



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR

OLÁH GYÖRGY DOKTORI ISKOLA

HORDOZÓS KATALIZÁTOROK VIZSGÁLATA SZERVES KÉMIAI REAKCIÓKBAN

Ph.D. értekezés tézisei

Készítette

Kiss Árpád

Témavezető

Dr. Hell Zoltán

egyetemi docens

SZERVES KÉMIA ÉS TECHNOLÓGIA TANSZÉK

2012

1. BEVEZETÉS, CÉLKITŰZÉS

Napjaink szerves kémiai kutatásainak egyik fő iránya olyan új katalizátorok, illetve reagensek keresése, melyek aktívabbak, szelektívebbek, esetenként újra felhasználhatóak, egyszerűbben kezelhetőek és kevésbé terhelik a környezetet, mint egyes hagyományos katalizátorok. Figyelembe véve, hogy a szerves kémiai reakciók nagy része - egyes statisztikai adatok szerint kb. 80%-a - igényel katalizátort, a katalízis kutatása egyre nagyobb jelentőségre tesz szert. Az elmúlt évtizedekben számos heterogén katalizátort fejlesztettek ki, melyek olcsók, nem mérgezőek, nem korrozívak, alkalmazásuk magas aktivitást és szelektivitást biztosít enyhe reakciókörülmények között. Sok esetben egyszerűen a szintetikus, vagy természetes ásványok savas, illetve bázikus tulajdonságát használják ki, ugyanakkor a modern szintetikus módszerek térnyerésével a különböző hordozós katalizátorok jelentősége is folyamatosan nő.

A hordozós heterogén katalizátorok számos előnnyel rendelkeznek, a finomkémiai ipar szakaszos technológiáiban a reakció végén gyorsan kiszűrhetőek a reakcióelegyből, ami egyszerűsíti a technológiát, csökkenti a műveleti időt és a reakcióelegy feldolgozásához szükséges energiát. A kiszűrt katalizátorok gyakran újra felhasználhatóak, illetve könnyen regenerálhatóak. Szerkezetük miatt a reakciók esetenként figyelemreméltó regio-, illetve sztereoselektivitással játszódnak le jelenlétükben. Mindezen előnyök számos fontos szerves kémiai reakciót nemcsak környezetkímélőbbé, hanem gazdaságosabbá is tehetnek.

A Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Szerves Kémia és Technológia Tanszékén több éve foglalkozunk szilárd savas és bázisos katalizátorok mellett hordozós fémkatalizátorokkal, szerves kémiai reakciókban történő alkalmazhatóságuk vizsgálatával, illetve katalitikus módszerek fejlesztésével is. Munkánk során olyan reakciókat vizsgálunk, melyek leginkább a finomkémiai-, illetve a gyógyszeripar számára lehetnek érdekesek. Korábban a kutatócsoport eljárásokat dolgozott ki több szén-szén kapcsolási reakció, például a Suzuki-, Heck-, illetve Sonogashira-reakció megvalósítására¹⁻³.

Doktori munkám során e kutatások folytatásaként hagyományosan homogén katalitikus szerves kémiai reakciók heterogén hordozós katalizátorral történő megvalósításával foglalkoztam.

-
1. Cwik, A.; Hell, Z.; Figueras, F. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 4307.
 2. Cwik, A.; Hell, Z.; Figueras, F. *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, *348*, 523.
 3. Cwik, A.; Hell, Z.; Figueras, F. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 3023.
-

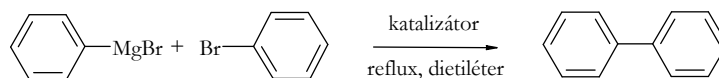
Célom egyszerűen, gyorsan és költséghatékonyan előállítható katalizátorok alkalmazásával olyan módszerek kifejlesztése volt, amelyek az ipar számára is használhatóak lehetnek és környezetvédelmi szempontból is megállják a helyüket. A vizsgált reakciókat is ennek megfelelően, az ipari alkalmazhatóság szempontjából választottuk ki.

