

ZEOLITY PRO PŘÍPRAVU CHEMICKÝCH SPECIALIT

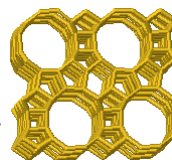
Martina Bejblová

oddělení syntézy a katalýzy
Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i.



ZEOLITY

zeolit BETA



- krystalické mikroporézní hlinitokřemočitaný
- přírodní i syntetické
 - dnes popsáno více jak 170 struktur
- trojrozměrná struktura (z tetraedrů SiO_4 a AlO_4 vzájemně propojených společně sdílenými kyslíkovými atomy)
- přesně definovaná kanálová struktura
- velké množství různých strukturních typů lišících se velikostí kanálů, typem kanálů, přítomností kavit,...
- nezávadnost pro životní prostředí

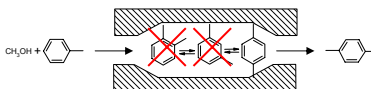
ZEOLITY

■ Tvarová selektivita (shape selectivity)

□ selektivita reaktantu



□ selektivita produktu



□ selektivita přechodového stavu

- změnou chemického složení lze ovlivnit koncentraci katalyticky aktivních center
- lze modifikovat aktivní centra (zabudováním nových prvků do mřížky – Fe, Ga, Ti, Sn, Nb,...)

Chemické speciality (fine chemicals)

■ léčiva



■ vonné a chuťové látky



■ povrchově aktivní látky (tenzidy)



■ barviva

■ agrochemikáli (pesticidy - insekticidy, fungicidy, herbicidy)

■ polymery



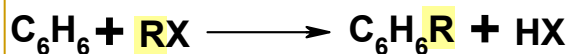
obsah přednášky:

- kyselě katalyzované reakce
 - alkylace, izomerizace, acylace
- oxidace na Ti-, Sn-zeolitech
 - epoxidace, Baeyer-Villigerova reakce, MPV reakce
- C-C coupling reakce
 - Heckova, Suzukiho, Sonogashirova reakce
- hydrogenace

kyselě katalyzované reakce

ALKYLACE

- zavedení alkylové skupiny (R);
alkylační činidla: **alkeny**, **alkylhalogenidy**



- katalyzátory: **Friedel-Craftsovy** (AlCl_3 , BF_3 , FeCl_3 , ZnCl_2)
- důležitá role hlavně v petrochemii

*alkylace benzenu ethylenem (→ ethylbenzen → styren)
propylene (→ kumen)*

kysel katalyzované reakce

ALKYLACE

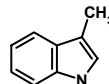
■ oblast chemických specialit:

□ *alkylace bifenyly* → 4,4'-dialkylbifenyly – monomer pro polymery

naftalenu → 2,6-dialkylnaftalen – výchozí materiál pro výrobu polyesterových vláken a plastů

