

Bírálat  
Hell Zoltán  
"Heterogén katalizátorok alkalmazása szerves kémiai reakciókban"  
című MTA doktori értekezéséről

A Műegyetemen a Goldberger-alapítványból 1939-ben létesített Textilipari Tanszék, majd a belőle kifejlődött Szerves Kémiai Technológiai Intézet vezetőjeként Csűrös Zoltán akadémikus professzor (1949-1967) számos gyakorlati jelentőséggel bíró kutatási témát (*katalizátorkutatás, katalitikus hidrogénezés, szénhidrátkémia, polimerkémia*) honosított meg. Az elméleti és gyakorlati gondolkodásmód szoros kapcsolata biztosította azt, hogy a BME Szerves Kémiai Technológiai Intézete/Tanszéke az ipari szerves kémiai kutatások egyik hazai központja legyen. Az elmúlt fél évszázadban ez a paradigma a BME-n változatlanul meghatározó a vegyészmérnöki/technológiai oktatási és kutatási területek kijelölésében és művelésében.

A BME Szerves Kémia és Technológia Tanszékén már több évtizede foglalkoznak szilárd savas és bázikus katalizátorok, valamint hordozós fémkatalizátorok kifejlesztésével. Hell Zoltán PhD fokozat megszerzését követően (1996) csatlakozott a tanszéken működő Heterogén Katalitikus Reakciók csoport kutatásaihoz, mely részben a hazai zeolitvagyon szerves kémiai reakciókban történő vizsgálatát tűzte ki célul.

MTA doktori értekezésében bemutatja közel 20 év alatt elért tudományos eredményeit, melyeknek zöme a szilárd savas és bázikus katalizátorok, valamint hordozós fémkatalizátorok kifejlesztéséhez kapcsolódik. Tanulmányozta mikropórusos, enyhén savas karakterű zeolitok alkalmazhatóságát szerves kémiai reakciókban; vizsgálta enyhén bázikus kémhatású réteges kettős hidroxidok, különösen tekintettel a magnézium-alumínium hidrotalcit jelenlétében végzett reakciókat; valamint az ásványi hordozóra felvitt fémek katalitikus hatását szerves kémiai szintézisekben. Különös figyelmet fordított arra, hogy az új eljárások adaptálhatók legyenek ipari technológiák kifejlesztésére is. Végül, de nem utolsósorban, ezek az eljárások egyszerűek kell, hogy legyenek!

A 136 oldal terjedelmű értekezés tagolása logikus, stílusa magyaros és gördülékeny, nyelviileg hibátlan. A köszönetnyilvánítás, tartalom- és rövidítésjegyzék után 8 fejezet következik: (1.) Bevezetés; (2.) Mikropórusos, enyhén savas karakterű zeolitok vizsgálata (49 oldal); (3.) Báziskatalizált reakciók hidrotalcitok jelenlétében (25 oldal); (4.) Hordozós fémkatalizátorok vizsgálata (40 oldal); (5.) Összefoglalás (4 oldal); (6.) A tézisekhez tartozó közlemények (2 oldal); (7.) Hivatkozások (10 oldal, 298 Ref.); (8.) Tézispontok 3 oldal, 17 pont; [D01] – [D23]).

A három fő kutatási téma kibontása külön fejezetekben, de azonos didaktikai elveket követ. A hordozókra, illetve heterogén katalizátorokra vonatkozó irodalmi ismereteket tömören összefoglalja; majd bemutatja a vizsgált szerves reakciók kivitelezésére használt korábbi eljárásokat, kritikusan elemzi azok használatának előnyös, illetve hátrányos tulajdonságait. Ezután áttér az új módszer kifejlesztésére, a működő új reakciók optimalizálására, az eljárások alkalmazhatósági körének feltárására és korlátainak bemutatására.

Az izolált termékek szerkezetét korszerű módszerekkel határozza meg, illetve bizonyítja. Kiemelem, hogy az érdeklődő olvasó számára feltárja az új vegyületek, katalizátorok és hordozók legfontosabb fizikai-kémiai tulajdonságait is. Az alfejezetekben megtalálható néhány mondatos összefoglalók a legfontosabb elméleti következtetések és gyakorlati (kísérleti) tapasztalatok mélyebb megismerését és megtanulását segítik.

Az optimalizálási kísérletek végeztével, minden esetben sor kerül a termékelemek feldolgozására és a céltermékek egyszerű izolálására, analitikai jellemzésére. A katalizátorok gyakran újra felhasználhatóak.