Hordozóként 4 Å molekulaszitát, illetve a tanszéki kutatócsoportban korábban is használt Mg:Al 2:1 hidrotalcitot és magnézium-lantán vegyesoxidot használtam.

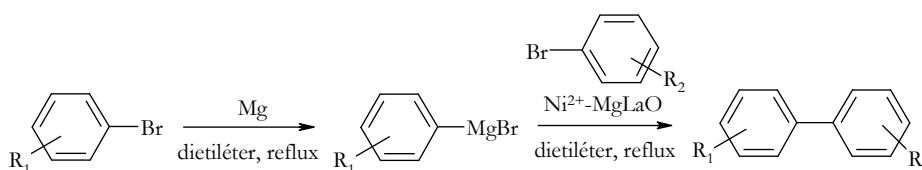
Munkám során négy reakcióval, a Kumada-kapcsolással, az ún. A³-reakcióval, aldoximok nitrilekké történő dehidratálásával, illetve nitrilek amidokká történő átalakításával foglalkoztam.

2. EREDMÉNYEK

2.1. Megállapítottam, hogy az általam kipróbált, különböző fémeket tartalmazó katalizátorok közül a nikkell(II) magnézium-lantán vegyesoxid hordozón (Ni^{2+} -MgLaO) bizonyult a legjobbnak a Kumada-Corriu kapcsolásban⁴.



A katalizátor segítségével egy új és hatékony módszert sikerült kidolgoznom szén-szén kötés kialakítására Grignard-vegyületekből és aril-halogenidekből kiindulva. Vizsgáltam a reakció körülményeit, a szükséges fémmennyiséget, a reakcióidőt, a halogén minőségének a hatását, különböző aril-halogenidek keresztkapcsolását és a szubsztituensek hatását is (1. táblázat). Azt tapasztaltam, hogy az irodalomban leírt fémmennyiségekhez képest kevesebb, mintegy 0,16 mol% nikkell elegendő a megfelelő konverzió eléréséhez, a reakció 3 óra után elérte a maximális konverziót, illetve a halogénbenzolok reaktivitása a klór-bróm-jód irányba nőtt. Jódbenzol esetén kvantitatívan kaptuk a várt terméket. Az optimált reakciókörülmények között R_2 -homokapcsolt termék egyáltalán nem keletkezett.



1. táblázat A keresztkapcsolás eredményei^a

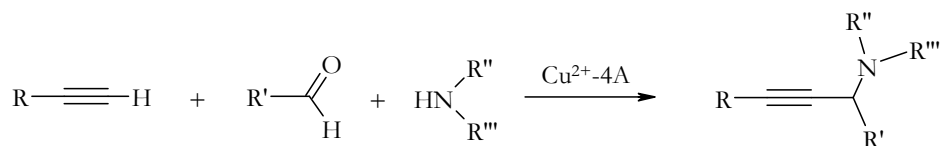
Sor	R_1	R_2	Termelés ^b (%)
1	H	<i>p</i> -Me	86
2	H	<i>o</i> -OMe	73
3	H	<i>m</i> -OMe	81
4	H	<i>p</i> -OMe	83
5	H	<i>o</i> -CF ₃	23
6	H	<i>m</i> -CF ₃	78
7	H	<i>p</i> -CF ₃	84
8	<i>p</i> -Me	<i>o</i> -CF ₃	25
9	<i>p</i> -Me	<i>m</i> -CF ₃	69
10	<i>p</i> -Me	<i>p</i> -CF ₃	29
11	<i>p</i> -Me	<i>p</i> -OMe	55
12	<i>p</i> -OMe	<i>p</i> -Me	11

^a13 mmol R_1 -aryl-bromid, 11,5 mmol magnézium, 10 mmol R_2 -aryl-bromid, 0,2 g Ni^{2+} -MgLaO katalizátor, 10 ml dietil-éter, 35 °C, 3 h. ^bIzolált termelés, a termék tisztaságát GC-MS segítségével ellenőriztem. A nyerstelem kb. 15 % R_1 - R_1 mellékterméket tartalmazott.

