



---

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM  
VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR  
OLÁH GYÖRGY DOKTORI ISKOLA

## HETEROGÉN FÉMKATALIZÁLT SZÉN-SZÉN KAPCSOLÁSI REAKCIÓK: KUTATÁS-FEJLESZTÉS

Tézisfüzet

Szerző:

**Fodor Anna**

Témavezetők:

**Dr. Hell Zoltán** egyetemi docens

és

**Prof. Laurence Pirault-Roy** egyetemi tanár

Szerves Kémia és Technológia Tanszék  
Institute of Chemistry of Poitiers: materials and natural resources (IC2MP)



2015

---

## 1. Bevezetés

---

Napjainkban az új katalizátorok kifejlesztése előtérbe került. Ezek az anyagok lehetőleg aktívabbak, szelektívebbek, visszanyerhetők, könnyen kezelhetők és környezetre kevésbé ártalmasak, mint a klasszikus anyagok. A hordozós heterogén katalizátorok számos kedvező tulajdonsággal rendelkeznek. A szakaszos reakciókban történő alkalmazásukat követően egyszerű szűréssel eltávolíthatók a reakcióelegyből, amely a technológiát egyszerűvé, rövidevé és gazdaságossá teszi. A katalizátor könnyű visszanyerése elősegíti az visszaforgathatóságot és az újrafelhasználhatóságot. Ezeknek következtében a heterogén hordozós katalizátorok szintetikus alkalmazása zöld és gazdaságos folyamatot eredményez.

A Poitiers-i Egyetem "Institute of Chemistry of Poitiers: materials and natural resources (IC2MP)" kutatócsoportjában átfogó kutatás folyik hordozós fémkatalizátorok fejlesztését és alkalmazását illetően. A Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Szerves Kémiai és Technológia Tanszékén a heterogén katalizátorok szerves kémiai alkalmazásának tanulmányozása folyik. A doktori munkám során a két kutatócsoport ismereteit és lehetőségeit kombinálva vizsgáltam Cu-Pd kétfémes katalizátorok előállítását, a hordozó hatását, az új és használt katalizátorok felületi tulajdonságait, a katalizátorok szerves kémiai reakciókban történő alkalmazását, a reakciók kinetikáját, a katalizátorok újrafelhasználhatóságát, és a felületanalitikai módszerek segítségével kíséreltem meg megmagyarázni a katalitikus aktivitást.

## 2. Irodalmi háttér

---

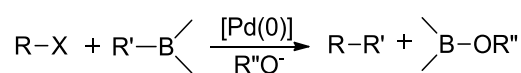
A heterogén katalitikus folyamatokban használt hordozós fémkatalizátorok tartalmazhatnak egy, kettő vagy akár több fémet is. Az egy fémet tartalmazó katalizátorokhoz képest a kétfémes vagy többfémes katalizátorok megnövekedett szelektivitással bírhatnak, vagy jobb ellenállást mutathatnak a katalizátor deaktiválódásával szemben. A kétfémes katalizátorok felülete nagyban függ az előállítási és aktiválási folyamatoktól.

A fém által katalizált reakcióknak igen jelentős szerepe van a modern szerves kémiában. A keresztkapcsolási reakciók olyan kötések létrehozását teszik lehetővé,

amelyek korábban nem voltak megvalósíthatók<sup>1,2</sup>. Buchwald és munkatársa leírták, hogy a FeCl<sub>3</sub> jelenlétében lejátszódó reakciókat néhány esetben jelentősen befolyásolták nyomnyi mennyiségű fémek, főleg a réz<sup>3</sup>. A kétfémes katalizátorok fizikai/kémiai tulajdonságaik által, például az összetétel és a felépítő szerkezeti egységek által finomhangolhatók<sup>4</sup>. Az egyfémes katalizátorokhoz képest a kétfémes vagy többfémes katalizátorok az aktivitás, stabilitás és szelektivitás tekintetében jobb teljesítménnyel rendelkezhetnek. Az irodalomban számos olyan kétfémes katalizátor szerepel, amely az egyfémes megfelelőikhez képest egyedülálló tulajdonságokat mutat<sup>5</sup>.

A kapcsolási reakciók hatékony módszerek szerves molekulák összekapcsolására fém katalizátorok segítségével. Két vagy több vegyület egyesíthető a célmolekulává. A kapcsolási reakciók egy fontos csoportja új szén-szén kötés létrejöttét eredményezi. A keresztkapcsolási reakciók jelentőségét jelzi, hogy 2010-ben a kémiai Nobel-díjat Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi és Akira Suzuki kapta a *'palládiumkatalizált keresztkapcsolási reakciók'* témájában végzett és elért jelentős kutatási eredményeikért. Bár számos hatékony, szelektív, stabil és relatíve olcsó módszer jelent már meg szén-szén kapcsolási reakciók végbevitelére, a hatékony katalitikus rendszerek kifejlesztése továbbra is a figyelem középpontjában van.

A Suzuki-kapcsolás palládiumkatalizált keresztkapcsolás szerves boronsavak és szerves halogének vagy triflátok között (1. ábra). A reakció fontos módszer bifenilek előállítására.