Új tudományos eredményeit 17 tézispontban foglalta össze, valamennyit elfogadom új eredménynek, ezek 3 nagy csoportba sorolhatók (1-7); (8-12) és (13-17), melyek tartalmát alább rövidítve ismertetem:

1. A mikropórusos, gyengén savas zeolit adszorbenscsalád, az Ersorb különböző típusai segítségével megvalósította több heterociklus, így 2-ariloxazolinok, 2-arilimidazolinok, 2-arilbenzoxazolok, valamint 2-arilbenzimidazolok egyszerű, egy lépéses, jó hozamú szintézisét. A katalizátor többször használható.

[D1]-[D3]/2002-2006 (103 független idéző).

2. Jó termeléssel állított elő 1,5-benzodiazepineket benzol-1,2-diaminból és ketonokból kiindulva Ersorb-4a katalizátor jelenlétében. A reakció nem szimmetrikus alifás ketonok esetén regioszelektíven játszódik le.

[D4]/2005 (23 független idéző).

3. A Pictet-Spengler reakcióban Ersorb-4a katalizátor használata jó termeléssel 1,2,3,4-tetrahidro-izokinolinok; míg az oxa-Pictet-Spengler reakcióban kiváló termeléssel 4-metilkumarinok képződéséhez vezet. Kísérletei alapján új mechanizmust javasolt a heterogén katalitikus oxa-Pictet-Spengler reakcióra.

[D5, D6]/2004-2006 (51 független idéző).

4. Anilin és aromás, illetve alifás ketonok Ersorb-4a zeolit jelenlétében vezetett reakciója egyszerű és környezetkímélő eljárás 1,2-dihidrokinolin-származékok előállítására.

[D7]/2007 (7 független idéző).

5. Új eljárást dolgozott ki a Bischler-Napieralski-reakció megvalósítására. Az általánosan alkalmazott, erősen savas, a környezetet károsító katalizátorok helyett az Ersorb-4 zeolit használata karbonsavak és 2-fenil-etán-1-aminok reakciójával egy lépésben, kiváló termeléssel 3,4-dihidro-izokinolinok képződéséhez vezet.

[D8]/2006 (4 független idéző).

6. Kiváló hozamú eljárást dolgozott ki Ersorb-4a zeolit felhasználásával acetecetészter és fenolok, illetve naftolok reakciójával a megfelelő kumarin-, illetve benzokumarin-származékok előállítására.

[D9]/2006 (12 független idéző).

7. Az Ersorb-4a zeolit kiválóan működött többkomponensű Biginelli-reakcióban egyszerű, egy edényes, környezetkímélő eljárásban: a várt dihidropirimidinon- és dihidropirimidin-tion-származékok hozama magas.

[D10]/2006 (24 független idéző).

8. Az enyhén bázikus nem aktivált Mg:Al 3:1 hidrotalcit alkalmasnak bizonyult malonsav-allilészterek biciklusos ciklopropánkarbonsav-lakton származékokhoz vezető intramolekuláris gyűrűzárási reakciójának kiváltására. Az új eljárásban megváltozott az *exo*- és *endo*-izomerek aránya, a PTC eljáráshoz képest.

[D11]/2000 (7 független idéző).

9. Rehidrált Mg:Al 3:1 hidrotalcit jelenlétében nitroecetsav-etilészter és olefinek reakciója a várt ciklopropánszármazék helyett 4,5-dihidroizoxazol-karbonsavészterek képződéséhez vezetett. A heterociklusok keletkezésének értelmezésére egy, a nitrocsoport közreműködését is figyelembe vevő mechanizmust javasolt.

[D12]/2005 (8 független idéző).

10. Kiváló hozamú eljárást dolgozott ki oxazolidin-2-on származékok karbamátokból történő előállítására rehidrált Mg:Al 3:1 hidrotalcitok jelenlétében.

[D13]/2005 (9 független idéző).

11. Bisz-Mannich-bázisok diasztereoselektív gyűrűzárását valósította meg nem aktivált Mg:Al 2:1 hidrotalcittal. Ez az eredmény a nevezett hidrotalcit katalizátor szerves szintézisben történő első eredményes alkalmazásai közé sorolható.

[D14]/2004 (8 független idéző).

12. A nitroaldol-addíció vizsgálata során megállapította, hogy nem aktivált Mg:Al 2:1 hidrotalcit jelenlétében, szobahőmérsékleten, a nitrometánt oldószerként használva aldehidekből a megfelelő nitroalkoholok jó termeléssel állíthatók elő. A reakciót 100 °C-on vezetve jelentős mennyiségű 1,3-dinitropropán-származék képződését figyelte meg. Új mechanizmust javasolt a dinitropropán keletkezésére. Megfigyelte, hogy nitrometán helyett nitroetánt használva, 60 °C-on, a keletkező *eritro*- és *treo*-izomerek aránya függ az aldehyd szerkezetétől, ami úgy is értelmezhető, hogy a reakció a hidrotalcit rétegei között játszódik le.

