CINK TARTALMÚ KATALIZÁTOROK TANULMÁNYOZÁSA SZULFOXIDÁCIÓS REAKCIÓKBAN

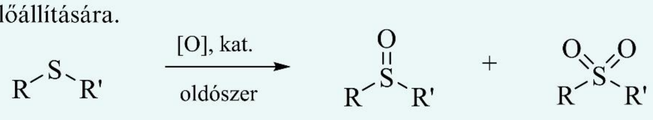
LAZSÁDI-RÁCZ Szidónia-Dóra, DEÁK Noémi

Kémia és Vegyészmérnöki Kar, Babeș–Bolyai Tudományegyetem,
Arany János utca 11, 400028 Kolozsvár, Románia

BEVEZETŐ

A szulfinil- és szulfonilcsoportokat tartalmazó vegyületek fontos szerepet töltenek be a koordinációs kémiában és katalízisben. Alkalmazhatók a fémorganikus kémiában, az aszimmetrikus szintézisben, és a gyógyszeriparban. [1] Ezért szintézisük kiemelt jelentőségű; az irodalomban számos módszert írnak le szulfoxidok vagy szulfonok előállítására, amelyek közül az egyik a legelterjedtebb a megfelelő szulfid oxidációja. Kutatócsoportunk szintén érdeklődik a szulfon- és szulfinilcsoportokat tartalmazó vegyületek előállítása, valamint a metallilének előállításához szükséges ligandumként való alkalmazhatóságuk kiértékelése iránt.

Jelen tanulmány célja egy új, Zn-alapú katalizátort alkalmazó oxidációs módszer kialakítása és vizsgálata különböző szulfoxidok és szulfonok előállítására.



R, R = alkil- és arilcsoportok

alacsony hőmérséklet
vanádium- és cinkalapú katalizátor
nem mérgező és könnyen hozzáférhető oldószer

Zöld kémiai szempontok:

- A zöld és fenntartható kémia irányelveinek megfelelő oldószerek használata, különféle biztonsági, egészségügyi és környezetvédelmi kritériumok figyelembevételével.
- Szobahőmérsékleten végzett reakciók.
- Olyan katalizátorok alkalmazása, amelyek egyszerű szintetikus eljárásokkal, a fenntarthatósági irányelveket követve, a rendelkezésre állás szempontjából kritikus elemek elkerülésével állíthatók elő, atomtakarékos reakciók.

KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JÖVŐBELI KILÁTÁSOK

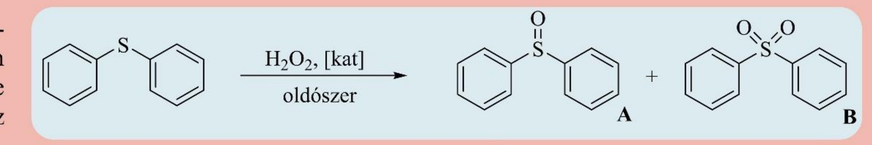
Az eredmények azt mutatják, hogy a cink-oxalát katalizátoros reakciók 24 órás reakcióidő alatt, szobahőmérsékleten hatékonyabban működtek, és 100%-os konverziót, valamint nagy szelektivitást értünk el.

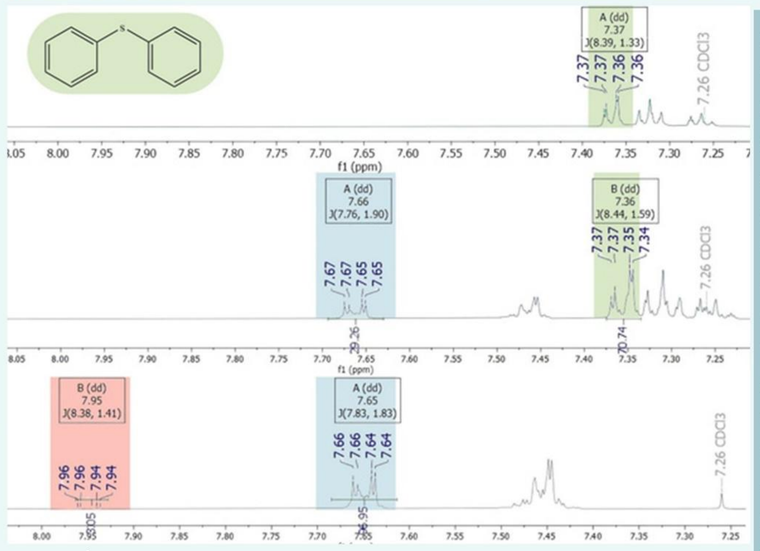
Jövőbeli kilátások:

- más cink-alapú katalizátorok tesztelése
- katalizátor újrahasznosítása
- H_2O_2 mennyiségének csökkentése

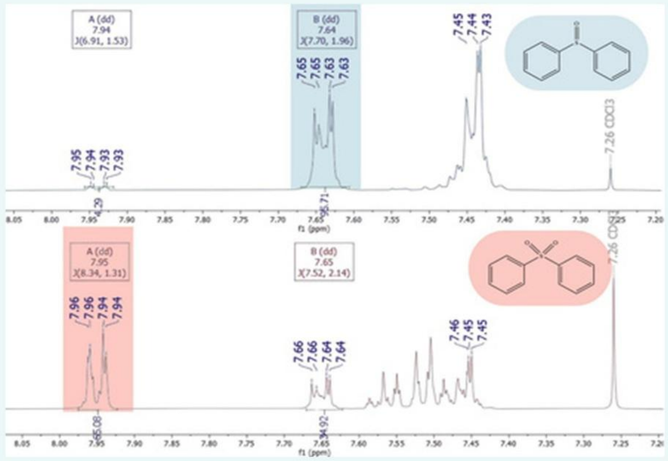
EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉS

A difenil-szulfid oxidációjához kétféle cinkalapú katalizátort használtunk: cink-oxidot (ZnO) és cink-oxalátot (ZnC_2O_4). A katalizátorokat a szakirodalomban leírt eljárások szerint készítettük elő [3]. A szulfoxidációs módszerek értékelése során a zöld és fenntartható kémia elveit is figyelembe vettük. Először is, az oldószerek kiválasztásakor a zöld kémia irányelveit követtük, így metanolt (MeOH), etilénglikolt (EG), vizet (H_2O), etanolt (EtOH) és 2-propanolt (*i*-PrOH) választottunk.[4] További kulcsfontosságú szempont volt a reakciók szobahőmérsékleten történő elvégzése. Az oxidációs reakciókat ^{1}H NMR spektroszkópiával követtük nyomon a konverzió és a szelektivitás kiszámításához is (1. és 2. ábra). Az elért eredményeket az 1. és 2. táblázat mutatja be.



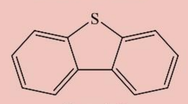
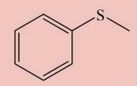
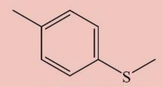


1.Ábra Példa az ^{1}H NMR-spektroszkópia alkalmazására az oxidációs reakciók konverziójának kiszámításához.



2.Ábra Példa az ^{1}H NMR-spektroszkópia alkalmazására az oxidációs reakciók szelektivitásának kiszámításához.

Cink-oxid és cink-oxalát katalizátorok vizsgálata során jelentős különbségeket figyeltünk meg az aktivitás és a szelektivitás tekintetében. ZnO alkalmazásával 24 óra alatt a difenil-szulfid konverziója nem volt teljes, míg 48 órás reakcióidő mellett EtOH, *i*-PrOH és EG közegben teljes konverzió volt elérhető. A fő termék a difenil-szulfoxid volt, azonban a hosszabb reakcióidő a szulfoxid-szelektivitás csökkenéséhez vezetett. A reakcióidő csökkentése (2-4 h) és a hőmérséklet 50 °C-ra történő emelése nem eredményezett számottevő javulást. Cink-oxalát katalizátorral már 24 óra alatt teljes konverzió és >90%-os difenil-szulfoxid-szelektivitás volt elérhető EtOH és *i*-PrOH-ban. Rövidebb reakcióidők (2, 6 és 16h) esetén a konverzió nem volt teljes, a magas szelektivitás azonban megmaradt.

