



- [9] https://hu.wikipedia.org/wiki/Tiltott_s%C3%A1v
- [10] K. Klinecicz, The emergent dynamics of a technological research topic: the case of graphene, *Scientometrics* (2016) 106, 319.
- [11] A. K. Geim, I. V. Grigorieva, Van der Waals heterostructures, *Nature* (2013), 499, 419.
- [12] Braun Tibor, A kétdimenziós kémia ígéretes világa. Grafén: a grafit hántolásától a szénnanocsövek kicipzázásáig, *Magy. Kém. Lapja* (2009) 64, 371.
- [13] Braun Tibor, A Nobel-díjra érdemes taxifóór. Interdiszciplináris kémiai kaleidoszkóp, *Lexica Kiadó*, 2015, 167.
- [14] Ron Mertens, The graphene handbook, *Graphene-info*, 2016.
- [15] P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Franzoskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, G. Le Lay, Silicene: Compelling Experimental Evidence for Graphenelike Two-Dimensional Silicon, *Phys. Rev. Letters*, (2012) 108, art. no. 155501.
- [16] M.E. Dávila, L. Xian, S. Cahangirov, A. Rubio, G. Le Lay, Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene, *N. J. Phys.* (2014) 16, 095002.
- [17] P. Bampoulis, L. Zhang, A. Safaei, R. van Gastel, B. Poelsema, H. J. W. Zandvliet, Germanene termination of Ge₂Pt crystals on Ge(110), *J. Phys. Cond. Matter*, (2014) 26, 44200.
- [18] F. F. Zhu, W.-J. Chen, Y. Xu, Ch.-L. Gao, D.-D. Guan, C.-H. Liu, D. Qian, Sh.-Ch. Zhang, J.-F. Jia, Epitaxial growth of two-dimensional stanene, <http://www.nature.com/nmat/journal/v14/n10/full/nmat4384.html>
- [19] F.-f. Zhu, W.-j. Chen, Y. Xu, Ch.-l. Gao, D.-d. Guan, C.-h. Liu, D. Qian, Sh.-Ch. Zhang, J.-f. Jia, Epitaxial growth of two-dimensional stanene, *Nature Materials*, (2015) 14, 1020.
- [20] A. J. Mannix, X.-F. Zhou, B. Kiraly, J. D. Wood, D. Alducin, B. D. Myers, X. Liu, B. L. Fisher, U. Santiago, J. R. Guest, M. J. Yacaman, A. Ponce, A. R. Oganov, M. C. Hersam, N. P. Guisinger, Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs, *Science*, (2015) 351, 1513.
- [21] L. Takahashi, K. Takahashi, Low temperature pollutant trapping and dissociation over two-dimensional tin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2015) 17, 21394.
- [22] https://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_vapor_deposition
- [23] <https://en.wikipedia.org/wiki/Phosphorene>
- [24] M. Xu, T. Liang, M. Shi, H. Chen, Graphene-Like Two-Dimensional Materials, *Chem. Reviews*, (2013), 113, 3766.
- [25] Silicene Labs, 2D Materials Briefing Book, 2014.

Bruckner-termi előadás

Hell Zoltán

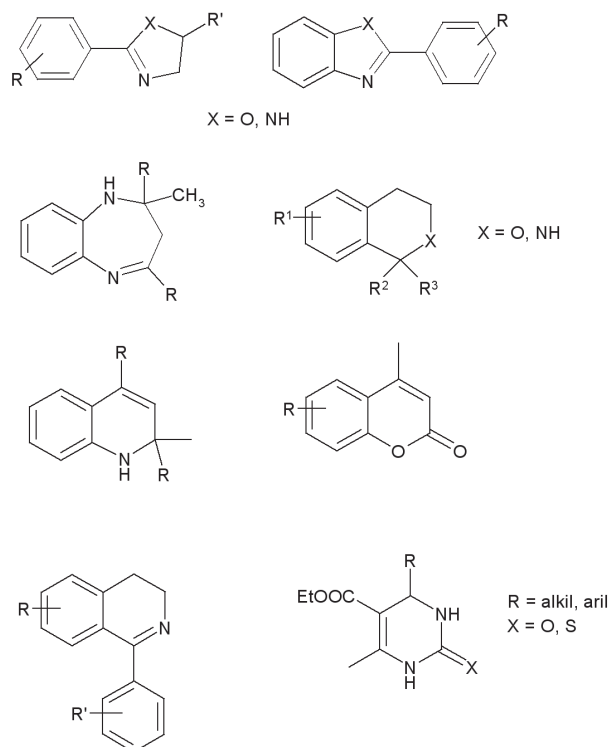
■ BME Szerves Kémia és Technológia Tanszék

