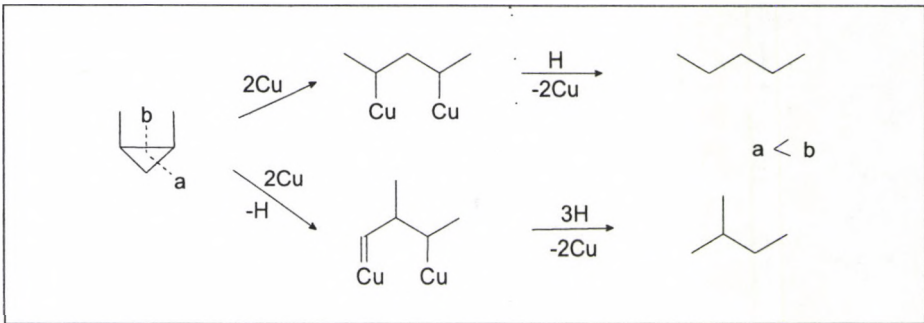
17. ábra

összehasonlítása és szterokémiai megfontolások alapján valószínűsítettünk átmeneti komplexeket és reakciómechanizmusokat.

A *cisz*-*di*-*Me* ciklopropán adszorpciója Rh-, Pt- és Pd-on a hőmérséklettől és a felületi hidrogénborítottságtól függően disszociatív vagy asszociatív planáris adszorpció, míg a *transz* vegyületé éladszorpció (17. és 18. ábra). A reakciósebességet meghatározó lépések *cisz* esetében az adszorbeált forma hidrogéneződése, míg *transz* esetén valószínűleg a felületi adszorpció. Rézkatalizátoron komplikáltabb a helyzet (19. és 20. ábra). A gyűrűfelnyílási reakcióban ugyanis