indolu → 3-methylindol

- biologicky aktivní látky



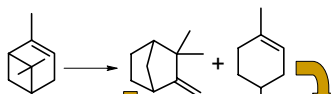
zeolity: BETA, Y, USY, MOR

kysel katalyzované reakce

IZOMERIZACE

■ izomerizace terpenů a terpenových epoxidů

α-pinen



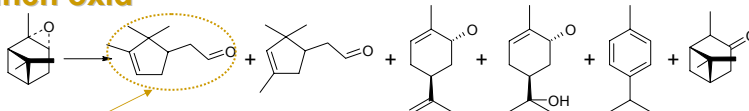
camphene

výchozí látka pro přípravu řady vonných látek

limonene

vůně citronu;
použití: do vonných materiálů
domácích čisticích prostředků

α-pinen oxid

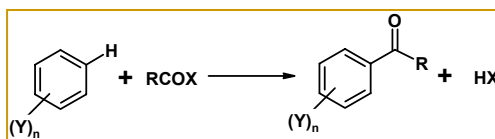


campholenic aldehyd –
vonné látky s vůní santalového dřeva

kysel katalyzované reakce

ACYLACE

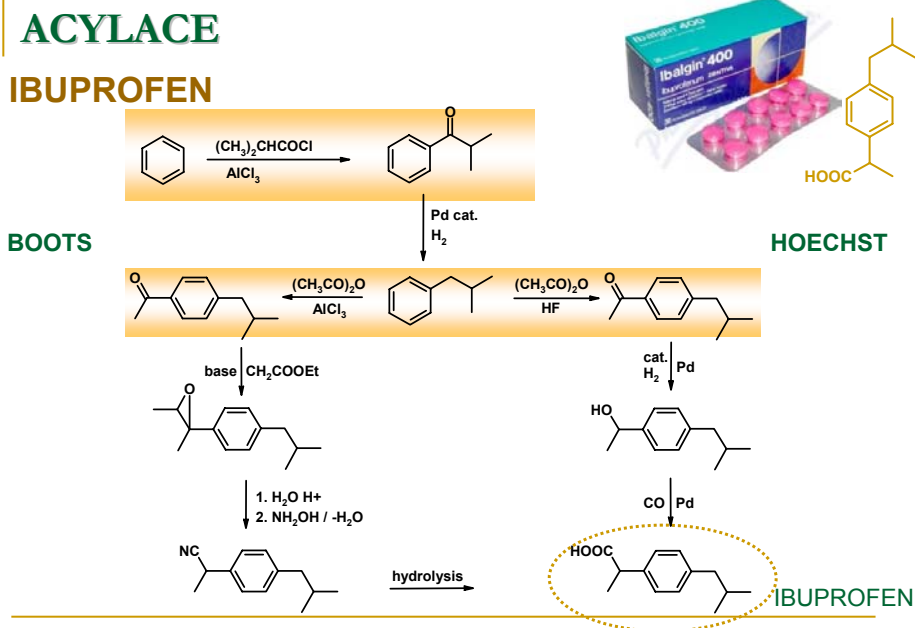
- popsána na konci 19. stol.
- elektrofilní aromatické substituce



- zavedení **acylové skupiny** (RCO); produkty **aryl-alkyl** nebo **aryl-aryl ketony** – meziprodukty nebo produkty v organické chemii, farmacii, vonné látky
- v přítomnosti Lewisových nebo Broenstedových kyselin (AlCl_3 , FeCl_3 , BF_3 , TiCl_4 , HF , ...)

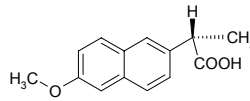
ACYLACE

■ IBUPROFEN



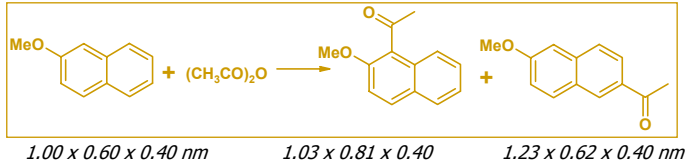
ACYLACE

■ NAPROXEN



2-methoxynaftalen \Rightarrow 2-Acetyl-6-methoxynaftalen \Rightarrow NAPROXEN

• acylace 2-methoxynaftalenu

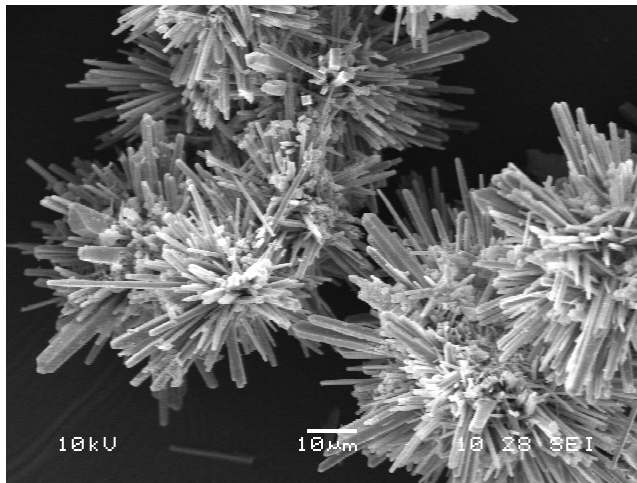


tvarová selektivita

selektivita k 2-acetyl-6-methoxynaftalenu

Polymorph C (0.62 x 0.66 nm) > Beta (0.66 x 0.67 nm)

POLYMORF C (ITQ 17)

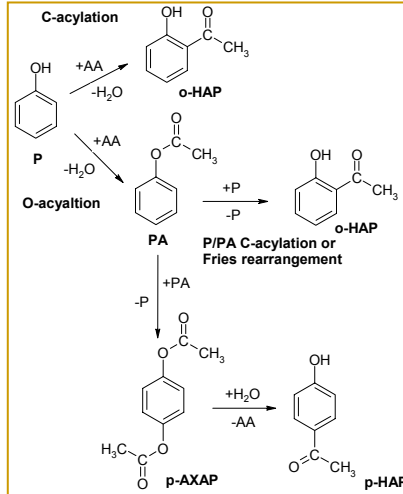


3D zeolit s lineárními 12-ti četnými kanály

ACYLACE

PARALEN, WARFARIN

• acylace fenolu



plynná fáze

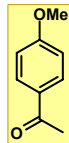
acylační činidlo: **kys. octová**

ACYLACE

- vonné a chuťové látky

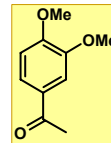
acylace anisolu a veratrolu

acetylanisol



fa. Rhodia
 první průmyslová aplikace
 BETA, HY

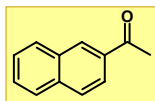
acetoveratrol



sladká vůně připomínající hloh;
 použití: vůně mýdel

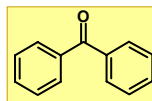


2-acetylnaftalen



použití:
 vůně mýdel, detergenty

benzofenon



použití:
 v květinových vůních

ACYLACE

- vonné a chuťové látky

- acylace heterocyklů:

substrát	produkt	vonné vlastnosti
furan	2-acetylfuran	sweet balsamic odor
pyrrole	2-acetylpyrrole	roast odor
dihydropyrrole	2-acetyl-3,4dihydro-5H-pyrrole	characteristic odor of white bread crust
pyridine	2-acetylpyridine	roast odor
pyrazine	2-acetylpyrazine	popcorn-like odor
thiazoline	2-acetyl-2-thiazoline	cooked beef odor
benzofuran	2-acetylbenzofuran	almond-like and flowering odor

Oxidace

na **Ti** a **Sn** zeolitech

důležité produkty pro chemické speciality:

- **epoxidy** (*epoxiprskyřice, neionogenní tenzidy, epoxidové nátěrové hmoty, elastomery,...*)
- **dioly**
- **laktony** (*intramolekulární estery hydroxykarboxylových kyselin*)
 - γ -laktony
 - δ -laktony
 - makrocyclické laktony

Ti, **Sn**, **Zr**-zeolity – katalyticky aktivní částice

H₂O₂ - oxidační činidlo

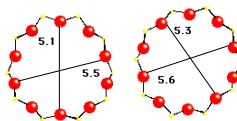
Oxidace

EPOXIDACE

- oxidační reakce na **Ti-zeolitech**
- **peroxid vodíku** – oxidační činidlo

- **TS-1** (Titanium Silicalite), fa. ENI,

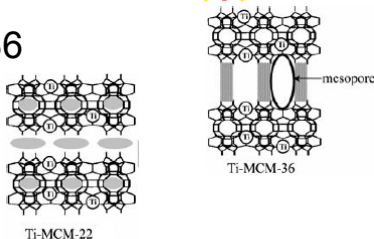
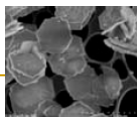
MFI struktura → 2D, velikost pórů:



- **pillared (Ti)MCM-36**

- **(Ti)MCM-22**

- **Ti-YNU-1**

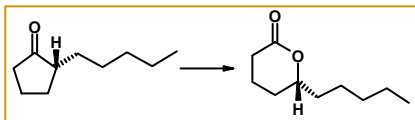


Oxidace

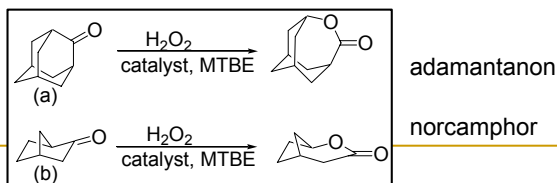
BAEYER-VILLIGER

- syntéza vonných laktonů (průmysl vonných a chuťových látek)
 γ, δ – laktony, makrocyclické laktony
- H_2O_2 – oxidační činidlo, Sn-BETA – katalyzátor

2-pentylcyklopentanon → δ -dekalakton – prům. významná reakce



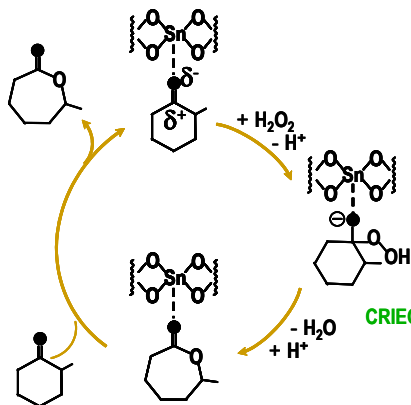
kokosová vůně;
použití do parfém, pro ovonění
krémů a másla



Oxidace

BAEYER-VILLIGER

■ mechanismus B-V oxidace:



- koordinace ketonu k Sn centru (LC)
→ aktivace karbonylové skupiny
- H₂O₂ atakuje karbonylový uhlík za vzniku reaktivního meziproduktu (Criegeeův meziprodukt)
- nová molekula substrátu, uvolnění laktonu