Heterogén katalizátorok alkalmazása szerves kémiai reakciókban

Az elmúlt évtizedek egyik fontos kutatási iránya szerves kémiai reakciók heterogén katalitikus megvalósítása. A reakcióelegyek egyszerűbb feldolgozhatósága, a kevesebb szennyvíz, illetve egyéb hulladék, a nem korrozív, környezetre kevésbé ártalmas, legtöbbször nem mérgező katalizátorok, az újrahaználhatóság/visszaforgathatóság, valamint az egyes típusokkal elérhető regio- vagy sztereoselektivitás, továbbá a reakciók atomhatékonyságának növelése a heterogén katalitikus eljárásokat a zöld kémiai irányelvek által is preferált módszerré tette. A számos kifejlesztett katalizátorcsalád között természetes és mesterséges ásványi típusú anyagok is szerepelnek.

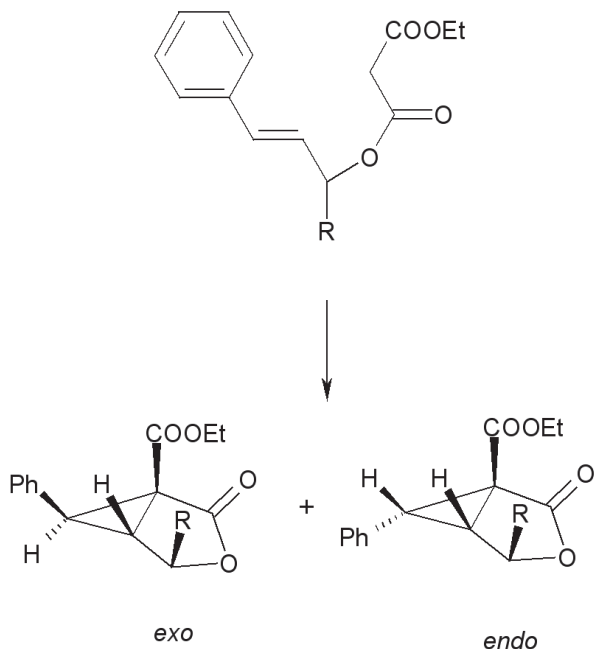
Egy gyengén savas karakterű, természetes klinoptilolit-alapú, mikropórusos zeolit termékcsalád (Ersorb®) katalitikus hatását vizsgáltuk vízkilépéssel járó reakciókban. Az elsősorban adszorbensként történő felhasználásra tervezett anyagok segítségével egyszerű és kondenzált gyűrűs heterociklusokat (1. ábra) állítottunk elő egy lépésben, magas hozammal [1–10]. A célként kiválasztott heterociklusok farmakológiai aktivitásukról ismertek, amelyeket hagyományos módon erős sav katalizátorokkal, esetenként több lépésben állítanak elő. Több esetben a klasszikus reakciókra leírtaknál jelentősen rövidebb reakcióidő alatt értünk el magas hozamot. A reakcióelegyből kinyert katalizátorok többször újrafelhasználhatóak voltak számottevő aktivitáscsökkenés nélkül.

A réteges kettős hidroxidok (hidrotalcitok) számos képviselője hatékony bázikus katalizátor. Bázikus karakterük mellett speciális réteges szerkezetük is fontos szerepet játszhat a reakciók lejátszódásában, különösen a regio- vagy sztereoselektivitásban. Vizsgáltuk a Mg:Al hidrotalcit különböző típusait báziskatalizált reakciókban. Megállapítottuk, hogy a malonsav-allil-észterek jó jelenlétében végrehajtott intramolekuláris ciklizációjának diasztereoselektivitása megváltozik, ha kálium-karbonát és fázisztransz-