18. ábra

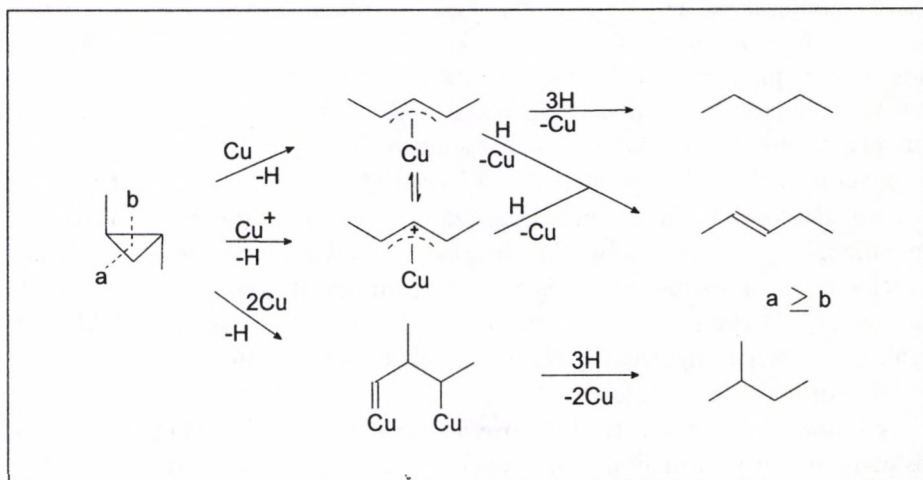


19. ábra

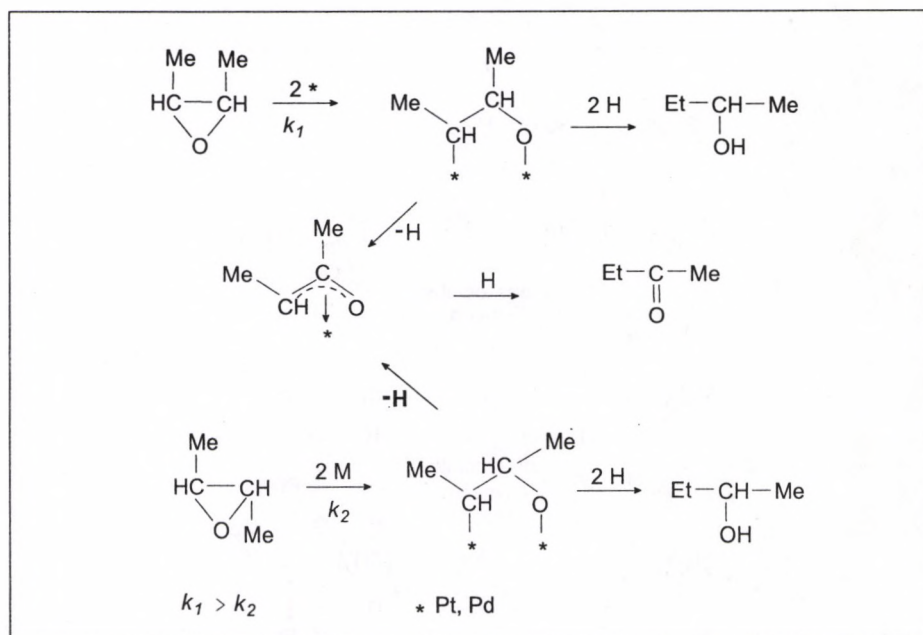
a rézatomok által katalizált hidrogenolízis mellett a rézionok katalizálta olefin-képződéssel járó izomerizáció is végbemegy. A térszerkezetnek azonban ezen utóbbi átalakulásban is meghatározó szerepe van, mind a reakciósebesség, mind a szelektivitás tekintetében. A réz esetén 200 °C-on  $k(\text{cisz})=3k(\text{transz})$ , következésképpen adszorpciójuk geometriája eltérő (*cisz*-nél planáris, *transz*-nál éladszorpció). Magasabb hőmérsékleten a reakciósebességbeli különbség eltűnik, adszorpciójuk geometriája hasonló, és a geometriai okok ellenére a *transz* izomer esetén is planárishoz közel állónak kell lennie – ami *p*-allil komplex formájában valósulhat meg –, hiszen a képződő egyenes láncú olefin, a pentén-2 éladszorpcióval nem képződhet.

A *dimetil-oxirán izomerek* esetén a kísérleti eredmények a 21. ábrán vázolt reakciósema felállítását tették lehetővé, amely jól mutatja a sztereokémiai faktorer meghatározó szerepét. Általában *hidrogén részvételével végbemenő C–O*