[D15]/2005 (40 független idéző).

13. A magnézium-lantán 3:1 vegyes oxid hordozóra felvitt palládium(0) katalizátort jó eredménnyel alkalmazta a Heck-, Sonogashira-, és Suzuki-kapcsolásban. A reakciókban a várt termékek kiváló szelektivitással, magas termeléssel keletkeztek. A Sonogashira-kapcsolás esetén nem volt szükség réz kokatalizátorra. A forró szűrés teszt alapján megállapította, hogy a reakciók valódi heterogén katalitikus módon játszódnak le, a palládium nem oldódik be a reakcióelegybe.

[D16]-[D18]/2005-2006 (133 független idéző).

14. Eljárást dolgozott ki nem szimmetrikus biarilvegyületek előállítására a Kumada-kapcsolással Mg-La vegyes oxid hordozóra felvitt Ni<sup>2+</sup> katalizátor jelenlétében. A kidolgozott módszerrel el lehet kerülni a második aril-halogenid homokapcsolását. A termelés kedvezően befolyásolható annak megválasztásával, hogy melyik aromás halogénvegyületből készítik el a Grignard-vegyületet.

[D19]/2010 (8 független idéző).

15. A rézzel impregnált molekulaszita (Cu<sup>2+</sup>-4A) segítségével megvalósította alkinek, aminok és aldehidek kapcsolási reakcióját (A<sup>3</sup>-kapcsolás). Fenilacetilén, paraformaldehid (illetve alkil-CH=O) és szekunder aminok szobahőmérsékleten, oldószer nélkül kiváló termeléssel adták a megfelelő propargilaminokat. Aromás aldehidek esetén toluol oldószer és forralás kellett a jó termelés eléréséhez. A katalizátor könnyen elválasztható a reakcióelegytől és különösebb kezelés nélkül újrafelhasználható. A termék rézszenyezése elhanyagolható.

[D20]/2010 (29 független idéző).

16. Egyszerű, jó hozamú eljárást dolgozott ki aldoximok nitrillé történő átalakítására rézzel impregnált molekulaszita jelenlétében, acetonitril oldószerben. Szaliciladoximok esetén trietil-amint kellett a reakcióelegyhez adni a jó termelés eléréséhez. Spektroszkópiai és kísérleti módszerekkel igazolta a reakció mechanizmusát. A katalizátor tízszer újra felhasználható volt aktivitásának csökkenése nélkül. Ugyanezzel a katalizátorral savnitrilek acetaldoxim jelenlétében amiddá alakíthatók. A módszer használható az egyéb eljárásokra érzékeny más funkciók csoportok, például észter-csoport jelenlétében is. A katalizátor itt is többször újrafelhasználható volt.

[D21], [D22]/2011-2013 (26 független idéző).

17. A Cu<sup>0</sup>-4A katalizátorral az irodalomban leírt termeléssel összemérhető eredménnyel végezte el aminok *N*-arilezését boronsavval a Chan-Lam reakcióban. Az új katalizátor jelenlétében a szokásos melléktermék boroxin mennyisége 5 % alá csökkent. Hasonlóan jó eredménnyel valósította meg fenolok *O*-arilezését is.

[D23] 2014 (3 független idéző); 2018.03.21 (5 független idéző).

A katalizátorok és hordozóik felszíni és szerkezeti jellemzésére korszerű módszereket alkalmaztak. Szolgáljon példaként egy új hordozós Ni<sup>2+</sup> és egy új Cu<sup>2+</sup> katalizátor XRD, IR, XPS és SEM-EDS jellemzése.

A nikkel-katalizátor (**Ni<sup>2+</sup>MgLaO**) hordozója három különböző fázist tartalmaz (La(OH)<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>), melynek felszínét Ni<sup>2+</sup> borítja, leginkább nikkel-oxidhoz hasonló állapotban. A hordozó szemcse-eloszlása 5 és 50 μm között van; és a nikkel-(II) felszíni megkötése ioncsere-reakció eredménye. A katalizátor felszíni rétege és belseje bizonyítottan eltérő kémiai összetételű.