4. Kiss, Á; Hell, Z.; Bálint, M.: Nickel/magnesium-lanthanum mixed oxide catalyst in the Kumada-coupling *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 331-335.

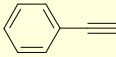
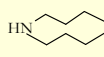
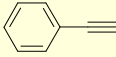
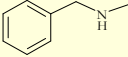
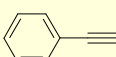

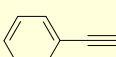

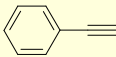
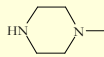
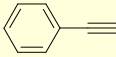

Az XRF vizsgálatok azt mutatták, hogy a homogén katalizátorok nagy részével ellentétben a nikkellal nem szennyezi a terméket.

2.2. Megállapítottam, hogy az általam vizsgált hordozós fémkatalizátorok közül a réz(II)-vel impregnált 4Å molekulaszita ($\text{Cu}^{2+}\text{-4A}$) bizonyult a leghatékonyabbnak az ún. A^3 (alkin-aldehid-amin) kapcsolásban⁵.



Megvizsgálva más fémeket ugyanezen a hordozón azt tapasztaltam, hogy a legjobb réz(II) mellett a Fe(III) is jelentős aktivitást mutat. A $\text{Cu}^{2+}\text{-4A}$ katalizátorral alkinok, alifás aldehidek és szekunder aminok esetén szobahőmérsékleten, oldószermentes körülmények között kiváló termeléssel kaptam a megfelelő propargilaminokat (2. táblázat).

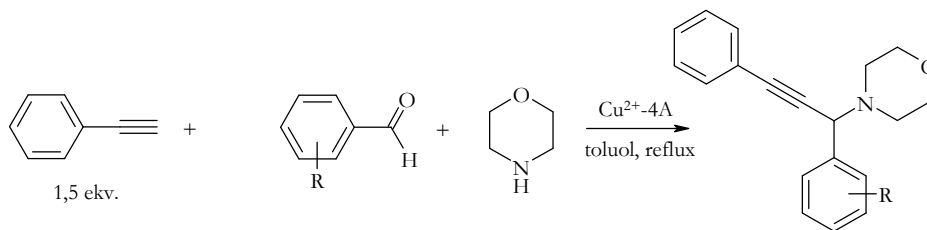
2. táblázat A^3 -kapcsolás $\text{Cu}^{2+}\text{-4A}$ jelenlétében^a

Sor	Alkin	Aldehid	Amin	Termelés ^b (%)
1		CH_2O		96
2		CH_2O		93
3		CH_2O		92
4		CH_2O		76
5		CH_2O		72
6		CH_2O		70

^a6 mmol acetilén, 5 mmol aldehid, 5 mmol amin, 0,5 g $\text{Cu}^{2+}\text{-4A}$ katalizátor, oldószer nélkül, szobahőmérséklet, 24 h. ^bIzolált termelés, a termék tisztaságát GC-MS és ^1H NMR segítségével ellenőriztem.

Aromás aldehidek esetén toluol oldószer és reflux hőmérséklet volt szükséges a jó termeléshez (3. táblázat). A katalizátor könnyen elválasztható a reakcióelegytől és újrafelhasználható különösebb kezelés nélkül.

5. Fodor, A.; Kiss, Á.; Debreczeni, N.; Hell, Z.; Gresits, I.: A simple method for the preparation of propargylamines using molecular sieve modified with copper(II) *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 4575-4581.



3. táblázat Aromás aldehidek A³-kapcsolása fenilacetilénnel^a

Sor	Aldehid	Termelés ^b (%)
1		99
2		96
3		90
4		89
5		70
6		70
7		54

^a7,5 mmol fenilacetilén, 5 mmol aromás aldehid, 5 mmol morfolin, 0,5 g Cu²⁺-4A katalizátor, 2 ml toluol, 110 °C, 15 h. ^bIzolált termelések, a termék tisztaságát GC-MS és ¹H NMR segítségével ellenőriztem.

