

Zeolity pro přípravu chemických specialit

Martina Bejblová

(oddělení syntézy a katalýzy;

T: 26605 3779, 3288, 3586; martina.bejblova@jh-inst.cas.cz)

Zeolity jsou přírodní i syntetické krystalické hliníkokřemičitany s trojrozměrnou strukturou skládající se z tetraedrů SiO_4 a AlO_4 vzájemně propojených společně sdílenými kyslíkovými atomy. Dnes je již popsáno přes 170 krystalových struktur, z nichž je většina připravena synteticky.

Zeolitická molekulová síta zaznamenala v posledních desetiletích velmi rychlý rozvoj, který významně ovlivnil nejen heterogenní katalýzu, ale i procesy využívající jejich adsorpční a separační vlastnosti. Hlavním využitím zeolitů v průmyslové heterogenní katalýze je v oblasti petrochemických procesů (krakovací procesy, isomerace xylenů, alkylace benzenu nebo toluenu, apod.). V posledních letech se však stále větší pozornost soustřeďuje na využití katalytických vlastností zeolitů v oblasti syntéz takzvaných chemických specialit, kam jsou řazeny látky jako léčiva, vonné a chuťové látky, barviva, agrochemikálie, polymery apod. Při syntéze chemických specialit nebo meziproductů pro syntézu chemických specialit se využívá několika specifických vlastností zeolitů, jakými jsou tvarová selektivita, možnost modifikace aktivních center, možnost měnit koncentraci katalyticky aktivních center, atd. Další předností zeolitů je jejich nezávadnost pro životní prostředí.

Na zeolitech byla testována celá řada reakcí vedoucích ke vzniku chemických specialit nebo jejich meziproductů. Mezi nejvýznamnější patří kysele katalyzované reakce, oxidační reakce na Ti- a Sn-zeolitech, C-C coupling reakce nebo hydrogenace.

Největší a rovněž nejvýznamnější skupinu představují *kysele katalyzované reakce*, mezi něž jsou řazeny alkylace, acylace a izomerizace. Friedel-Craftsovy acylace vedou ke vzniku celé řady významných aromatických ketonů především v oblasti vonných a chuťových látek, ale také ve farmacii. Jedná se o reakce aromatického uhlovodíku s deriváty karboxylových kyselin (mohou to být jak anhydridy těchto kyselin tak i chloridy) v přítomnosti Lewisových nebo Brønstedových kyselin (Schéma 1).

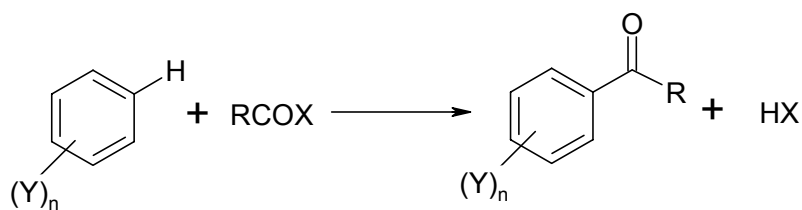


Schéma 1.

Acylační reakce představují významné kroky při syntéze některých důležitých léčiv (Naproxen, Ibuprofen, Paracetamol, Warfarin, apod.). Dále vedou ke vzniku celé řady vonných látek (acetylanisol, acetoveratrol, 2-acetylnaphthalene, atd.). Produkty acylací heterocyklů mají použití jako nejrůznější vonné a chuťové látky.

Z izomerizačních reakcí je pro syntézu chemických specialit významná především izomerizace terpenů (pineny, limonem, camphen) a epoxidů (α -pinen oxid, isophoron oxid). Produkty těchto reakcí představují důležité meziproducty pro syntézu vonných látek a látek významných pro parfumářský a farmaceutický průmysl.

Oxidace obecně představují velmi důležitou skupinu reakcí v organické chemii. Pro oblast chemických specialit jsou nejdůležitější oxidační reakce vedoucí k epoxidům, diolům a laktonům. Zeolitické katalyzátory používané pro tyto reakce obsahují ve své struktuře zabudovaný titan, cín nebo zirkonium. Tyto kovy pak tvoří katalyticky aktivní místo. Peroxid vodíku je nejčastěji používaným oxidačním činidlem. Na schématu 2 je uveden příklad Baeyer-Villigerovy oxidace vedoucí ke vzniku významných vonných laktonů.

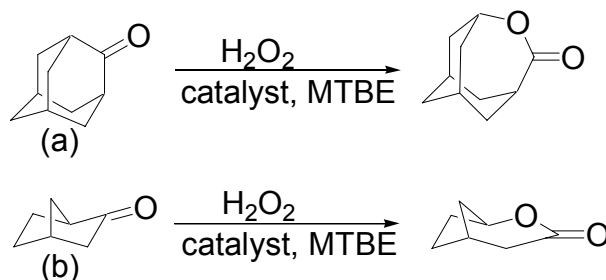


Schéma 2: Oxidace adamantanonu (a) a norcamphoru (b) vedoucí ke vzniku příslušných laktonů.

C-C coupling reakce představují další významnou skupinu reakcí, neboť při nich vzniká nová C-C vazba a může tak být připravena celá řada důležitých látek. Mezi C-C coupling reakce patří Heckova, Suzikiho, Suzuki-Miyauriho nebo Sonogashirova reakce. Jedná se o reakce katalyzované palladiovými nebo platinovými nanočásticemi nanesenými na různé typy nosičů, především zeolity, mezoporézní molekulová síta, aktivní uhlí nebo polymery.

Rovněž *hydrogenační reakce* vedou k celé řadě významných a důležitých vonných a chuťových látek. V případě těchto reakcí slouží zeolity většinou jako nosiče aktivní hydrogenační složky, v některých případech tvoří s hydrogenačním kovem bifunkční katalyzátor. Mezi nejvýznamnější reakce v oblasti chemických specialit patří hydrogenace cinnamaldehydu a selektivní hydrogenace citralu, která vede ke vzniku celé řady produktů, z nichž všechny jsou významnými vonnými látkami (menthol, geraniol, citronellal, isopulegol).

V oblasti syntézy chemických specialit nacházejí zeolity stále větší uplatnění. Vzhledem k celé řadě jejich výhod pro katalytické reakce lze očekávat, že i počet průmyslových aplikací v této oblasti chemie bude stále narůstat.