Sn-Beta

A. Corma et al., Nature, 412 (2001) 423

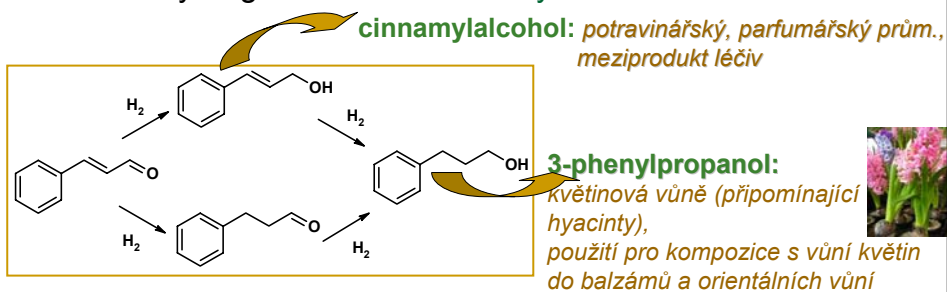
hydrogenace

zeolity nosiče pro hydrogenační kovy – selektivní hydrogenace

■ hydrogenace α,β -nenasycených karbonylových sloučenin

➡ allyl alkoholy (vonné látky, farmac. prům.)

selektivní hydrogenace cinnamaldehydu:



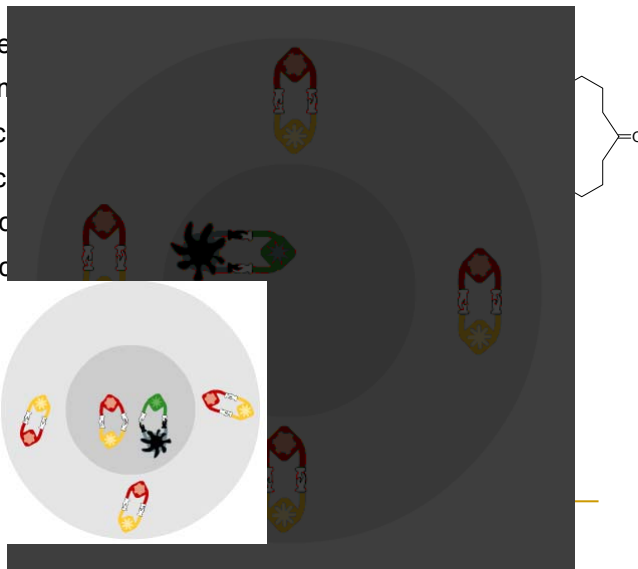
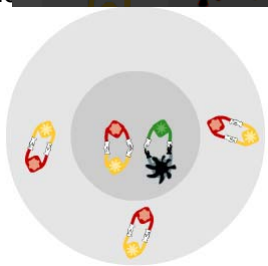
katalyzátory: hydrogenační složka: **Pt, Ru** nosič: **BETA, Y**

C-C coupling reakce

METATEZE OLEFINŮ

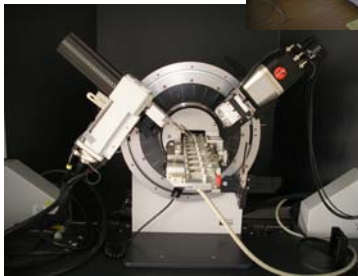
- první aplikace: metataze
- v oblasti syntézy chemických látek
 - syntéza hmyzicidů
 - syntéza vonných látek
 - syntéza stilbenů
 - příprava elektrických izolantů

výměna partnerů
při tanci:



SOUHRN

- Zeolity:
 - Zpracování ropy, petrochemie
 - Chemické speciality:
 - omezení pro objemnější látky (sterické omezení → dealuminace zeolitů)
 - redox a kyselě katalyzované reakce
dosud studováno málo reakcí
- první průmyslové aplikace: acylace anisolu
Baeyer-Villigerova oxidace
2-pentylcyklopentanon (δ -dekalakton)



PODĚKOVÁNÍ

Prof. Ing. Jiří Čejka, DrSc.

Hynek Balcar

Arnošt Zukal

Jana Mayerová

Naděžda Žilková

Irene Dominguez

Diwa Mishra

studenti:

Zuzana Musilová

Jan Demel

Justyna Pawlesa

Dana Procházková

David Bek

Martina Kubů

Silvie Brzobohatá

Josef Vlk

Stacey I. Zones (*USA*)

Sang-Eon Park (*Korea*)

Svetlana Mintova (*Francie*)

CSIC Madrid

Rosa Martin-Aranda (*Španělsko*)

PODĚKOVÁNÍ

za finanční podporu:

Grantová agentura České Republiky
Grantová agentura Akademie věd České Republiky