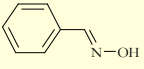
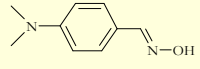
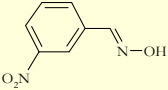
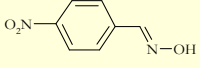
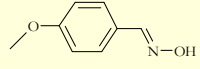
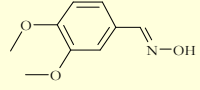
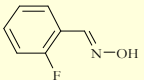
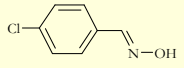
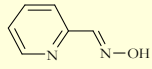
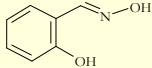
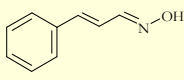
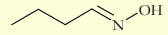
2.3. Sikeresen valósítottam meg aldoximok nitrilekké történő dehidratálását Cu²⁺-4A katalizátor segítségével acetonitril oldószerben⁶.

Különböző fémeket vizsgálva arra a következtetésre jutottam, hogy a palládium(II)-vel módosított 4Å molekulaszita hasonlóan jó aktivitást mutat a reakcióban. A reakció körülményeit, a fém és az oldószer mennyiségét optimaltam.

Az optimalt reakciókörülményekkel (8,5 mol% Cu, 2 ml acetonitril / mmol aldoxim, 8 h reakcióidő) a 4. táblázatban látható nitrilszármazékokat állítottam elő.

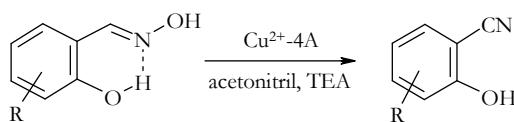
6. Kiss, Á.; Hell, Z.: A heterogeneous catalytic method for the conversion of aldoximes into nitriles using molecular sieve modified with copper(II) *Synth. Commun.* **2011**, közlésre elfogadva.

4. táblázat Aldoximok Cu²⁺-4A katalizált dehidratálása^a

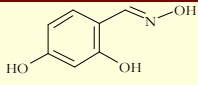
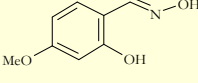
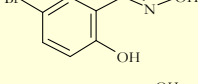
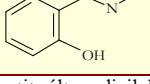
Sor	Aldoxim	Konverzió ^b (%)	Nitril ^{b,c} (%)	Amid ^b (%)
1		100	99	0
2		100	98(91)	1
3		100	96(90)	4
4		100	96(87)	4
5		100	95(88)	4
6		100	86(78)	14
7		100	90(82)	10
8		100	83(76)	17
9		87	25	62
10		15 ^d	6	0
11		100	96(87)	4
12		100	100	0

^a5 mmol szubsztituált aldoxim, 0,5 g Cu²⁺-4A katalizátor, 10 ml acetonitril, 82 °C, 8 h. ^bGC-MS alapján. ^cAz izolált termékek zárójelben, a termék tisztaságát GC-MS és ¹H NMR segítségével ellenőriztem. ^d9 % Benzizoxazol keletkezett.

Szalicilaldoxim esetén nem kaptam jó termeléssel a szalicilonitrilt, trietil-amin hozzáadásával ugyanakkor ebben az esetben is kiváló eredményt értem el (5. táblázat).