**1. Ábra** A Suzuki–Miyaura-reakció általános egyenlete

A biaril egységek megtalálhatók természetes hatóanyagokban, gyógyszerekben, herbicidekben, vezető polimerekben és folyadékkristályokban<sup>6</sup>. A Suzuki–Miyaura-

<sup>1</sup> A. de Meijere, F. Diederich, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 2<sup>nd</sup> Ed. Wiley, Weinheim 2004.

<sup>2</sup> J.-P. Corbet, G. Mignani, *Chem. Rev.* 106 (2006) 2651-2710.

<sup>3</sup> S.L. Buchwald, C. Bolm, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 5586-5587.

<sup>4</sup> Z. Wei, J. Sun, Y. Li, A.K. Datye, Y. Wang, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 7994-8008.; J. Mao, Y. Liu, Z. Chen, D. Wang, Y. Li, *Chem. Commun.* 50 (2014) 4588-4591.; M. Sankar, N. Dimitratos, P.J. Miedzkiak, P.P. Wells, C.J. Kiely, G.J. Hutchings *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 8099–8139.

<sup>5</sup> B.T. Meshesha, N. Barrabés, J. Llorca, A. Dafinov, F. Medina, K. Föttinger, *Appl. Catal. A* 453 (2013) 130-141.; F. Gauthard, F. Epron, J. Barbier, *J. Catal.* 220 (2003) 182-191.; E.M. Crabb, R. Marshall, *Appl. Catal. A* 217 (2001) 41-53.

<sup>6</sup> S.P. Stanforth, *Tetrahedron* 54 (1998) 263-303.; S. Paul, J.H. Clark, *Green Chem.* 5 (2003) 635-638.

kapcsolás egyszerű és szelektív módszer számos molekula előállítására enyhe reakciókörülmények között, könnyen hozzáférhető reakciópartnerekből. A szerves melléktermék nem mérgező és könnyen eltávolítható a reakcióelegyből, ami a Suzuki kapcsolás megvalósítását nemcsak laboratóriumi, hanem ipari körülmények között is megvalósíthatóvá teszi<sup>7</sup>. A reakció megjelenését követően<sup>8</sup> számos publikáció jelent meg homogén illetve heterogén katalitikus eljárásról, főleg palládium katalizátorok jelenlétében.

Csupán néhány irodalmi példa található a kapcsolásra Cu-Pd kétfémes katalizátor jelenlétében. A Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-katalizált homogén katalitikus rendszerben a Cu<sub>2</sub>O figyelemre méltó kokatalizátornak bizonyult arilboronsavak és etil-brómacetát reakciójában.<sup>9</sup> Azolok Suzuki-típusú C-H arilezését Pd(OAc)<sub>2</sub>, Cu(OAc)<sub>2</sub> és CuCl jelenlétében valósították meg<sup>10</sup>. A CuCl jótékony hatását a Pd(OAc)<sub>2</sub> katalizált 2-heterociklusos boronátok Suzuki kapcsolására ugyancsak leírták<sup>11</sup>. Liebeskind palládiumkatalizált, rézzel elősegített utat dolgozott ki aril- és alkenil-jodidok és arilboronsavak kapcsolására bázis nélkül, réz(I)-tiofén-2-karboxilát segítségével<sup>12</sup>. Réz alapú hordozó használata is előnyösnek mutatkozott, mivel Pd-nanorészecskék CuO hordozón hatékony katalizátornak bizonyultak a reakcióban<sup>13</sup>. Réz nanorészecskék és Cu/Pd nanorészecskék alkalmazását is leírták az irodalomban<sup>14</sup>. Egy szabadalomban Pd/Cu kolloidokat vizsgáltak a reakcióban különböző mólarányokban és megállapították, hogy a Pd(50%)/Cu(50%) összetétel volt a leghatékonyabb<sup>15</sup>. Az ezen a reakciókban alkalmazott fémek mennyisége 5 mol% Pd-só és 10-100 mol% Cu-só.

Mivel a palládium a Suzuki-kapcsolás aktív katalizátora, ezért vizsgálatainkhoz ezt a fémet választottuk. Az irodalmi példák alapján, amelyek a réz jótékony hatását támasztják alá, úgy döntöttük, hogy Cu és Pd keverékét fogjuk alkalmazni. Célunk az volt, hogy egy nemesfémet alacsonyabb mennyiségben alkalmazzunk nagyobb mennyiségű, olcsó átmeneti fémmel együtt. Így a katalizátorok fémtartalma 0,2 mmol Pd és 1 mmol Cu/1 g hordozó lett. A katalizátor előállításának módszerül az

<sup>7</sup> A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* 576 (1999) 147-168.

<sup>8</sup> N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* 20 (1979) 3437-3440.; N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1979) 866-867.

<sup>9</sup> X.-X. Liu, M.-Z. Deng, *Chem Commun.* (2002) 622-623.

<sup>10</sup> B. Liu, X. Qin, K. Li, X. Li, Q. Guo, J. Lan, J. You, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 11836-11839.

<sup>11</sup> J.Z. Deng, D.V. Paone, A.T. Ginnetti, H. Kurihara, S.D. Dreher, S.A. Weissman, S.R. Stauffer, C.S. Burgey, *Org. Lett.* 11 (2009) 345-347.