## Térkémiai tényezők szerepe a fémkatalízisben



20. ábra



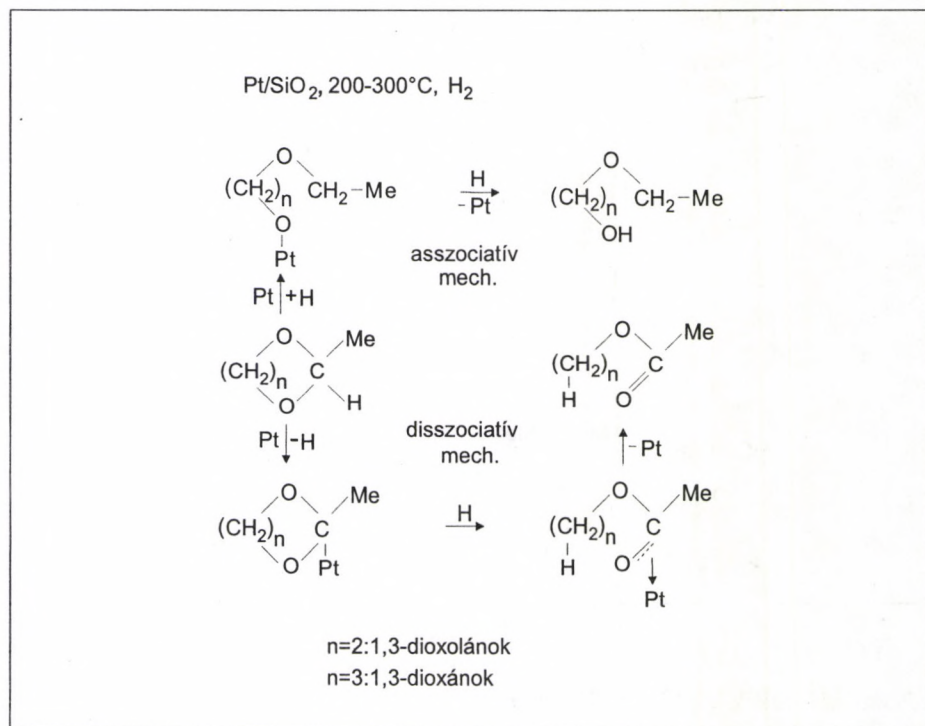
21. ábra

kötéshasadás zajlik le platina- és palládiumkatalizátoron. Jellemző erre a mechanizmusra, hogy a reakciósebesség nő a hidrogén parciális nyomásának növekedésével, a *cisz*-izomerek átalakulási sebessége jóval nagyobb, mint a

*transz*-izomereké és a C–O kötés hasadása a szénatomon a konfiguráció inverzióját okozza. A jelenség magyarázatára feltételezzük, hogy a *cisz*-vegyület adszorpciója planáris, a sebesség-meghatározó lépés az 1,3-diadszorbeált felületi komplex továbbalakulása, míg a *transz*-vegyület esetén utóbbi kialakulása, mivel a metilcsoport gátolja a planáris adszorpciót.

A másik mechanizmus egy ionos típusú inzertálódás a C–O kötésbe. Ez a mechanizmus játszódik le nikkel- és rézkatalizátorokon. Erre a mechanizmusra az a jellemző, hogy a reakciósebesség a hidrogén parciális nyomásának növekedésével változatlan marad, a *cisz*- és *transz*-izomerek átalakulási sebessége azonos, és a C–O kötés hasadása a szénatomon a konfiguráció retenciójával jár. A reakciósebességet meghatározó lépés mindkét izomer esetén a felületi komplex deszorpciója.

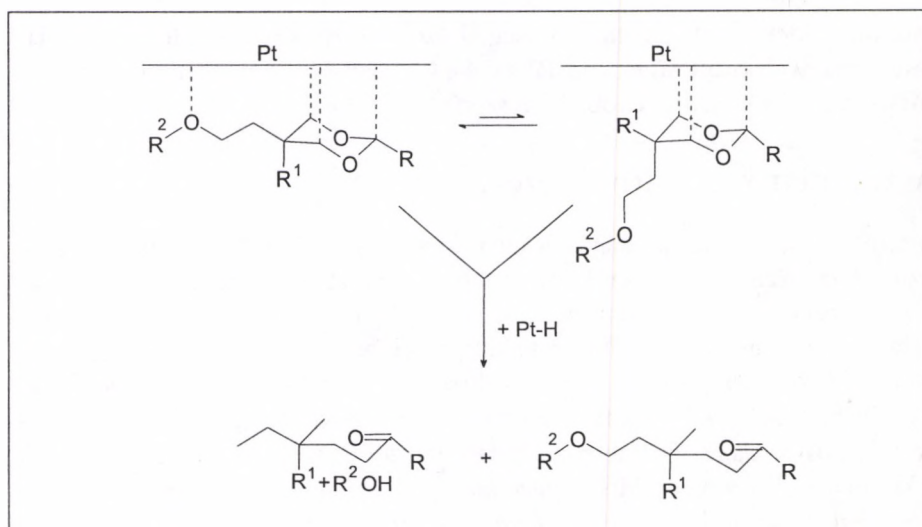
A különböző szerkezetű 1,3-dioxacikloalkánok (dioxolán-izomerek és dioxán-izomerek) platinafémeken, hidrogén jelenlétében történő izomerizációjának és hidrogenolízisének tanulmányozása nemcsak új sztereoselektív kontakt katalitikus folyamatok felismerését tette lehetővé, hanem első kísérleti



