CISZ-PERMETRINSAV DIASZTEREOMER SÓKÉPZÉSEN ALAPULÓ RESZOLVÁLÁSI MÓDSZEREINEK ÖSSZEHASONLÍTÁSA

Varga D.[1], Bánsághi Gy.[1], Lőrincz L.[1], Hegedűs L.[1], Madarász J.[2], Székely E.[1], Simándi B.[1]

[1]*BME Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék, Budapest*
[2]*BME Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Budapest*

Napjaink igen fontos szintézisei közé tartoznak tiszta enantiomerek nagytételben történő előállításai, környezetkímélő és gazdaságos módon. Munkánk során a *cisz*-permetrinsav ((±)-2,2-dimetil-3-*cisz*-(diklór-vinil)-ciklopropánkarbonsav, CPS) reszolválásával foglalkoztunk. A műveletet két különböző reszolváló ágens használatával ((*R*)-1-feniletil-amin (FEA) és (*S*)-2-benzilamino-1-butanol (BAB)) végeztük. Az enantiomerek elválasztását szuperkritikus szén-dioxid ($scCO_2$) oldószerben, az ún. módosított Pope–Peachy eljárás szerint kétféle diasztereomer sóképzésen alapuló reszolválási módszerrel végeztük. Az ún. vákuumos eljárás során a reszolváló szert félekvivalens mennyiségben adjuk a racém anyaghoz egy szerves oldószerben, majd az oldószer vákuumban való eltávolításával nyert szilárd mintát egy nyomásálló reaktorba mérjük. A másik, ún. *in situ* sóképzési módszer szerint a racém anyagot és a királis reagenst közvetlenül, oldószer használata nélkül mértük össze a reaktorba, szintén félekvivalens mennyiségben. A diasztereomer sóképzés ebben az esetben tehát szuperkritikus szén-dioxid atmoszférában történt. A reaktortér szén-dioxid fázisából különböző időközönként mintákat vettünk. A művelet végén a szabadon maradt enantiomerkeveréket állandó nyomású szén-dioxid áramban távolítottuk el, az oldhatatlan diasztereomer sókat pedig szilárd formában nyertük ki. A minták optikai tisztaságának megállapítására királis gázkromatográfiás elemzést használtunk.

A vizsgált reakcióidő-tartományban (1–170 óra) FEA használatakor a vákuumban készült minták esetében látunk hatékony elválasztást (raffinátumban 83%, 44 óránál rövidebb reakcióidőnél), míg *in situ* sóképzéssel hosszú idő után is igen csekély a reszolválás. BAB reszolváló szert használva, az extraktumban a legnagyobb enantiomer tisztaságot szintén a vákuumos mintaelőkészítés alkalmazásával érhetjük el, a raffinátum enantiomer tisztasága pedig 90%. A CPS–FEA rendszerrel szemben azonban BAB reszolváló szert használva az oldószermentes, *in situ* technikával is hatékony elválasztást érhetünk el (raffinátumban 66%, 92 óra után).

A diasztereomer sók röntgen-pordiffrakciós (XRD) felvételeit vizsgálva a CPS–BAB rendszernél az oldószerben megképzett diasztereomer só diffraktogramja nem egyezik meg az adatbázisban fellelhető (egykristály felvételből visszafejtett) diffraktogrammal. Feltételezésünk szerint az eltérés oka a vákuumbepárlás során érvényesülő kinetikus kontroll. A hosszú idejű *in situ* sóképzés során feltehetőleg termodinamikus kontroll érvényesül, az így képződött diasztereomerek diffraktogramjai megegyeznek az egykristályból visszafejtett referencia felvételekkel.

Munkánkat támogatta az OTKA (K 72861) és a Richter Gedeon Nyrt. a Richter Gedeon PhD ösztöndíj programon keresztül.