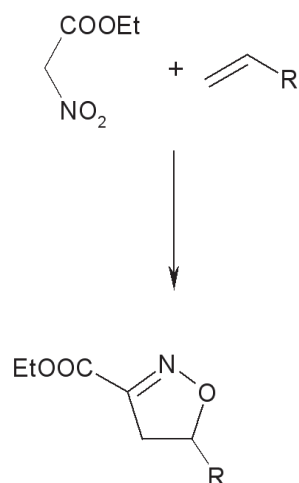


1. ábra. Egyszerű és kondenzált gyűrűs heterociklusok előállítása

fer katalizátor [11] helyett nem aktivált Mg:Al 3:1 hidrotalcit jelenlétében, fázisztranszfer katalizátor nélkül játszhatjuk le. Az izomerarány a kisebb térigényű *exo*-izomer felé tolódott el, amiből arra következtettünk, hogy a reakció a hidrotalcit rétegei között



2. ábra. Ciklopropánkarbonsavszármazékok szintézise (felül), illetve izoxazolkarbonsavszármazékok keletkezése (alatta)



csoporthoz is belépett a reakcióba, és izoxazolkarbonsavszármazékok keletkeztek (2. ábra) [13].

A nem aktivált Mg:Al 2:1 hidrotalcit jelenlétében aldehidek, a reakcióban oldószerként is használt nitrometánnal, szobahőmérsékleten reagáltatva jó hozammal adták a megfelelő nitroalkoholokat. Új mechanizmust állapítottunk meg a 100 °C-on végrehajtott reakcióban nagyobb mennyiségben kapott 1,3-dinitropropán melléktermék keletkezésére [14].

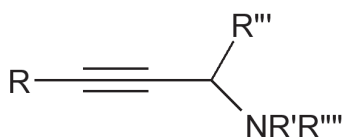
Számos olyan szerves kémiai reakció ismert, amelynek lejátszódásához különböző fémek szükségesek. A fémkatalizált reakciók nagy részét homogén fázisban lejátszódó folyamatként fejlesztették ki, ám a homogén katalizátorok használatának közismert hátrányai (komplexbépző ligandumok szükségessége, elválasztási, visszanyerhetőségi problémák, szennyvíz és más melléktermékek, az ezekből adódó költségek) miatt előtérbe került a reakciók heterogén katalitikus megvalósítása. A hordozós fémkatalizátorok esetén ezek a problémák általában nem lépnek fel, és általában ligandumokat sem kell használni.

Kifejlesztettünk egy Mg-La vegyes oxidhordozóra felvitt Pd⁰ katalizátort, amelyet kiváló eredménnyel alkalmaztunk a Heck- [15], Sonogashira- [16] és Suzuki- [17] kapcsolásban. A Heck-reakcióban jellemzően kizárólag az E-konfigurációjú olefin keletkezett. A Sonogashira-kapcsolás esetén nem volt szükség a réz

kokatalizátorra. Kísérletekkel igazoltuk, hogy a reakciók valóban heterogén fázisúak. A ligandum nélküli reakciókból kinyert katalizátor komolyabb kezelés nélkül többször újrafelhasználható volt aktivitása jelentős csökkenése nélkül.

A Mg-La vegyes oxidhordozóra felvitt Ni²⁺-katalizátor segítségével aril-halogenidekből szubsztituált bifenileket állítottunk elő [18]. A termelés erősen függött attól, hogy melyik aril-halogenidből készítettük el a Grignard-reagenst, és melyiket használtuk kapcsolókomponensként. Az eljárásban a második halogénvegyület önkapcsolásából származó melléktermék nem keletkezett, az első halogénvegyület önkapcsolásából származó melléktermék mennyiségét pedig sikerült kb. 15%-on tartani. A katalizátor ebben az esetben nem volt jó hatásfokkal újrafelhasználható.

A 4Å molekulaszita hordozóra felvitt Cu²⁺ kiváló katalitikus hatást mutatott alkinek, aminok és aldehidek többkomponensű reakciójában. Formaldehiddel oldószer nélkül, szobahőmérsékleten, aromás aldehidek esetén toluolos forralással kiváló hozammal keletkeztek a kívánt propargilaminok (3. ábra) [19].