22. ábra

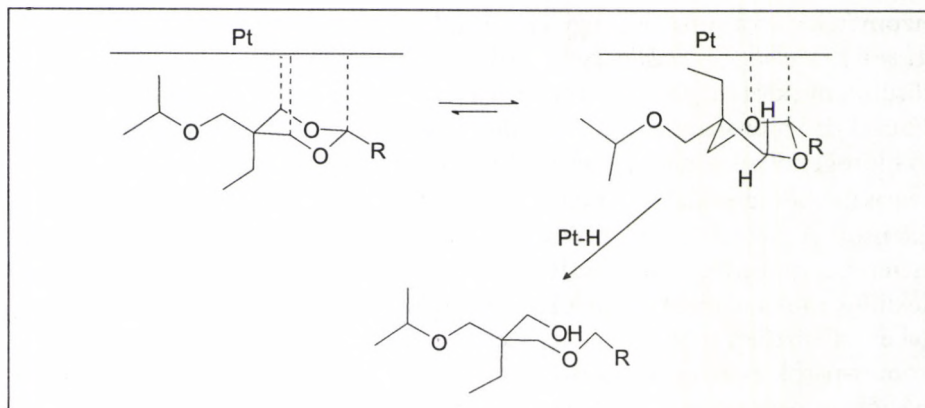


bizonyítékát adta annak is, hogy a *reaktáns konformációja meghatározó szerepet tölthet be a fémkatalitikus átalakulások szelektivitására*. A térszerkezettől és a reakciókörülményektől függő két kompetitív reakció megy végbe az észterek képződésével járó hidroizomerizáció és a diol-monoéterek keletkezését eredményező hidrogenolízis során (22. ábra). Az észterképződés kedvező paraméterei: a magasabb hőmérséklet, kisebb hidrogénborítottság, merev konformációjú reaktánsok. A mechanizmus disszociatív jellegű. A hidrogenolízis kedvező paraméterei: a viszonylag alacsonyabb hőmérséklet, nagyobb hidrogénborítottság, flexibilis molekulakonformációk. A mechanizmus asszociatív jellegű. A fentieket jellemzően mutatják be az azonos és a különböző konformációjú téri-izomer-párok esetén észlelt kísérleti eredmények. Ugyanis az azonos konformációban, nevezetesen székkonformációban lévő tériizomerpárok esetén a fő folyamat az észterek képződéssel járó izomerizáció (23. ábra). A reaktáns a



23. ábra

dioxányűrű axiális hidrogénjei oldaláról kötődhet a felülethez. A molekula ezen felfekvését az 5- $\beta$ -alkoxi-alkilcsoport horgonyzó hatás révén elősegítheti. A planáris adszorpciót az a kísérleti tény is bizonyítja, hogy az alkoxicsoport hidrogenolízisével járó termékek képződése is megfigyelhető volt (a másik tériizomerpár esetén nem). A különböző konformációjú tériizomerpárok esetén a dioxányűrű CO-kötéseinek hidrogenolízise megy végbe. Észterképződés nem figyelhető meg (24. ábra). A fentiek mellett a sztereo-kémiai tényezők szerepét az 1,3-dioxánok átalakulásában egyértelműen bizonyítják: a téri-izom-

