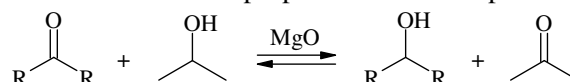


Redukcja związków karbonylowych alkoholami w reakcji przeniesienia wodoru w obecności tlenku magnezu jako katalizatora

Dr inż. Marek Gliński

Zakład Katalizy i Chemii Metaloorganicznej, Wydział Chemiczny PW

Reakcja przeniesienia wodoru to reakcja, w której cząsteczka związku chemicznego zwanego donorem, przekazuje cząsteczce innego związku chemicznego zwanego akceptorem, cząsteczkę(ki) wodoru. Do przebiegu tej reakcji niezbędna jest obecność katalizatora. Reakcja nie wymaga stosowania podwyższonego ciśnienia i tak jak zdecydowana większość reakcji biegnie szybciej, gdy umożliwimy jej przebieg w podwyższonej temperaturze. W przypadku przeniesienia wodoru od 2-propanolu do ketonu przebieg reakcji opisuje równanie:



Analiza danych literaturowych na temat redukcji związków karbonylowych tą metodą pozwoliła mi stwierdzić, że:

- przeniesienie wodoru do aldehydów i ketonów przebiega w łagodnych warunkach;
- znajdujące się w literaturze dane mają charakter fragmentaryczny, dotyczą najczęściej reaktywności jednego lub co najwyżej kilku związków, a zmierzone aktywności katalityczne dotyczą różnych warunków reakcji i różnych katalizatorów.

Wynikiem tych stwierdzeń było określenie celów mojej rozprawy habilitacyjnej. Oto one:

- opisanie reaktywności wybranych grup związków karbonylowych jako akceptorów wodoru w reakcji przeniesienia wodoru w obecności jednego katalizatora - tlenku magnezu;
- powiązanie reaktywności tych związków z budową ich cząsteczek i warunkami reakcji, wynikających ze sposobu jej prowadzenia;
- określenie wpływu budowy donora wodoru i warunków reakcji na przebieg redukcji wytypowanego akceptora wodoru;
- weryfikacja postulowanych w literaturze źródeł aktywności tlenku magnezu w reakcji przeniesienia wodoru.

W celu określenia wpływu budowy związku karbonylowego na jego reaktywność w reakcji przeniesienia wodoru wytypowałem 55 związków karbonylowych podzielonych na 4 główne grupy: alkanony, cykloalkanony, fenyloalkanony oraz formylowe i acetylowe pochodne furanu i tiofenu.

Jako donory wodoru stosowałem głównie 2-propanol i 2-pentanol, sporadycznie także 16 innych alifatycznych, II-rzędowych alkoholi. Pomiary reaktywności prowadziłem w fazie gazowej w reaktorze przepływowym ze stałym złożem katalizatora (MgO) i/lub w fazie ciekłej, we wrzeniu, w warunkach równowagowania w obecności katalizatora (MgO).

Podsumowanie wyników badań:

1. Przeprowadziłem analizę wpływu budowy wybranych grup związków karbonylowych na ich reaktywność w reakcji przeniesienia wodoru od alkoholi wobec tlenku magnezu i wykazałem, że redukcji ulega jedynie grupa karbonylowa lub formylowa tych związków. W wyniku selektywnej redukcji tych grup powstają odpowiednio II- lub I-rzędowe alkohole.
2. Wykazałem, że reaktywność alkanonów w reakcji w fazie gazowej:
 - nieznacznie maleje zarówno ze wzrostem długości łańcucha n-alkilowego, jak i w miarę przesuwania się grupy karbonylowej ku środkowi cząsteczki;
 - silnie maleje ze wzrostem rozgałęzienia grup alkilowych w pozycjach α w stosunku do grupy karbonylowej.
3. Wykazałem, że reaktywność cykloalkanonów w reakcji prowadzonej w fazie gazowej i ciekłej bardzo silnie zależy od wielkości pierścienia ketonu. W redukcji cyklopentanonu w fazie ciekłej powstaje prawie wyłącznie produkt kondensacji aldolowej substratu na skutek znacznej zasadowości katalizatora - MgO. Zaproponowana

przeze mnie modyfikacja katalizatora, metanolemowym roztworem jodu lub parami halogenków alkilów, powoduje znaczący wzrost selektywności jego działania w kierunku cyklopentanolu.

4. Przeprowadziłem obszernie badania reakcji przeniesienia wodoru do szeregu fenyloalkanonów. Wykazałem, że ich reaktywność w reakcji w fazie gazowej:

- nieznacznie maleje zarówno ze wzrostem długości łańcucha n-alkilowego jak i obecności podstawnika w pozycji *orto* pierścienia;
- bardzo silnie maleje w przypadku obecności podstawników w obydwu pozycjach *orto* pierścienia;
- wzrasta w przypadku redukcji ketonów rozgałęzionych w pozycji α do grupy karbonylowej w stosunku do niepodstawionego acetofenonu.

Stwierdziłem, że reaktywność fenyloalkanonów w reakcji przeniesienia wodoru w fazie ciekłej:

- silnie maleje ze wzrostem długości łańcucha n-alkilowego jak i obecności podstawnika w pozycji *orto* pierścienia;
- bardzo silnie maleje w przypadku redukcji ketonów rozgałęzionych w pozycji α do grupy karbonylowej w stosunku do niepodstawionego acetofenonu;
- maleje do zera w przypadku fenyloalkanonów, które zawierają podstawniki w obydwu pozycjach *orto* pierścienia.

5. Na podstawie przeprowadzonej analizy rentgenostrukturalnej monokryształów niektórych fenyloalkanonów i odpowiadających im alkoholi zaproponowałem metodę analizy korelacji budowy substratu i produktu w powiązaniu z reaktywnością tych pierwszych w reakcji przeniesienia wodoru w fazie gazowej. Przy użyciu tej metody wyjaśniłem przyczyny dużych zmian reaktywności ketonów zarówno podstawionych w pozycjach *orto* pierścienia jak i rozgałęzionych w pozycji α w stosunku do reaktywności acetofenonu.

6. Zbadałem wpływ budowy donorów wodoru – alkoholi, w reakcji przeniesienia wodoru w fazie ciekłej do cząsteczki acetofenonu w obecności MgO, na ich reaktywność. Określiłem wpływ temperatury, obecności rozgałęzienia jak i położenia II-rzędowej grupy hydroksylowej w cząsteczkach donorów wodoru na ich reaktywność w reakcji.

7. Przeprowadziłem badania roli centrów kwasowych i zasadowych MgO w reakcji przeniesienia wodoru. Wykluczyłem udział centrów kwasowych i silnych centrów zasadowych MgO w reakcji przeniesienia wodoru.