3. ábra. Az előállított propargilamin-származékok

Ugyanezzel a katalizátorral aldoximok kiváló hozammal alakíthatók át nitrillé acetonnitrilben [20]. Ennek a reakciónak a „pseudo-inverzéként” acetaldoxim jelenlétében a karbonsavnitrilek jó termeléssel, enyhe körülmények között alakíthatók át savamidá. Ez a reakció szelektív, a hidrolitikus eljárásokkal szemben például észtercsoport jelenlétében is végrehajtható melléktermék keletkezése nélkül [21]. A katalizátor mindkét reakció esetén többször újrafelhasználható jelentősebb aktivitáscsökkenés nélkül.

Megvalósítottuk aminok és fenolok arilezését boronsavakkal Cu⁰-4Å katalizátor segítségével. A termékeket az irodalmi adatokkal összevethető hozammal állítottuk elő. A katalizátort újrafelhasználás előtt kezelni kellett, a termelés a második ciklusban így is romlott az első ciklushoz képest [22].

IRODALOM

[1] Cwik, A.; Hell Z.; Hegedüs, A.; Finta, Z.; Horváth, Z., Tetrahedron Letters (2002) 43, 3985.
 [2] Hegedüs, A.; Vigh, I.; Hell, Z., Heteroatom Chemistry (2004) 15, 428.
 [3] Hegedüs, A.; Hell, Z.; Potor, A., Synthetic Communications (2006) 36, 3625.
 [4] Hegedüs, A.; Hell, Z.; Potor, A., Catalysis Letters (2005) 105, 229.
 [5] Hegedüs, A.; Hell, Z., Tetrahedron Letters (2004) 45, 8553.
 [6] Hegedüs, A.; Hell Z., Organic and Biomolecular Chemistry (2006) 4, 1220.
 [7] Hegedüs, A.; Hell, Z.; Vargadi, Z.; Potor, A.; Gresits, I., Catalysis Letters (2007) 117, 99.
 [8] Hegedüs, A.; Hell, Z.; Potor, A., Catalysis Communications (2006) 7, 1022.
 [9] Hegedüs, A.; Hell, Z., Catalysis Letters (2006) 112, 105.
 [10] Hegedüs, A.; Hell, Z.; I. Vigh, Synthetic Communications (2006) 36, 129.
 [11] (a) Töke, L.; Hell, Z.; Szabó, G. T.; Tóth, G.; Bihari, M.; Rockenbauer, A. Tetrahedron 49, 1993, 5133; (b) Hell, Z.; Finta, Z.; Grünvald, T.; Böcskei, Zs.; Balán, D.; Keserü, Gy. M.; Töke, L. Tetrahedron (1999) 55, 1367.
 [12] Finta, Z.; Hell, Z.; Balán, D.; Cwik, A.; Kemény, S.; Figueras, E, Journal of Molecular Catalysis A (2000) 161, 149.
 [13] Cwik, A.; Hell, Z.; Fuchs, A.; Halmi, D., Tetrahedron Lett. (2005) 46, 6563.
 [14] Cwik, A.; Fuchs, A.; Hell, Z.; Bójtós, I.; Halmi, D.; Bombicz, P., Org. Biomol. Chem. (2005) 3, 967.
 [15] Cwik, A.; Hell, Z.; Figueras, E, Adv. Synth. Catal. (2006) 348, 523.
 [16] Cwik, A.; Hell, Z.; Figueras, E, Tetrahedron Lett. (2006) 47, 3023.
 [17] Cwik, A.; Hell, Z.; Figueras, E, Org. Biomol. Chem. (2005) 3, 4307.
 [18] Kiss, Á.; Hell, Z.; Bálint, M., Org. Biomol. Chem. (2010) 8, 331.
 [19] Fodor, A.; Kiss, Á.; Debreczeni, N.; Hell, Z.; Gresits, I, Org. Biomol. Chem. (2010) 8, 4575.
 [20] Kiss, Á.; Hell, Z., Synthetic Communications (2013) 43, 1778.
 [21] Kiss, Á.; Hell, Z.; Tetrahedron Lett. (2011) 52, 6021.
 [22] Debreczeni, N.; Fodor, A.; Hell, Z.; Catalysis Letters (2014) 144, 1547.