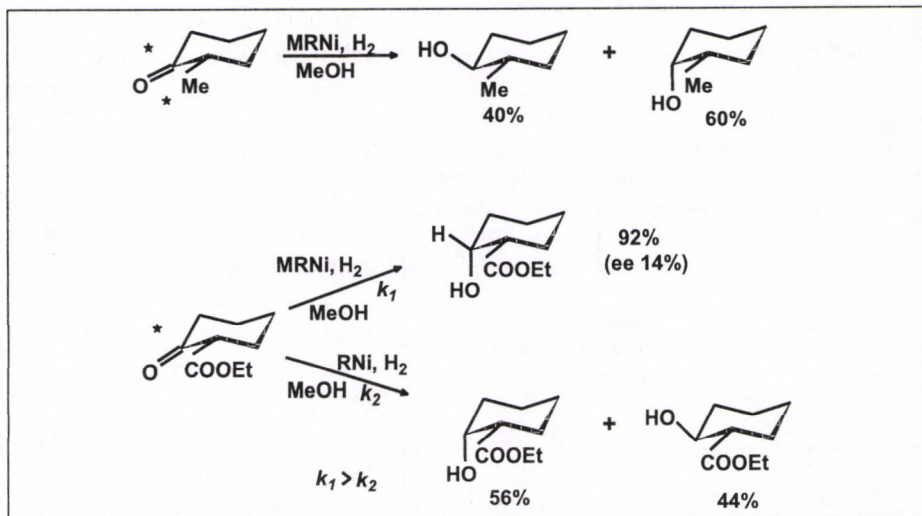


24. ábra

mer dioxa-dekalinok reakcióképessége közötti nagymértékű különbség, valamint a nagy térkitöltésű ekvatoriális C4-, C5-szubsztituensek, melyek a gyűrűt csavart kád konformációba kényszerítik.

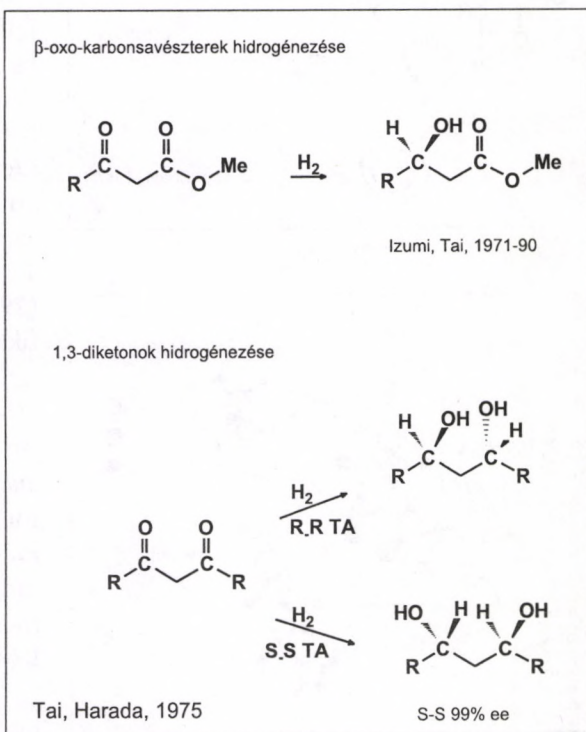
## Aszimmetrikus hidrogénezés

A fémkatalízis sztereokémiájának talán leglényegesebb területének az *aszimmetrikus szintézisek* tekinthetők. Az utóbbi években bekövetkezett szinte *robbanásszerű fejlődést*, a gyakorlati igény katalizálta (enantiomerek eltérő biológiai hatása, gazdaságossági szempontok, környezeti terhelés). Rabó Gyula a katalízis nemzetközi kongresszusán így fogalmazott: „Az 1990-es éveket kétségkívül a *kiralitás évtizedének* fogják nevezni.” Ebben a rendkívüli gyakorlati jelentőségű folyamatban az aszimmetrikus heterogén fémkatalitikus hidrogénezésnek is kiemelkedő szerep jut. Hiszen *nagy mennyiségű királis anyag előállítására ad lehetőséget katalitikus mennyiségű királis forrás*. E téren lényegében két módszer van a kutatások középpontjában: a hordozón lévő fémet királis anyaggal módosítják, vagy a katalizátorhoz adva a módosítót, vagy a katalizátort is tartalmazó elegyhez adják a módosítót. A két legismertebb katalizátor a *borkósavval módosított Raney nikkell* és a *cinkóna-alkaloidokkal módosított hordozós platinakatalizátor*. Jelentős eredményekről számol be a szakirodalom, de egy-egy eljárás kifejlesztéséhez még mindig óriási erőfeszítésekre van szükség, hiszen a nagyszámú kísérleti adat ellenére sincs konszenzus sem a királis aktív helyek természetéről, sem az enantioszelektivitást meghatározó tényezőkről. Újabb és újabb munkahipotézisek vannak kialakulóban, amelyekről az e téren tartott speciális konferenciák is tanúskodnak. A leglényegesebb cél természetesen – az enzimek