<sup>12</sup> C. Savarin, L.S. Liebeskind, *Org. Lett.* 3 (2001) 2149-2152.

<sup>13</sup> K. Chattopadhyay, R. Dey, B.C. Ranu, *Tetrahedron Lett.* 50 (2009) 3164-3167.

<sup>14</sup> M.B. Thathagar, J. Beckers, G. Rothenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 11858-11859; M.B. Thathagar, J. Beckers, G. Rothenberg, *Adv. Synth. Catal.* 345 (2003) 979-985.

<sup>15</sup> J.A. Coggan, N.-X. Hu, H.B. Goodbrand, T.P. Bender, US Patent 2006/0025303 (2006)

impregnálást választottuk, ami egyszerű, gazdaságos és reprodukálható módszer, lehetővé téve fém-fém kölcsönhatás kialakítását. A hordozókat korábbi kísérletek alapján választottuk ki, amelyek egyrészt bizonyították a Cu-4A kitűnő aktivitását szerves átalakításokban<sup>16</sup>, másrészt bemutatták a MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vegyes oxidok kedvező sav-bázis tulajdonságait<sup>17</sup>.

### 3. Kísérleti módszerek

---

A katalizátorok felületvizsgálatát az "Institute of Chemistry of Poitiers: materials and natural resources (IC2MP)"-ben végeztem. A katalizátor fémtartalmát ICP-OES-sel határoztuk meg. A minták fajlagos felületét BET felületvizsgálattal végeztem. Por-röntgendiffrakciót (XRD) végeztünk a katalizátor morfológiájának meghatározására. A Cu és Pd részecskék eloszlását a hordozó felületén TEM-EDS-sel vizsgáltuk. A fémrészecskék redukálhatóságát H<sub>2</sub>-TPR kísérlettel vizsgáltam. Szén-dioxid adszorpcióját követő FT-IR méréssel az anyagok bázicitásáról nyertünk információt.

A szerves anyagokat <sup>1</sup>H NMR és <sup>13</sup>C NMR spektroszkópiával és/vagy GC-MS méréssel azonosítottuk. A szilárd anyagok olvadáspontját is megmértem, irodalmi adatokkal vettem össze.

### 4. Eredmények

---

#### 4.1. Cu-Pd 4A hordozós katalitikus rendszer a Suzuki–Miyaura kapcsolásra

Új, egyszerű módszert fejlesztettünk ki a Suzuki–Miyaura-reakcióra. Átfogóan tanulmányoztuk a katalizátorok készítését, az új és használt katalizátor fizikai kémiai tulajdonságait, a katalitikus aktivitást, a katalizátor újrafelhasználását, összefüggést kerestünk az aktivitás és stabilitás között. A katalizátor előállítási módszerének fontosságát igazoltuk.

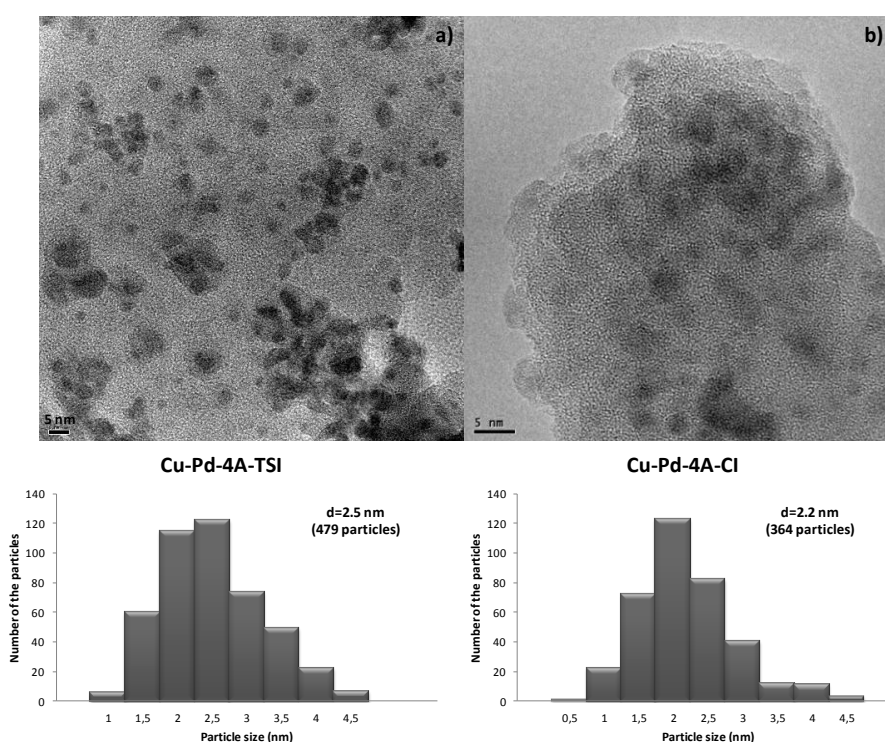
Négy katalizátort állítottam elő nedves impregnálással: Cu-4A, Pd-4A egyfémű és Cu-Pd-4A kétfémű katalizátorokat. A kétfémű katalizátorokat két módszerrel készítettem el: a fémsók két lépéses (TSI) impregnálásával (Cu-Pd-4A-TSI), és a két fémsó együttes adagolásával (Cu-Pd-4A-CI). Az együttes impregnálással (CI) az

---

<sup>16</sup> A. Fodor, Á. Kiss, N. Debreczeni, Z. Hell, I. Gresits, *Org. Biomol. Chem.* 8 (2010) 4575-4581.; Á. Kiss, Z. Hell, *Synth. Commun.* 43 (2013) 1778-1786.; Á. Kiss, Z. Hell, *Tetrahedron Lett.* 52 (2011) 6021-6023.; A. Kiss, Z. Hell, *Synfacts* 8 (2012) 0105.

