XXXII. Nemzetközi Vegyészkonferencia, 2026. október 29-31., Szatmárnémeti

Egy fotokatalitikus C-alkilezési reakció összehasonlítása szakaszos és áramlásos rendszerben

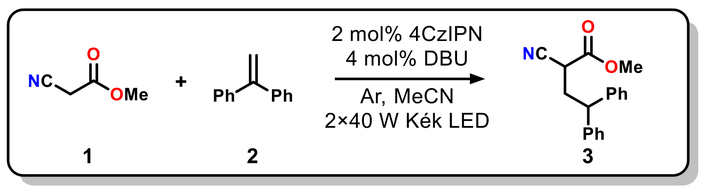
Hangya Kinga Imola,[1] Gémes Gergő,[1] Richter Dóra,[1] Kupai József [1*]

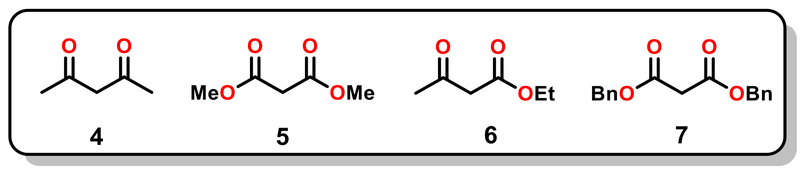
1. Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szerves Kémia és Technológia Tanszék, Budapest, Magyarország

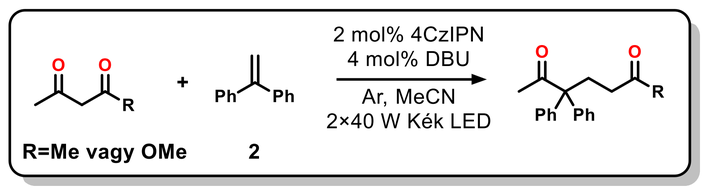
I. Bevezetés – A vizsgált fotokatalitikus reakció

Napjainkban a fotokatalízis a fenntartható kémia egyik ígéretes területe, amely lehetővé teszi a reakciók enyhe körülmények között történő kifejlesztését, ami különösen előnyös a fejlett gyógyszer-intermedierek módosítása során.

Jelen kutatásunk során célul tűztük ki a szakaszos és áramlásos fotoreaktorok összehasonlítását termelés és térfogati termelékenység szempontjából, valamint egy hatékony áramlásos reaktor kifejlesztését. Az összehasonlítást a metil-cianoacetát (**1**) és az 1,1-difeniletilén (**2**) közötti C-alkilezési reakcióval végeztük. A reakciót kék fénybesugárzással, 4CzIPN katalizátorral és DBU bázis jelenlétében hajtottuk végre. A reakciót kiterjesztettük négy másik szubsztrátra (**4**–**7**) is, melyek közül a **4** és **6** szubsztrátok esetében egy kompetitív reakció, a *De Mayo*-reakció is lejátszódott.



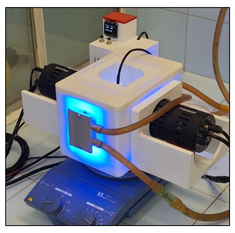


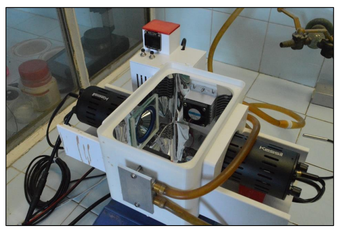


II. Szakaszos rendszer

A fotoreaktor:

- Nyílt forráskódú, 3D-nyomtatott, PLA-alapú reaktor
- Fényforrás: 2 db 40 W-os Kessil LED lámpa, melyek 465 nm-es kék fényt bocsátanak ki, a fényintenzitás precízen szabályozható
- A belső hőmérséklet is állítható egy mikrokontroller segítségével
- Mintatartótól függően 6 vagy 8 párhuzamos szakaszos reakció végezhető









Bázisok vizsgálata:

- A négy másik szubsztrát esetében a DBU inhibitálta a reakciót
- Bázisszűrés → Legjobb eredmény: KO^{t}Bu szuszpenzió MeCN oldószerben

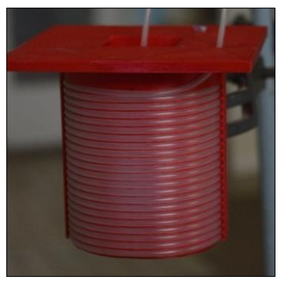
Bázis	Termelés [%]		
	Metil-cianoacetát (1)	Pentán-2,4-dion (4)	Dimetil-malonát (5)
KOH	56	31	95
KO^{t}Bu	**91**	**87**	**90**
KO^{t}Bu + iAmilOAc*	0	0	0
KO^{t}Bu + iAmilOH**	0	0	0
IRA400 OH	Nyomokban	Nyomokban	Nyomokban
TMG	n. d.	Nyomokban	0

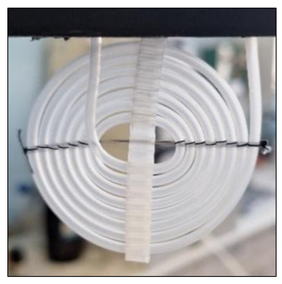
*: MeCN helyett iAmilOAc oldószerben, **: MeCN helyett iAmilOH oldószerben.