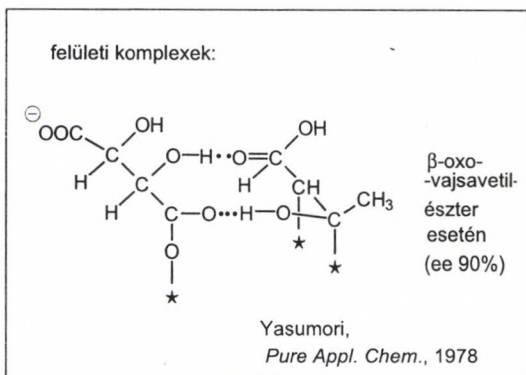


25. ábra

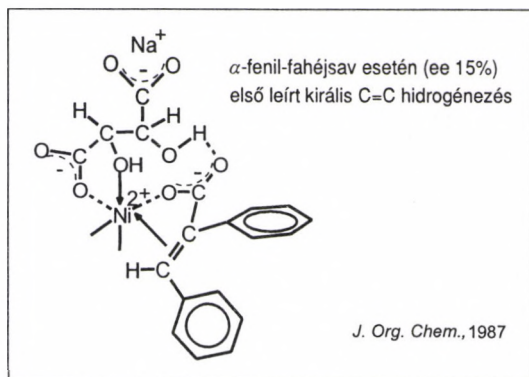
mintájára – a legtökéletesebb geometriai összhang megteremtése a prokirális reaktáns és a katalizátor között. Erre vonatkozóan egy egyszerű példát legyen szabad bemutatni. A 25. ábrán vázolt példa borkósavval módosított katalizátoron lejátszódó hidrogénezés esetén az *intermolekuláris kölcsönhatásoknak* a hidrogénezés sztereokémiájára gyakorolt szerepét mutatja be. Mivel a Me-csoport és a borkósav között nincs kölcsönhatás, mindkét irányú (ekvatoriális és axiális) hidrogénaddíció bekövetkezik. A karboetoxi-csoport és a felü-