<sup>17</sup> C. Poupin, R. Maache, L. Pirault-Roy, R. Brahmí, C.T. Williams, *Appl. Catal. A* 475 (2014) 363-370.

ötvezetek kialakulásának kedvezünk, míg a két lépéses impregnálásnál a réznek elegendő ideje van tiszta részecskék formálására, a palládium hozzáadását megelőzően. A katalizátorokat ICP, BET, XRD, TEM, EDS és TPR módszerek segítségével jellemeztük. Megállapítottuk, hogy a katalizátorok fémtartalma megegyezik az elméleti értékekkel. A TSI nagyobb fajlagos felületű a CI-hez képest. A hordozó erős jelei miatt a röntgendiffrakciós adatokból nehéz volt információt nyerni, bár Cu-Pd kristályok láthatóak voltak. A TEM analízis kétfémes ötvözetek jelenlétét mutatta, melyek különböző összetételűek voltak. TSI esetében a Cu és Pd azonos mennyiségben volt jelen, míg CI mintában rézben gazdag részecskéket találtunk. Az átlagos részecskeméretben a két katalizátor között nem volt jelentős különbség (2. ábra).

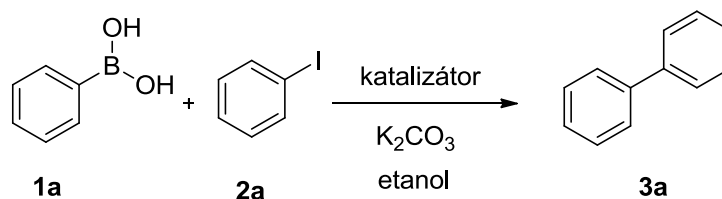


**2. Ábra** Friss katalizátorok TEM felvételei: a) egyenletes felületi eloszlású részecskék Cu-Pd-4A-TSI-n; b) egyenletes felületi eloszlású részecskék Cu-Pd-4A-CI-n; Cu-Pd-4A-TSI és Cu-Pd-4A-CI részecskeméret eloszlása

A TPR mérés a két fém közötti különböző kölcsönhatásokat mutatta meg TSI és CI mintán. A két TPR-görbét összehasonlítva elmondható, hogy a csúcsok eltolódtak, illetve új csúcsok jelentek meg, bizonyítva a katalizátorok különböző tulajdonságait. A felületvizsgálat eredményei alapján megállapítottuk, hogy a két fémet nedves impregnálással is sikerült egymáshoz közel hozni.

A katalizátorok aktivitását a *Suzuki–Miyaura*-reakcióban vizsgáltam. Suzuki

modellreakcióul fenilboronsav (**1a**) reakcióját jódbenzollal (**2a**), kálium-karbonát bázis jelenlétében, etanol oldószerben választottuk (3. ábra).



**3. Ábra** Fenilboronsav (**1a**) és jódbenzol (**2a**) Suzuki–Miyaura kapcsolása

A legmegfelelőbb katalizátor kiválasztásához az egyfémű és a kétfémű katalizátorokkal is elvégeztem a reakciót. Az elért eredményeket az 1. táblázat foglalja össze.

**1. Táblázat Katalizátor kiválasztása jódbenzol (**2a**) és fenilboronsav (**1a**) reakciójára<sup>a</sup>**

Katalizátor	Termelés (%) <sup>b</sup>	Konverzió(%) <sup>c</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>
Cu-4A	- (6%) <sup>e</sup>	62%	n/a
Pd-4A	93%	100%	n/a
Pd-4A (második ciklus)	66%	97%	n/a
Cu-Pd-4A-TSI	>99%	100%	23,3
Cu-Pd-4A-TSI (második ciklus)	>99%	100%	n/a
Cu-Pd-4A-CI	>99%	100%	22,6
Cu-Pd-4A-CI (második ciklus)	>99%	100%	n/a

<sup>a</sup>Reakciókörülmények: fenilboronsav (**1a**) (1,5 mmol), jódbenzol (**2a**) (1 mmol), kálium-karbonát (3 mmol), 0,1 g katalizátor (2 mol% Pd és/vagy 9 mol% Cu) EtOH-ban, 78 °C, 1 h

<sup>b</sup>Preparatív termelés

<sup>c</sup>Jódbenzol konverziója (**2a**)

<sup>d</sup>1 óránál, feltételezve, hogy a felületen lévő atomok száma a katalizátor aktív fázisa. Eltekintve a fémek közötti pontos aránytól, a két D x d érték számtani közepével számolva