Szubsztrátum	Konverzió (%)	Szelektivitás (%) A	B
 dibenzotiofén	75	100	0
 metil-fenil-szulfid	100	100	0
 metil-*p*-tolil-szulfid	100	76	24

ZnO katalizátoros reakciók eredményei

Szám	Reakció idő	Oldószer	Konverzió (%)	Szelektivitás (%) A	B
1	24h	H_2O	3	100	0
2		EtOH	50	97	3
3		*i*-PrOH	30	100	0
4		MeOH	70	97	3
5		EG	78	97	3
6	48h	H_2O	3	76	24
7		EtOH	100	79	21
8		*i*-PrOH	100	94	6
9		MeOH	96	46	54
10		EG	100	82	18
11	2h (50°C)	H_2O	3	100	0
12		EtOH	78	95	5
13		*i*-PrOH	27	100	0
14		MeOH	41	100	0
15		EG	73	97	3
16	4h (50°C)	H_2O	3	100	0
17		EtOH	100	93	7
18		*i*-PrOH	100	90	10
19		MeOH	98	97	3
20		EG	74	98	2

Zn-oxalátos katalizátoros reakciók eredményei

Szám	Reakció idő	Oldószer	Konverzió (%)	Szelektivitás (%) A	B
1	2h	H_2O	5	100	0
2		EtOH	30	100	0
3		*i*-PrOH	11	100	0
4		MeOH	37	100	0
5		EG	5	100	0
6	6h	H_2O	5	100	0
7		EtOH	15	100	0
8		*i*-PrOH	12	100	0
9		MeOH	36	100	0
10		EG	12	100	0
11	16h	H_2O	2	100	0
12		EtOH	45	100	0
13		*i*-PrOH	26	74	26
14		MeOH	73	100	0
15		EG	30	100	0
16	24h	H_2O	3	100	0
17		EtOH	100	93	7
18		*i*-PrOH	100	90	10
19		MeOH	98	97	3
20		EG	74	98	2

50 mg (0,27 mmol) difenil-szulfid, 3 ml oldószer, 1 ml 35%-os H_2O_2-oldat és 20mg katalizátor (1,5 mol%) került hozzáadásra egy gömblombikhoz, majd a elegyet szobahőmérsékleten kevertettük. Vizet és etil-acetátot adtunk hozzá, a fázisokat elválasztottuk, a szerves fázist etil-acetáttal átmostuk, majd vákuum alatt megszárítottuk és ^{1}H NMR-spektroszkópiával elemeztük.

[1] I.Fernández, N.Khiar, *Chem.Rev.* **2003**, 103,3651–3706.
[2] N. Deak, D. Madec, G. Nemes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2020**, 29, 2769-2790.
[3] Benhebal, H., Chaib, M., Salmon, T., Geens, J., Leonard, A., Lambert, S. D., Crine, M., & Heinrichs, B. *Alexandria Engineering Journal*, **2013**, 52(3), 517–523. https://doi.org/10.1016/j.aej.2013.04.005
[4] Albert-Nagy, H.; Suciu, I.; Lazsadi-Racz, S.; Idboumlik, M.; Lachkar, M.; Nemeș, G.; N. Deak, *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia*, **2026**, 71 (1), 7–18

Köszönetnyilvánítás:
A kutatást a CNCS–UEFISCDI (PNCDI IV program, projekt szám PN-IV-P2-2.1-TE-2023-0612) és a Babeș–Bolyai Tudományegyetem AGC pályázata támogatta.