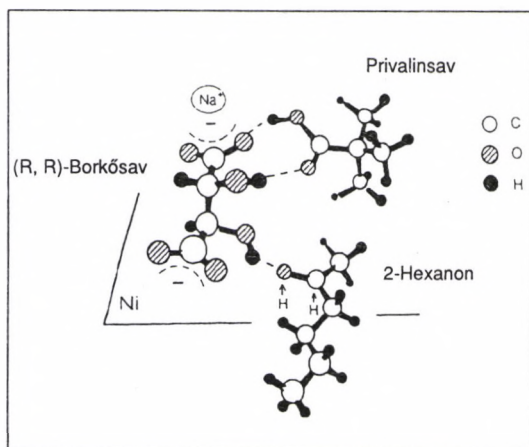
26. ábra



27. ábra



28. ábra



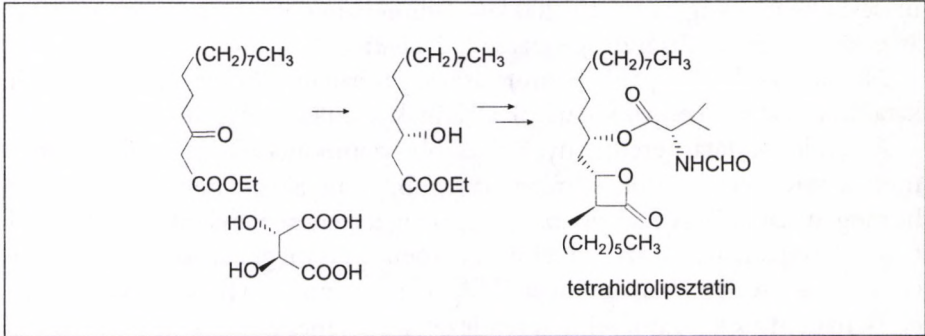
29. ábra

leti borkósav közötti intermolekuláris kölcsönhatás a reaktánst az ekvatoriális oldalról rögzíti a felületen, aminek következménye az axiális OH kialakulása. A kölcsönhatás jelentős szerepét mutatja a nagyobb reakciósebesség és a nagymértékű diasztereoselektivitás. (Némi enantioszelektivitás is megfigyelhető volt.)

Borkósavval módosított nikkelen  $\beta$ -oxo-karbonsavésztereket és 1,3-diketonokat lehet nagy enantioszelektivitással ( $\approx 90\%$ ) hidrogénezni (26. ábra). A felületi komplexek szerkezetére számos variáció található a szakirodalomban, függően a reaktánstól és természetesen a szerzőktől: pl.  $\beta$ -oxo-vajsavetilészter esetén (27. ábra) vagy az  $\alpha$ -fenil-fahéjsav esetén (28. ábra) vagy a 2-hexanon esetén (29. ábra). Pivalinsav komo-difikátor szerepe: intermolekuláris kölcsönhatás útján rögzíti a 2-hexanont a felületen. Iparilag is megoldott termék a *tetrahidrolipsztatin* (egy lipáz inhibitor) (30. ábra). Az előállítás kulcs lépése aszimmetrikus hidrogénezés (6–100 kg dimenzió, Hoffmann-de La-Roche).

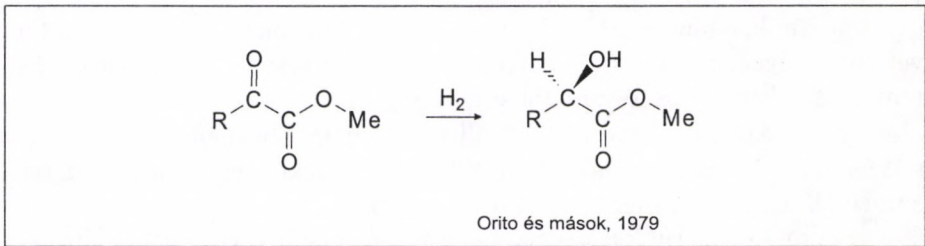
Cinkóna-alkaloidokkal módosított Pt katalizátorok az  $\alpha$ -oxo-karbonsavészterek aszimmet-