<sup>e</sup>A reakcióelegy GC-MS vizsgálata alapján

A Cu-4A katalizátor nem alkalmas a kapcsolásra. A Pd-4A jó katalizátornak bizonyult, mivel a bifenilt (**3a**) jó termeléssel (93%) eredményezte. A katalizátor aktivitása a második felhasználást követően jelentősen csökkent, ahol a bifenil (**3a**) csupán 66%-os termeléssel képződött. Ezzel szemben a Cu-Pd-4A katalizátorok bármely módszerrel előállítva két cikluson keresztül aktívak maradtak, kvantitatív termeléssel szolgáltatották a bifenilt (**3a**). A különbség a két katalizátor között a hatodik felhasználásnál mutatkozott meg, ahol CI 80%-os, míg TSI továbbra is >99%-os termeléssel eredményezte a terméket. A hatszor használt katalizátorok felületi vizsgálatát ICP-OES, XRD és TEM-EDS módszerekkel végeztük el, melyek arra engedtek következtetni, hogy az aktivitás csökkenése CI-nél a Cu-Pd 1:1 arányú ötvözet hiányának, a rézben gazdag Cu-Pd részecskék jelenlétének és a részecskeméret



növekedésének a következménye. Ily módon megállapítottuk, hogy a katalitikus aktivitásért a Cu és a Pd 1:1 atomarányú ötvözete felelős a kapcsolásban.

A reakció kiterjeszhetőségét vizsgálva különböző vegyületek reaktivitását TSI katalizátor jelenlétében vizsgáltuk. Aril-bromidok jó aktivitást, míg aril-kloridok alacsony aktivitást mutattak a reakcióban. A halogének közötti szelektivitás ugyancsak megfigyelhető volt. Számos szubsztituált bifenilt állítottunk elő szubsztituált boronsavakból és jódbenzol- vagy brómbenzol-származékokból Cu-Pd-4A-TSI kétfémes katalizátor jelenlétében. A *m*- és *p*-szubsztituált származékokat kiváló termeléssel, míg az *o*-helyzetben szubsztituáltakat, valószínűleg szterikus okok miatt gyengébb termeléssel kaptuk meg. Jelentős elektronikus hatást nem figyeltünk meg. Bizonyos szubsztituált bifenileket két vagy három úton is előállítottunk, legalább jó termeléssel. Kitűnő termelést *ortho*- és *meta*-pozícióban szubsztituált boronsavakból kiindulva, míg *para*-helyzetben aril-halogenidekből kiindulva kaptunk. Az alifás boronsavak kapcsolása sikertelennek bizonyult.

#### **4.2. Cu-Pd MgAlO hordozós katalizátorok a Suzuki–Miyaura kapcsolásra**

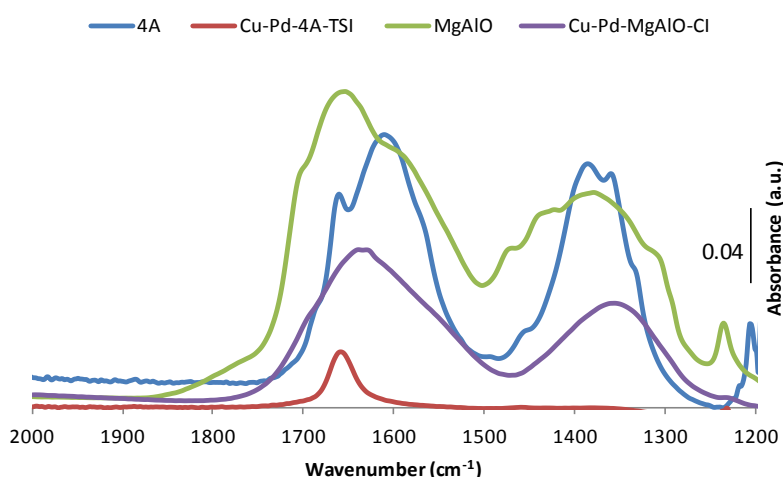
A doktori munkámat egy olyan hordozó tanulmányozásával folytattam, amely erősebben bázikus tulajdonságokkal rendelkezik, mint a korábban használt 4A. A választásunk, korábbi kísérletek alapján<sup>17</sup>, a Mg:Al 3:1 arányú MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vegyes oxidra esett (MgAlO). Nedves impregnálással állítottam elő a tanulmányozott katalizátorokat: Cu-Pd-MgAlO-TSI-t és Cu-Pd-MgAlO-CI-t. A katalizátorokat ICP, BET, XRD, TEM, EDS, TPR és FT-IR módszerek segítségével jellemeztük.