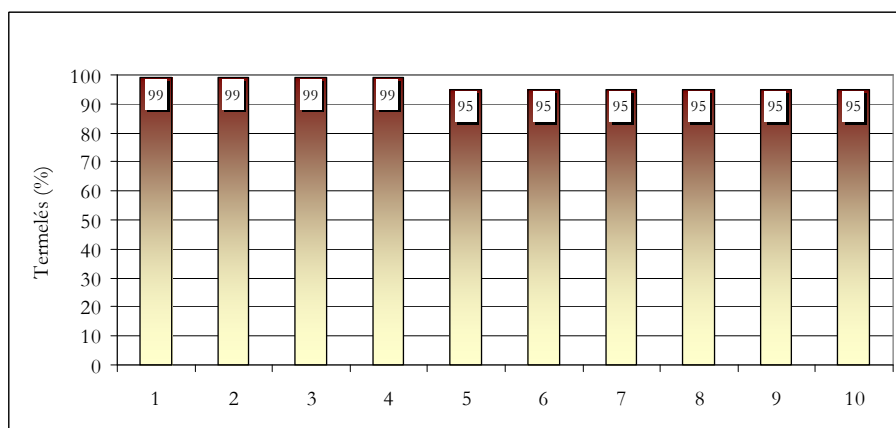


5. táblázat Különböző szalicilaldoximok Cu²⁺-4A - katalizált dehidratálása trietil-amin jelenlétében^a

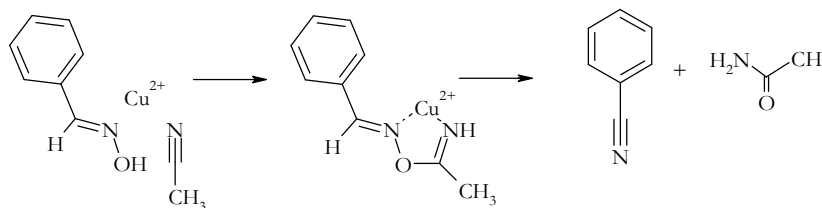
Sor	Szalicilaldoxim	Konverzió ^b (%)	Nitril ^{b,c} (%)	Amid ^b (%)
1		100	100 (98)	0
2		100	99 (91)	1
3		100	99 (90)	1
4		100	93 (85)	7

^a5 mmol szubsztituált szalicilaldoxim, 5 mmol trietil-amin, 0,5 g Cu²⁺-4A katalizátor, 10 ml acetonitril, 82 °C, 16 h. ^bGC-MS alapján. ^cAz izolált termékek zárójelben, a termék tisztaságát GC-MS és ¹H NMR segítségével ellenőriztem.

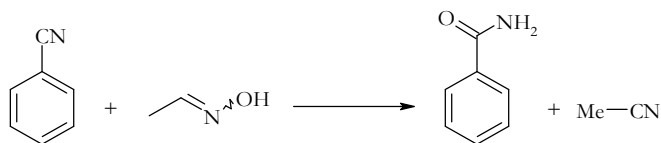
A katalizátor újrafelhasználhatósága rendkívül jónak bizonyult a benzaldoxim - benzonitril modellreakcióban, aktivitása tízszeri használat után sem csökken.



Az irodalmi előzményeket is figyelembe véve vizsgáltam és igazoltam a reakció mechanizmusát. A reakció kizárólag nitril típusú oldószerben megy végbe, az aldoxim kémiaiilag kötött vize az ábrán látható rézkomplexen keresztül, koncertikus reakcióban lényegében az acetonitril oldószerből acetamid mellékterméket képez.



2.4. Megvalósítottam különböző nitrilek amidokká történő hidratálását Cu^{2+} -4A katalizátor és acetaldoxim reagens segítségével^{7,8}.



Kiváló termeléssel kaptam a megfelelő amidokat. A termelés többféle oldószerben, enyhe körülmények között is egyformán jó volt (6. táblázat).

