

Abstrakt

Meerwein-Ponndorf-Verleyho (MPV) redukce je selektivní reakce přenosu vodíku, která transformuje za mírných podmínek karbonylové sloučeniny na odpovídající alkoholy a nabízí tak bezpečnější alternativu ke klasické hydrogenaci, neboť se vyhýbá použití molekulárního vodíku. Účinnými katalyzátory této reakce jsou zeolity s Lewisovými kyselými centry, zejména Zr- a Sn-silikátové beta zeolity. Ačkoliv je MPV redukce obecně vysoce selektivní, její selektivita může poklesnout, pokud struktura substrátu umožňuje konkurenční Lewisovsky katalyzované reakční cesty. V takových případech lze zvýšit selektivitu přidáním organických bází - aminů, které vytvářejí zeolit-aminové komplexy, nicméně, mechanismus tohoto jevu ani korelace mezi strukturou báze a její aktivitou při zvýšení selektivity nejsou známy.

Tato práce se zaměřuje na MPV redukci citronellalu, aldehydu přírodního původu, v přítomnosti Zr- a Sn-beta katalyzátorů. Této reakci konkurují karbonyl-en cyklizace a acetalizace. Malé dusíkaté organické báze (pyridin a N-methylpiperidin) byly použity ke zvýšení selektivity tvorby citronellolu a ke zkoumání korelace mezi jejich strukturou a aktivitou. Řada bází odvozených od pyridinu posunula selektivitu ve prospěch citronellolu s výjimkou 2,6-ditert-butylpyridinu, který není schopen koordinace na Lewisovská centra. Z hlediska konverze citronellalu, pyridin a 2,5-lutidin způsobily pouze mírný pokles (83% konverze po 6 hodinách) ve srovnání se systémem bez báze (97 %). Naopak objemnější 2,4,6-kolidin vedl k výrazně nižší konverzi (48 %), pravděpodobně v důsledku zpomalování difúze a přístupu k aktivním centrům. Tyto výsledky ukazují, že schopnost báze koordinovat se na Lewisovská centra je klíčová. Pouze báze, které se mohou koordinovat, vytvářejí zeolit-aminové komplexy a moduluji selektivitu reakce. Pozoruhodné je, že přítomnost báze zároveň urychlila tvorbu citronellolu, což naznačuje, že zeolit-aminový komplex je vlastně modifikace aktivního centra, přičemž nedochází k prosté deaktivaci katalyzátoru (běžné u aluminosilikátových zeolitů).

Na základě těchto pozorování byly stanoveny zdánlivé aktivační energie jednotlivých reakčních cest za přítomnosti bází a bez nich. Kinetická studie provedená při 40-80 °C s použitím N-methylpiperidinu a pyridinu na Zr- a Sn-beta zeolitech ukázala, že přidavek pyridinu snížil zdánlivou aktivační energii tvorby citronellolu z 56 (reakce bez báze) na 44 kJ · mol⁻¹, zatímco hodnota pro tvorbu isopulegolu zůstala nezměněna (26 kJ · mol⁻¹). Reakce s N-methylpiperidinem byla difúzně řízená, neboť tvorba obou produktů vykazovala hodnoty pod 30 kJ · mol⁻¹. Tato zjištění naznačují, že zeolit-aminové komplexy ovlivňují vlastní reakční mechanismus, pravděpodobně prostřednictvím modifikace aktivních center a zpomalení vnitřní difúze.

Klíčová slova: katalýza, Lewisova kyselina, zeolit, amin, Meerwein-Ponndorf-Verleyho redukce, přenos vodíku, stereoselektivita