Az XRD mérés a hordozó jelei mellett CuPdO<sub>2</sub> részecskék jelenlétét igazolta mindkét katalizátor felületén. A TEM analízis alapján a részecskeméret mindkét esetben heterogén volt. A CI felületén szűk méretelosztású (0,7-4,4 nm) kis részecskék, 1,9 nm-es átlaggal voltak jelen. A nagyobb részecskék maximális mérete 45 nm volt. Az átlag részecskeméret 15,6 nm, minden részecskét figyelembe véve. Ez a két populáció a TSI-n is jelen volt, de szélesebb részecskeméret eloszlással. A kisebb részecskék 1-10 nm között voltak, 4,9 nm-es átlag mérettel. A teljes méretelosztás ebben az esetben jóval szélesebb volt. A CI mintán számos 10-50 nm közötti részecske volt jelen, míg a TSI minta esetében az elosztás kis és igen nagy részecskéket mutatott. Ezáltal az átlagos részecskeméret jelentősen nagyobb TSI esetén, mint CI-n (49 nm, illetve 15,6 nm). Az EDS analízis Cu/Pd 1:1 jelenlétét igazolta mindkét katalizátoron. A két TPR-profil a fémek közötti kölcsönhatást megerősítette és a két katalizátoron



különböző egyfémű részecskék jelenlétét mutatta. A redukciós csúcsok az egyfémű katalizátorok jeleihez képest eltolódtak, mely a két fém közelségét igazolja.

A két hordozó (4A, MgAlO) és a két legaktívabb kétfémű katalizátor (Cu-Pd-4A-TSI, Cu-Pd-MgAlO-CI) bázikus tulajdonságait szén-dioxid adszorpciót követő FT-IR analízissel vizsgáltuk. Célunk az eltérő bázikus tulajdonságok igazolása volt, illetve az impregnálás hatásának vizsgálata a katalizátor bázikusságára nézve. Ahhoz, hogy kvantitatív információt kapjunk a négy anyag bázikusságát illetően, a 1670  $\text{cm}^{-1}$  and 1310  $\text{cm}^{-1}$  közötti hullámsávot vettük figyelembe, amely a kétfogú karbonátokra jellemző. A karbonátok jelenléte a bázikussággal függ össze (4. ábra).



4. Ábra 20 mg gázmentesített mintáról szobahőfokon készült kivont spektrum

A bázikus hidroxilcsoportok sűrűsége azt mutatta, hogy a MgAlO és a Cu-Pd-MgAlO-CI jelentősen erősebb bázikus tulajdonságokat mutatnak, mint a 4A vagy a Cu-Pd-4A-TSI. Az FT-IR kísérletek alapján megállapítottuk, hogy a vizsgált anyagok bázikussága (egységnyi felületre vonatkoztatott hidroxilcsoportok) a következőképpen csökken:



A Cu-Pd-MgAlO katalizátorokat fenilboronsav (**1a**) és jódbenzol (**2a**) reakciójában teszteltem kálium-karbonát bázis jelenlétében, etanolban (3. ábra). Az első kísérletek alapján a katalizátorok a Pd-Cu-4A katalizátorokkal megegyező aktivitást mutattak, kvantitatív termeléssel eredményeztek a bifenilt (**3a**).

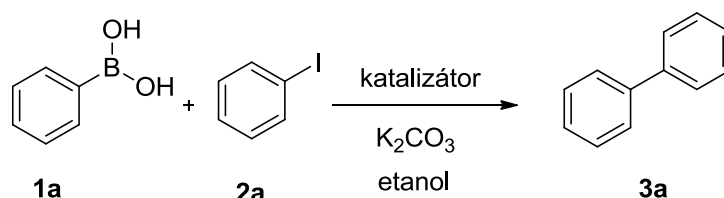
Ezt követően a katalizátorok stabilitását tanulmányoztam. A CI módszerrel előállított katalizátor aktivitása 6 ciklust követően sem változott, míg TSI csökkenő aktivitást mutatott az ötödik ciklust követően: kvantitatívról 80%-ra csökkent. A 4A

hordozó esetén azt találtuk, hogy a TSI módszerrel készített katalizátor volt a stabilabb, míg a MgAlO hordozó esetén a CI módszer eredményezett stabilabb katalizátort a *Suzuki–Miyaura*-reakcióban. Ezek az eredmények mégis összhangban vannak a korábbi megállapításainkkal, miszerint a katalizátor aktív fázisát a Cu/Pd 1:1 részecskék képezik. Tehát a katalizátor előállítása során a fontos kritérium a Cu/Pd 1:1 részecskék kialakulása, amit CI módszerrel értük el a MgAlO hordozón és TSI eljárással a 4A-n.

Jelentős különbséget találtunk a 4A és a MgAlO hordozójú katalizátorok között a *Suzuki–Miyaura*-reakcióban a reakciókinetika tanulmányozása során. Kimutattuk, hogy az MgAlO hordozós kétfémes katalizátorokkal a reakcióidő 1 órától 30 percre csökkenthető.

A reakcióban használt bázis mennyiségének a csökkentését is vizsgáltam. Meg kívántuk állapítani, hogy egy bázikusabb karakterű hordozó alkalmazása vezethet-e a bázis elhagyásához, illetve a bázis szerepét is tanulmányoztuk (2. táblázat).