## Térkémi tényezők szerepe a fémkatalízisben



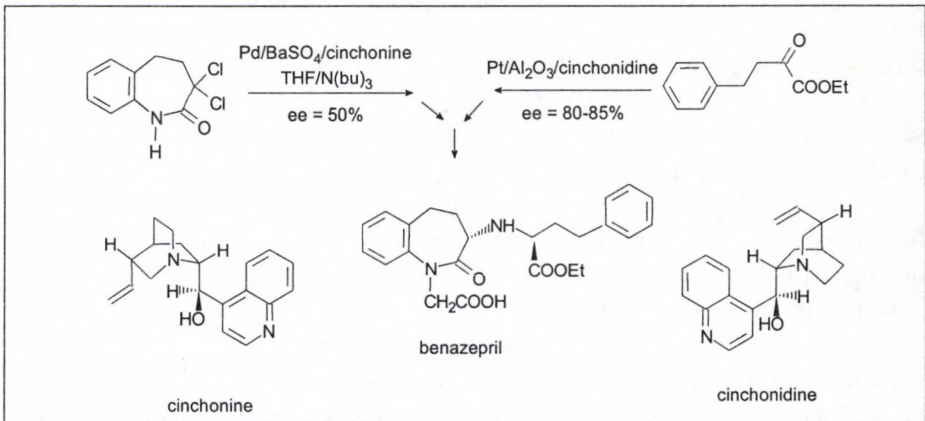
30. ábra

rikus hidrogénezésére bizonyultak alkalmasnak (31. ábra). Piroszölősav-észterek esetén 95%-os enantioszelektivitást is leírtak. Felületi komplexek tekintetében itt is számos szerkezet és ennek megfelelően több magyarázat található. Egy ilyen folyamat is ipari bevezetésre került, nevezetesen a *benazepril* (vényo-



Orito és mások, 1979

31. ábra



32. ábra

máscsökkentő gyógyszer; 10–200 kg-os dimenzió Ciba-Geigy). A kulcslépés az  $\alpha$ -ketoészter királis hidrogénezése (32. ábra).

Néhány gyakorlati példa bemutatásával próbáltam illusztrálni a heterogén katalitikus sztereokémiai kutatások állásának jelenlegi helyzetét.

Az eddigi kutatási eredmények az alábbi szempontokra hívják fel a figyelmet: a sztérikus hatások szerepe nagyobb, mint az oldatokban lejátszódó homogén katalitikus reakciókban, a kémiai történést nemcsak a reaktánsok térszerkezete, hanem a szilárd felület geometriája is meghatározza, az adszorpció során – a reakció körülményeitől függően – nemcsak a reaktáns konformációja, hanem a katalizátor felületi rendezettsége is megváltozik, azaz kölcsönösen hatnak egymásra, meghatározó tényező a geometriai összhang kialakulása a felület és a reaktáns között, a reaktáns a legkevésbé gátolt oldalról adszorbeálódik a felületre, a reagáló molekuláknak térben hozzá kell férniök az aktív centrumokhoz, a sztereokémiai és elektronikus tényezők általában nem választhatók szét.

Az összefoglaló jellegű áttekintést legyen szabad zárnom az alábbi következtetésekkel, illetve megjegyzésekkel:

– úgy tűnik, a homogén katalitikus folyamatokra vonatkozó térkémiai törvényszerűségek, célszerű módosításokkal, eredményesen alkalmazhatók a heterogén fémkatalitikus folyamatok értelmezésére;

– ugyanakkor sajnálattal kell megállapítani, hogy olyan általános törvényszerűségek felállítására még nem került sor, amelyekkel egy reakció sztereokémiai lefutását előre meg lehetne mondani;

– az eddigi vizsgálatok igazolták, hogy a sztereokémiai vizsgálatok lényeges ismereteket nyújtanak a reakciómechanizmusok felderítéséhez;

– nagy jelentőségűnek kell tartanunk, hogy a heterogén katalitikus folyamatok sztereokémiájára vonatkozó vizsgálatok eredményei ma már nélkülözhetetlenek a szintetikus szerves kémia gyakorlatában;

– a heterogén katalitikus királis szintézisek kivitelezése sokoldalú, komplex sztereokémiai tanulmányok és vizsgálatok nélkül nem juthatott volna el a mai produktív szakaszába.

A fentiek alapján látható, hogy még nagy feladatok várnak a kutatókra, hiszen, egyetértve a már idézett kongresszussal, „a kutatók mélyen bent vannak ugyan az alagútban, de az ismeretek felhalmozódása ellenére ma még csak keresik a fényt az alagút végén”.

Mivel ez alól nem kivétel a bemutatott részterület sem, remélhetőleg nagyobb előrelépés várható a jövő évi bázeli szimpóziumtól, amely kiemelt programjává tette a heterogén katalitikus szerves kémiai reakciók sztereokémiája legújabb eredményeinek áttekintését.