6. táblázat Nitrilek amidokká történő hidratálása Cu^{2+} -4A katalizátor segítségével^a

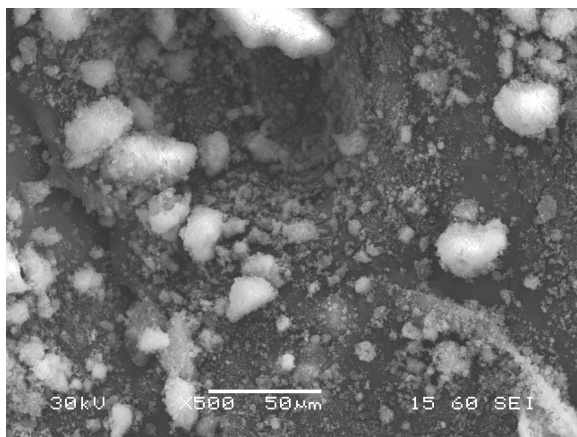
Sor	Nitril	Konverzió ^b (%)	Amid ^{b, c} (%)
1		100	100(98)
2		100	100(98)
3		96	71 ^d (62)
4		81	58 ^e (50)
5		100	100(97)
6		100	100(97)
7		100	100(96)
8		100	0 ^f
9		100	100(94)
10		100	100(95)
11		98	98(93)
12		97	97(95)
13		100	54[46] ^g
14 ^h		100	73[27] ^g

^a2 mmol nitril, 6 mmol acetaldoxim, 0,2 g Cu^{2+} -4A katalizátor, 4 ml MeOH, 65 °C, 4h. ^bGC-MS alapján. ^cAz izolált termékek zárójelben, a termék tisztaságát GC-MS és ¹H NMR segítségével ellenőriztem. ^dA termék GC-MS alapján 25% nem azonosított mellékterméket tartalmazott. ^eA termék GC-MS alapján 23% nem azonosított mellékterméket tartalmazott. ^f80% 1-(3,4-dimetoxifenil)-propán-2-on-oxim keletkezett. ^gSzögletes zárójelben a monoamid mennyisége ¹H NMR alapján. ^h2 mmol szubsztituált nitril, 12 mmol acetaldoxim, 0,4 g Cu^{2+} -4A katalizátor, 8 ml MeOH, 4 h, 65 °C.

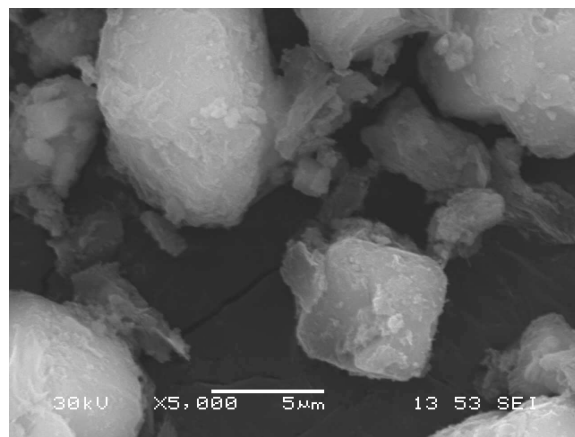
7. Kiss, Á.; Hell, Z.: A heterogeneous catalytic method for the conversion of nitriles to amides using molecular sieve modified with copper(II) *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 6021-6023.
8. Kiss, Á.; Hell, Z.: Cu^{II} -MS4Å for Hydration of Nitriles into Amides *Synfacts* **2012**, 8(1), 0105.

A módszer további előnye, hogy hidrolízisre érzékeny funkciós csoportok (például észtercsoport) esetén is szelektíven kapjuk a megfelelő amidokat. A katalizátor ebben az esetben is könnyen visszaforgatható volt.

2.5. Mind a Ni^{2+} -MgLaO, mind pedig a Cu^{2+} -4A katalizátort röntgendiffrakció, röntgenfotoelektron spektroszkópia, infravörös spektroszkópia, és pásztázó elektronmikroszkópia (1., illetve 2. ábra) segítségével jellemeztem.



1. ábra Ni^{2+} -MgLaO



2. ábra Cu^{2+} -4A

Megállapítottam, hogy a Ni^{2+} -MgLaO katalizátor olyan $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - $\text{La}(\text{OH})_3$ keveréknek tekinthető, ahol a felületi magnéziumatomok egy része nikkelle cserélődött. A Cu^{2+} -4A katalizátor a felületén rézzel ioncserélt A típusú zeolitnak tekinthető.