**2. Táblázat** A bázis mennyiségének hatása a *Suzuki–Miyaura*-reakcióra Cu-Pd-4A-TSI és Cu-Pd-MgAlO-CI katalizátorok jelenlétében<sup>a</sup>



Bázis mennyisége (eq)	Cu-Pd-4A-TSI			Cu-Pd-MgAlO-CI		
	Termelés (%) <sup>b</sup>	Konverzió (%) <sup>c</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>	Termelés (%)	Konverzió (%) <sup>c</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>
3	>99	100	23,3	>99	100	170,4
2,5	80	100	18,6	>99	100	170,4
2	80	100	18,6	87	100	148,2
1,5	80	100	18,6	80	100	136,3
1	80	100	18,6	80	100	136,3

<sup>a</sup>Reakciókörülmények: fenilboronsav (1a) (1,5 mmol), jódbenzol (2a) (1 mmol), kálium-karbonát (3 mmol), 0,1 g katalizátor (2 mol% Pd és 9 mol% Cu) Cu-Pd-4A-TSI-vel és (1,8 mol% Pd and 8,5 mol% Cu) Cu-Pd-MgAlO-val EtOH-ban, 78 °C, 1 h

<sup>b</sup>Preparatív termelés

<sup>c</sup>Jódbenzol konverziója (2a)

<sup>d</sup>1 óránál, feltételezve, hogy a felületen lévő atomok száma a katalizátor aktív fázisa.

Az eredmények alapján megállapítottuk, hogy bázikusabb karakterű hordozóval az alkalmazott bázis mennyisége csökkenthető, bár csökkenő katalitikus aktivitást eredményez.

## 5. Tézispontok

---

1. Új réz–palládium kétfémes katalizátort állítottam elő kétlépes impregnálással (TSI) és együttes impregnálással (CI) 4Å molekulaszita (4A) hordozón. Felületvizsgálati módszerekkel bizonyítottam, hogy a két fém a hordozó felületén közel helyezkedik el egymáshoz, valamint hogy az impregnálás módja hatással van a katalizátor felületi tulajdonságaira. A katalizátorok aktivitását fenilboronsav és jódbenzol *Suzuki–Miyaura*-reakciójában tesztelve azt tapasztaltam, hogy a Cu-Pd-4A-TSI katalizátor hat cikluson keresztül is megtartja aktivitását, míg a Cu-Pd-4A-CI katalizátor aktivitása az ötödik ciklus után már csökkent. A hatszor használt katalizátor sokoldalú felületvizsgálatával (TEM-EDS, ICP-OES, XRD) megállapítottam, hogy a réz–palládium 1:1 mólarányú ötvözet felelős a katalitikus aktivitásért és stabilitásért. A réz szerepe a *Suzuki–Miyaura*-reakcióban a palládium stabilizálása és ezáltal a palládium aktív formájának megőrzése a réz–palládium kölcsönhatásnak köszönhetően.<sup>[D1]</sup>

2. Különböző boronsav-származékok, illetve az aril-halogenidek szubsztituenseinek a hatását vizsgálva a Cu-Pd-4A-TSI-katalizált *Suzuki–Miyaura*-reakcióban azt találtam, hogy *orto*- és *meta*- helyzetű szubsztituensek esetén a fenilboronsav-származékkal, míg *para*- helyzetű szubsztituensek esetén az aril-halogeniddel célszerű elvégezni a reakció a legjobb termelés eléréséhez. Megállapítottam továbbá, hogy brómbenzolokkal esetenként jobb termelés érhető el, mint a megfelelő jódbenzolokkal.<sup>[D2]</sup>

3. Különböző hordozóknak (MgAlO és 4A) a réz–palládium kétfémes katalizátor felületi és katalitikus tulajdonságaira gyakorolt hatását vizsgálva bizonyítottam, hogy a CI módszerrel készült MgAlO-hordozós katalizátor - ami a Cu/Pd 1/1 ötvözetet nagy mennyiségben, kisebb részecskemérettel tartalmazza - hat cikluson át is stabil maradt, ellentétben a TSI katalizátorral. Ilyen módon megállapítottam, hogy nem a hordozótól, vagy az előállítás módjától függ a kiváló katalitikus aktivitás illetve stabilitás, hanem a Cu/Pd 1/1 ötvözet jelenlététől. Viszont jelentős különbség mutatkozott a kétféle hordozós katalizátor között a *Suzuki–Miyaura*-reakció teljes lejátszódásához szükséges reakcióidőben. A Cu-Pd-MgAlO-CI katalizátorral az a Cu-Pd-4A-TSI jelenlétében szükséges egy órától harminc percre csökken a jódbenzol és fenilboronsav reakcióideje. Megállapítottam továbbá, hogy egy bázikusabb karakterű hordozóval a reakcióhoz szükséges szerves bázis mennyisége csökkenthető, bár ez némileg kisebb termeléssel jár.<sup>[D3]</sup>

4. A szalicilaldehid, morfolin és fenilboronsav Petasis borono-Mannich reakciójának vizsgálatát minden általam készített egy-és kétfémes katalizátorral illetve hordozóikkal egyaránt elvégezve megállapítottam, hogy a szalicilaldehid konverziója ugyan az esetek többségében 90% felett volt, de a végtermék tisztasága tekintetében a legjobb eredmény növekvő sorrendben az MgAlO (hordozó), Cu-4A és Cu(0.2)-4A katalizátorokkal érhető el.