Hasonlóképpen a réz-katalizátort (**Cu<sup>2+</sup>MS-4Å**) is sokrétűen jellemezték: meghatározták annak fajlagos felületét (361 m<sup>2</sup>/g, adszorpció, BET) és bázikus helyeit (CO<sub>2</sub> adszorpció-deszorpció), bizonyították a hordozó szerkezetének állandóságát. Az aldoxim → karbonsav-nitril átalakításban (16. tézispont) a 10x használt katalizátor és a kezeletlen 4Å molekulaszita azonos 'zeolit A' struktúrát mutatott; igazolták, hogy a réz(II) ioncserével épült be a hordozó felszínébe, ami az Na<sup>+</sup>-ionok mérhető felszíni koncentráció-csökkenéséhez vezetett. Az XPS energiakölés hatására a hordozó felszínén adszorbeált szerves anyag (CH<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub>) a Cu<sup>2+</sup> ionok részleges redukciójához vezetett, így mérés alatt változott az XPS spektrum. Ezek a vizsgálatok a heterogenizált Ni<sup>2+</sup> és Cu<sup>2+</sup> katalizátorok korszerű és igényes jellemzését biztosították.

Hell Zoltán új tudományos eredményei iránt mutatott érdeklődés mértékét jelzi, hogy D01-D23 cikkeire az értekezés beadásától a bíráló napjáig az MTMT adatbázis további 28 független idézetet regisztrált.

#### KÉRDÉSEK ÉS MEGJEGYZÉSEK:

- (1) Milyen módszerrel határozták meg a „rehidrált HT” pK<sub>b</sub> = 11.4-12 értékét?
- (2) Kumada-kapcsolás során a nyers termék mintegy 15% R<sup>1</sup>ArAr<sup>1</sup> homokapcsolt mellékterméket tartalmazott; hogyan értelmezi ennek keletkezését? Talált-e közvetlen bizonyítékot arra, hogy ez a melléktermék a Grignard-reagens előállítása során képződik? Van-e tapasztalata arról, hogyha éter helyett THF oldószert alkalmazunk, milyen fokú ez a mellékreakció? Hogyan választotta el az előbbi mellékterméket a főterméktől?
- (3) Az általános eljárást követve a szalicilaldoxim dehidratálása viszonylag alacsony konverzióval ment végbe, viszont TEA hozzáadása kiváló eredményhez vezetett. Hogyan értelmezhető ez a megfigyelés?
- (4) Van-e méretnövelési tapasztalata az A<sup>3</sup> - vagy más reakcióval kapcsolatban?

Az 'Értekezés' és a 'Tézisfüzet' gondosan összeállított, logikus és jól tagolt szakmailag hibátlan munka. Külön értéket jelent az, hogy Hell Zoltán az új katalizátorok szerves kémiai reakciókban történő alkalmazását leíró kísérletei előtt mindig kritikailag elemezte az adott reakciók kivitelezésére szolgáló irodalmi módszereket. Így például a Pd kapcsolások tárgyalásakor Irina Beletskaya orosz palládium-szakértő klasszikus (2000) szemleciikke is az idézetek között szerepel. Nehéz lenne a dolgozat minden értékére külön kitérni, de annyit összegezve meg kell állapítanom, hogy preparatív kémikus szemmel nézve a Bíráló gyakran leli örömét a mechanisztikus kérdések logikai megoldását segítő kísérleteinek bemutatásával. A dolgozat leíró alfejezeteiben jelentős mennyiségű (tapasztalati) információt ad a szereplő anyagok, vegyületek, reagensek, hordozók fizikai-kémiai tulajdonságainak bemutatásával, melyek bármelyik új eljárás méretnövelése esetén hasznosíthatók lehetnek.

Hell Zoltán MTA doktori értekezésében bemutatott új tudományos eredményei elméleti és gyakorlati szempontból fontosak hazai és nemzetközi téren egyaránt. Az általa kifejlesztett új szilárd hordozós katalizátorok és szerves kémiai reakciókban történő előnyös alkalmazásuk a „zöld és fenntartható kémia” irányelveit követve új ipari technológiák kidolgozásához járulhatnak hozzá. Tapasztalatai révén Hell Zoltán a BME kémiai technológia oktatásában a „nagy elődök” eszmeiségét hivatott továbbadni (BME VBK, Csűrös Zoltán-díj, 2014).

Mindezek alapján javaslom Hell Zoltán „HETEROGÉN KATALIZÁTOROK ALKALMAZÁSA SZERVES KÉMIAI REAKCIÓKBAN” című akadémiai doktori értekezésének nyilvános vitára bocsátását és – sikeres védelem után – számára az MTA doktora fokozat odaítélését.

Budapest, 2018. március 26.

Rábai József  
az MTA doktora