

Badanie wpływu układów micelarnych oraz wybranych enzymów na przebieg reakcji Passeriniego

mgr inż. Daniel Paprocki

Promotor: prof. dr hab. inż. Ryszard Ostaszewski

W pracy opisane zostały wyniki badań nad opracowaniem efektywnej procedury przeprowadzania reakcji Passeriniego w wodnym roztworze surfaktantu. Opracowanie łagodnych warunków reakcji biegnącej w środowisku wodnym umożliwiło rozwinięcie badań o zastosowanie wybranych enzymów, takich jak lakazy i hydrolazy, do syntezy substratów reakcji Passeriniego.

Istotą zaprezentowanej metodologii jest wykorzystanie surfaktantów, związków o budowie amfifilowej, które tworzą w wodzie agregaty, takie jak micle lub pęcherzyki. Wykazano, że obecność tych agregatów korzystnie wpływa na przebieg reakcji poprzez zwiększanie rozpuszczalności związków organicznych, zwiększanie lokalnego stężenia substratów wewnątrz miceli oraz tworzenie lokalnego środowiska reakcji różnego od roztworu. Dobór odpowiedniego rodzaju i ilości surfaktantu oraz warunków prowadzenia reakcji wymagał szczegółowych badań, które umożliwiły efektywne przeprowadzanie reakcji Passeriniego w środowisku wodnym. Ponadto wykazano, że możliwe jest przeprowadzenie reakcji, w której jeden z substratów, a mianowicie kwas karboksylowy pełni także rolę surfaktantu, promującego jej przebieg.

Kolejne badania wykazały, że możliwe jest połączenie reakcji enzymatycznych biegnących w środowisku wodnym z reakcją Passeriniego w proces kaskadowy. Przeprowadzono badania nad opracowaniem chemoenzymatycznego procesu polegającego na połączeniu utleniania alkoholi do aldehydów tlenem atmosferycznym, katalizowanego przez enzym lakazę w obecności TEMPO z następczą reakcją Passeriniego. Procesy kaskadowe umożliwiają przeprowadzenie szeregu reakcji w jednym naczyniu reakcyjnym, co wiąże się z oszczędnością czasu i energii podyktowanych koniecznością wydzielenia i oczyszczenia produktów pośrednich. Zbadano także możliwość wykorzystania estrów kwasów karboksylowych jako źródła substratów do reakcji Passeriniego. Przeprowadzono badania nad katalizowaną enzymatycznie hydrolizą estru, a następnie utlenieniem otrzymanego alkoholu do odpowiedniego aldehydu. Dodanie izocyjanu do mieszaniny reakcyjnej umożliwiło wykonanie reakcji Passeriniego w jednym naczyniu reakcyjnym. Wykonane badania rozszerzono o opracowanie trzyetapowej procedury kaskadowej pozwalającej na otrzymanie α -acyloksamidów zawierających fragment kumaryny z prostych substratów takich jak alkohol salicylowy, kwas Meldruma, aldehyd i izocyjanek.