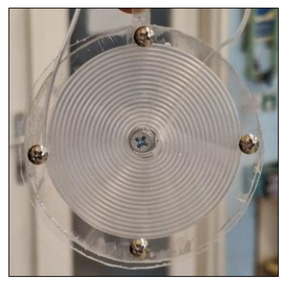
III. Áramlásos rendszer

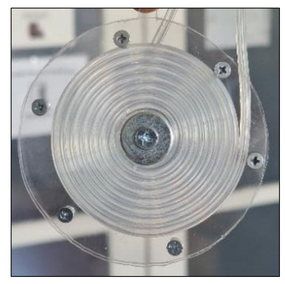
Az áramlásos modulok:

- Az áramlásos modulok a 3D-nyomtatott fotoreaktor mintatartóinak helyére helyezhetőek
- A reaktorhoz tartozó eredeti modul helikális lefutású → megvilágítatlan részek
- Az általunk tervezett modul lapos, spirális lefutású → hatékonyabb fénybesugárzás
- 1/16” külső és 1/8” belső átmérőjű PP, illetve PFA csöveket alkalmaztunk









Az eredeti és a spirális modulok összehasonlítása:

- A kísérleteket az 1/8” PP csővel végeztük

	Reakcióidő [h]	Termelés az eredeti modulban [%]	Termelés a spirális modulban [%]
1.	5	89	91
2.	3	83	88
3.	2	72	84
4.	1	70	78
5.	2	n.d.	93*

* 0,27 M koncentrációjú oldatban (a többi esetben a koncentráció 0,16 M)

IV. Szakaszos és áramlásos rendszer összehasonlítása

	Áramlásos				Szakaszos			
	C-alkilezés		*De Mayo*		C-alkilezés		*De Mayo*	
Szubsztrát	Termelés [%]	Térfogati termelékenység [mmol h^{-1} L^{-1}]	Termelés [%]	Térfogati termelékenység [mmol h^{-1} L^{-1}]	Termelés [%]	Térfogati termelékenység [mmol h^{-1} L^{-1}]	Termelés [%]	Térfogati termelékenység [mmol h^{-1} L^{-1}]
1	98[a]	**97,6**	n. d.	n. d.	91	**10,9**	n. d.	n. d.
5	77[b]	23,1	n. d.	n. d.	90	6,1	n. d.	n. d.
7	68[b]	20,4	n. d.	n. d.	59	7,2	n. d.	n. d.
6	17[b,c]	5,2	72[b,c]	21,7	19[c]	1,4	80[c]	6,1
4	n. d.	n. d.	81[b,c]	16,1	n. d.	n. d.	87[c]	7,5

[a]: 1/16” PFA cső, 1 óra; [b]:1/8” PP cső, 2 óra; [c]: a C-alkilezett termék és a *De Mayo*-termék arányát, valamint a termeléseket NMR-spektroszkópiával határoztuk meg.

V. Konklúzió

Az általunk tervezett spirális kialakítás lehetővé tette a tartózkodási idő jelentős csökkentését a szakaszos reakciókhoz hasonló termelés megőrzése mellett, ezzel jóval magasabb termelékenységet biztosítva. A koncentráció és a tartózkodási idő optimalizálása a metil-cianoacetát esetén **93%**-os termelést eredményezett 0,27 M koncentráció és 2 órás tartózkodási idő mellett, míg az 1/16 hüvelykes PFA-cső reaktor alkalmazása közel **kvantitatív termelést (98%)** tett lehetővé mindössze 1 óra alatt, ezzel a térfogati termelékenységet közel egy nagyságrenddel növelve.

Köszönetnyilvánítás

A kutatás az OTKA (FK138037), valamint a Varga József Alapítvány támogatásával jött létre. Egyetemi Kutatói Ösztöndíj Program (EKÖP-26-1-BME-162) által támogatott projekt a Tudományos és Technológiai Minisztérium Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott, valamint a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem támogatása alapján valósult meg.

Rövidítések

4CzIPN	-	1,2,3,5-Tetrakisz(karbazol-9-il)- 4,6-dicianobenzol
n. d.	-	Not determined (nincs meghatározva)
DBU	-	1,8-Diazabiciklo[5.4.0]undek -7-én
PLA	-	Politejsav
PP	-	Polipropilén
PFA	-	Perfluor-alkoxialkán
TMG	-	Tetrametilguanidin
IRA400 OH	-	Anioncserélő gyanta

Hivatkozások

(1) Richter, D.; Gémes, G.; Hangya, K. I.; Komka, K.; Kisszékelyi, P.; Gömöry, Á.; Drahos, L.; Kupai, J. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2026**, *14*, 3958–3969.

(2) Schiel, F.; Peinsipp, C.; Kornigg, S.; Böse, D. *ChemPhotoChem* **2021**, *5*, 431–438.