## 6. Alkalmazási lehetőségek

---

Finomkémiai szerves szintézisekben igen előnyös a homogén katalizátorok kiváltása heterogén katalizátorokkal. Az átfogó tanulmányunk során két aktív és visszaforgatható katalizátort fejlesztettünk ki a *Suzuki–Miyaura*-reakcióra. Ez a kapcsolási reakció számos származék előállítását teszi lehetővé, ahogyan ez a dolgozatban látható is. Ezáltal a Cu-Pd kétfémes katalizátor jelenlétében végzett reakció molekulakönyvtárak szinézisére alkalmas lehet. Fontos kiemelni továbbá, hogy a katalizátor aktív fázisának meghatározása a Suzuki-reakcióra finomhangolt katalizátorok előállítását is lehetővé teszi.

## 7. Publikációk

---

### Az értekezés alapját képező közlemények

- [D1] A. Fodor, Z. Hell, L. Pirault-Roy, Copper(II)- and palladium(II)-modified molecular sieve, a reusable catalyst for the Suzuki-Miyaura-coupling, Appl. Catal. A 484 (2014) 39-50. (IF: 3,942; F.i.: 3)
- [D2] A. Fodor, Á. Magyar, D. Barczikai, L. Pirault-Roy, Z. Hell, Study of the structure-activity relationship in a heterogeneous copper-palladium catalysed Suzuki-Miyaura coupling, Catal. Lett. 145 (2015) 834-839. (IF: 2,307)
- [D3] A. Fodor, Z. Hell, L. Pirault-Roy, The influence of the nature of the support on the copper - palladium catalysed Suzuki-Miyaura-coupling, Catal Lett. – közlésre benyújtva, (IF: 2,307)
- [D4] N. Debreczeni, A. Fodor, Z. Hell, Coupling of boronic acids with amines in the presence of a supported copper catalyst Catal. Lett. 144 (2014) 1547-1551. (IF: 2,307)

### Egyéb közlemények

- [5] **A. Fodor**, Á. Kiss, N. Debreczeni, Z. Hell, I. Gresits, A simple method for the preparation of propargylamines using molecular sieve modified with copper(II), *Org. Biomol. Chem.* 8 (2010) 4575–4581. (IF: 3,451; F.i.: 20)
- [6] **A. Fodor**, Investigation of mineral-type catalyst modified with metal ions in organic syntheses (TDK abstract), *Per. Pol. Chem. Eng.* 54 (2010) 49-50. (IF: 0)
- [7] A. Takács, **A. Fodor**, J. Németh, Z. Hell, Zeolite Catalysed Method for the Preparation of 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-ones, *Synth. Commun.* 44 (2014) 2269-2275. (IF: 0,929)
- [8] **A. Fodor**, J. Németh, Z. Hell, Application of a clinoptylolite-type zeolite in the synthesis of different heterocycles, *Curr. Green Chem.* 1 (2014) 249-256. (IF: 0)
- [9] Á. Kiss, J. Németh, **A. Fodor**, Z. Hell, Supported metal catalysts in organic syntheses, *Per. Pol. Chem. Eng.* 59 (2015) 72-81. (IF: 0,296)

### Előadások

- [10] **Fodor A.**; Kiss Á.; Hell Z. Fémionokkal módosított, ásványi típusú katalizátorok vizsgálata szerves szintézisekben - XXXIV. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2011.
- [11] **Fodor A.**; Magyar Á., Hell Z., Pirault-Roy L.: Heterogén kétfémes katalizátorok előállítás, felületi vizsgálata, alkalmazása szerves szintézisekben – Oláh György Doktori Iskola XI. konferenciája, Budapest, 2014.
- [12] **A. Fodor**; Z Hell, L. Pirault-Roy: Synthèse de composés organiques à l'aide de catalyseurs hétérogènes – GECat 2015 – Domaine Saint-Jacques (Obernai), 26-29. May 2015.

### Poszterek

- [13] **Fodor A.**, Debreczeni N., Hell Z.: Fémionokkal módosított bázikus karakterű anyagok vizsgálata szerves szintézisekben – Oláh György Doktori Iskola IX. konferenciája, Budapest, 2012.
- [14] **A. Fodor**, Z. Hell, L. Pirault-Roy: Investigation of Mineral Type Bases Modified with Metal Ions: Preparation and characterization – Oláh György Doktori Iskola X. konferenciája, Budapest, 2013.
- [15] **Fodor A.**, Debreczeni N., Hell Z., Pirault-Roy L.: Fémionokkal módosított bázikus karakterű anyagok vizsgálata: előállítás, jellemzés és alkalmazás szerves szintézisekben – Vegyészkonferencia Hajdúszoboszló, 26-28. June 2013.
- [16] **A. Fodor**, N. Debreczeni, Z. Hell, L. Pirault-Roy: Investigation of mineral type catalysts modified with metal ions: preparation, characterization and application in organic synthesis – 11th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XI, Lyon, 1-6. September 2013.
- [17] **A. Fodor**, Z. Hell, L. Pirault-Roy: Insight into a heterogeneous bimetallic catalyst's life – from preparation to catalytic tests in organic syntheses; explanation of activity and stability – 5th EuCheMS Chemistry Congress – Istanbul, 31. August-4. September 2014.