3. TÉZISPONTOK

1. Megállapítottam, hogy az általam kipróbált különböző fémeket tartalmazó katalizátorok közül a nikkel(II) magnézium-lantán vegyesoxid hordozón (Ni^{2+} -MgLaO) bizonyult a legjobbnak a Kumada-Corriu kapcsolásban. A katalizátor segítségével egy új és hatékony módszert sikerült kidolgoznom szén-szén kötés kialakítására Grignard-vegyületekből és aril-halogenidekből kiindulva. Vizsgáltam a reakció körülményeit, a szükséges fémmennyiséget, a reakcióidőt, a halogén minőségének a hatását, különböző aril-halogenidek keresztkapcsolását és a szubsztituensek hatását is. A homogén katalizátorok nagy részével ellentétben sem a fém, sem pedig ligandum nem szennyezi a terméket¹.

2. Megállapítottam, hogy az általam vizsgált, réz(II)-vel impregnált hordozók közül a 4Å molekulaszita (Cu^{2+} -4A) bizonyult a leghatékonyabbnak az ún. A^3 (alkin-aldehyd-amin) kapcsolásban. Megvizsgálva más fémeket ugyanezen a hordozón azt tapasztaltam, hogy a legjobb réz(II) mellett a Fe(III) is jelentős aktivitást mutat. A Cu^{2+} -4A katalizátorral alkinek, alifás aldehydekek és szekunder aminok esetén szobahőmérsékleten, oldószermentes körülmények között kiváló termeléssel kaptam a megfelelő propargilaminokat. Aromás aldehydekek esetén toluol oldószer és reflux hőmérséklet volt szükséges a jó termeléshez. A katalizátor könnyen elválasztható a reakcióelegytől és újrafelhasználható különösebb kezelés nélkül².

3. Sikeresen valósítottam meg aldoximok nitrilekké történő dehidratálását Cu^{2+} -4A katalizátor segítségével acetonitril oldószerben. Különböző fémeket vizsgálva arra a következtetésre jutottam, hogy a palládium(II)-vel módosított 4Å molekulaszita hasonlóan jó aktivitást mutat a reakcióban. A reakció körülményeit, a fém és az oldószer mennyiségét optimalám. Szalicilaldoxim esetén nem kaptam megfelelő termeléssel a szalicilonitrilt, trietil-amin hozzáadásával ugyanakkor ebben az esetben is kiváló eredményt értem el. A katalizátor újrafelhasználhatósága rendkívül jónak bizonyult, aktivitása tízszeri használat után sem csökken. Az irodalmi előzményeket is figyelembe véve vizsgáltam és igazoltam a reakció mechanizmusát³.

4. Megvalósítottam különböző nitrilek amidokká történő hidratálását Cu^{2+} -4A katalizátor és acetaldoxim reagens segítségével. Kiváló termeléssel kaptam a megfelelő amidokat. A termelés többféle oldószerben, enyhe körülmények között is egyformán jó volt. A módszer további előnye, hogy hidrolízisre érzékeny funkciós csoportok (például észtercsoport) esetén is szelektíven kapjuk a megfelelő amidokat^{4,5}.

5. Mind a Ni^{2+} -MgLaO, mind pedig a Cu^{2+} -4A katalizátort röntgendiffrakció, röntgenfotoelektron spektroszkópia, infravörös spektroszkópia, és pásztázó elektronmikroszkópia segítségével jellemeztem. Megállapítottam, hogy a Ni^{2+} -MgLaO katalizátor olyan $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - $\text{La}(\text{OH})_3$ keveréknek tekinthető, ahol a felületi magnéziumatomok egy része nikkelle cserélődött. A Cu^{2+} -4A a felületén rézzel ioncserélt A típusú zeolitnak tekinthető.

4. KÖZLEMÉNYEK

4.1. A disszertáció alapjául szolgáló közlemények

1. **Kiss, Á.**; Hell, Z.; Bálint, M.: Nickel/magnesium-lanthanum mixed oxide catalyst in the Kumada-coupling *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 331-335. (IF.: 3,451, I: 1)
2. Fodor, A.; **Kiss, Á.**; Debreczeni, N.; Hell, Z.; Gresits, I.: A simple method for the preparation of propargylamines using molecular sieve modified with copper(II) *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 4575-4581. (IF.: 3,451, I: 3)
3. **Kiss, Á.**; Hell, Z.: A heterogeneous catalytic method for the conversion of aldoximes into nitriles using molecular sieve modified with copper(II) *Synth. Commun.* **2012**, közlésre elfogadva. (IF.: 0,937)
4. **Kiss, Á.**; Hell, Z.: A heterogeneous catalytic method for the conversion of nitriles to amides using molecular sieve modified with copper(II) *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 6021-6023. (IF.: 2,618)
5. **Kiss, Á.**; Hell, Z.: Cu^{II}-MS4Å for Hydration of Nitriles into Amides *Synfacts* **2012**, *8(1)*, 0105.

4.2. Egyéb folyóiratcikkek

6. **Kiss, Á.**; Potor, A.; Hell, Z.: Heterogeneous Catalytic Solvent-free Synthesis of Quinoline Derivatives via the Friedländer Reaction *Catal. Lett.* **2008**, *125*, 250-253. (IF.: 1,907, I: 6)

4.3. Előadások

7. **Kiss, Á.**: Examination of coupling reactions using solid base supported metal catalysts – *Sanofi-Aventis Thesis Day*, 2009 nov. 18., Budapest.
8. **Kiss, Á.**: Examination of organic reactions using solid base supported metal catalysts – *Sanofi-Aventis Thesis Day*, 2010 nov. 23., Budapest.
9. **Kiss, Á.**: Szerves kémiai reakciók vizsgálata szilárd bázis hordozós fémkatalizátorokkal – *Oláh György Doktori Iskola PhD Konferenciája*, 2011 feb. 3., Budapest.

4.4. Poszter előadások

10. Potor A., Hegedüs A., **Kiss Á.**, Vargadi T., Hell Z.: Heterociklusos vegyületek szintézise szilárd sav és szilárd bázis katalizátorok jelenlétében – *MKE Centenárium Vegyészkonferencia*, 2007 máj. 29.-jún. 1., Sopron.
11. Potor A., **Kiss Á.**, Vörös A., Fodor A. Németh J., Hell Z.: Szilárd sav-katalizált szerves kémiai reakciók vizsgálata - *MKE Vegyészkonferencia*, 2008 jún. 19-21., Hajdúszoboszló
12. **Kiss, Á.**; Hell, Z.: Examination of coupling reactions using solid base supported metal catalysts; The Kumada-Corriu Coupling - *Sanofi-Aventis Thesis Day*, 2008 dec. 4., Budapest.
13. **Kiss Á.**: Kapcsolási reakciók vizsgálata szilárd bázis hordozós fémkatalizátorokkal – *Oláh György Doktori Iskola PhD Konferenciája*, 2009 feb. 4., Budapest.
14. **Kiss, Á.**; Hell, Z.: Examination of coupling reactions using solid base supported metal catalysts; The Kumada-Corriu Coupling - *German-French-Hungarian Congress in Organic and Biomolecular Chemistry*, 2009 jún. 20-23., Budapest.
15. **Kiss Á.**: Kapcsolási reakciók vizsgálata szilárd bázis hordozós fémkatalizátorokkal – *Oláh György Doktori Iskola PhD Konferenciája*, 2010 feb. 4., Budapest.
16. **Kiss Á.**, Fodor A., Németh J., Hell Z.: Fémekkel módosított, ásványi alapú katalizátorok vizsgálta szerves kémiai reakciókban - *MKE Vegyészkonferencia*, 2010 jún. 30-júl. 2., Hajdúszoboszló.