



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem  
Vegyésmérnöki és Biomérnöki Kar

# **Vegyesoxid-, illetve molekulaszita-hordozós palládium- vagy rézkatalizátorok alkalmazása szerves kémiai szintézisekben**

Tézisfüzet

Szerző: Németh János  
Okleveles vegyésmérnök  
Témavezető: Dr. habil Hell Zoltán  
egyetemi docens

Szerves Kémia és Technológia Tanszék

2018.

## 1. Bevezetés

A szerves kémiai reakciók igen nagy részében szükség van valamilyen katalitikus hatású anyag használatára. Figyelmen kívül hagyva a katalitikus oxidációt, illetve redukciót, ezek túlnyomó része valamilyen sav, vagy bázis. A hagyományos ásványi savak előállítás, illetve a reakciók utáni ártalmatlanítása egyaránt nagy mennyiségű, a környezetre ártalmas hulladék képződésével jár. Ugyanez mondható el a hagyományos bázisokról, például a lúgokról is. Az utóbbi évtizedek szerves kémiai kutatásának egyik fő iránya olyan új katalizátorok fejlesztése, melyek aktívabbak, szelektívebbek, újra felhasználhatóak és kevésbé terhelik a környezetet, mint egyes hagyományos társaik. E vizsgálatok során jelentős figyelem irányult a különböző ásványi alapú katalizátorokra (pl. természetes és módosított agyagásványok, zeolitok, vegyes oxidok), alkalmazásuk számos előnyét bizonyították. Nincs szükség a semlegesítésükre, így csökken az elfolyó ipari vizek nagymértékű só-, illetve savterhelése. Kiszűrhetők a reakcióelegyből, így egyszerűsödik a technológia, csökken a műveleti idő és a reakcióelegy feldolgozásához szükséges energia. Legtöbbször korróziós tényezők sem jelentkeznek, bár a szilárd anyagok eróziós, koptató hatásával számolni kell. A kiszűrt katalizátor gyakran többször újra felhasználható. Áruk olcsó, mivel (részben módosított) természetes anyagok. Nem mérgezőek (ezért pl. a gyógyszeriparban is alkalmazhatók), magas aktivitás érhető el velük viszonylag enyhe körülmények között. Szintetikus agyagásványok esetén lehetséges azok direkt optimalása a megfelelő feladatra. Üreges szerkezetük miatt a reakciók sok esetben jelentős regio-, illetve sztereoselektivitással játszódnak le a jelenlétükben.

A BME Szerves Kémia és Technológia Tanszékén több éve tanulmányozzák különböző szilárd savak és bázisok katalitikus hatását különböző szerves kémiai reakciókban. Sikeresen valósítottak meg a Heck<sup>1</sup>, Sonogashira<sup>2</sup> és Suzuki-Miyaura<sup>3</sup> szén-szén kapcsolási reakciókat magnézium-lantán vegyesoxid-hordozós palládiummal. Ugyanerre a hordozóra felvitt nikkal katalizátorral végrehajtották a Kumada-Corriu-kapcsolást<sup>4</sup>, valamint a 4Å pórusméretű molekulaszita hordozóra felvitt réz (Cu<sup>2+</sup>/4A) katalizátorral az ún. A<sup>3</sup>-kapcsolást<sup>5</sup>.

Doktori munkám e kutatások sorába kapcsolódik - a korábbi eredmények figyelembevételével vizsgáltam különböző fémmel (elsősorban palládiummal és rézzel) módosított szilárd bázis hordozók (magnézium-lantán vegyes oxid, 4Å pórusméretű molekulaszita) katalizátorként való alkalmazását szerves szintézisekben.

## 2. Irodalmi háttér

A hordozós katalizátorokban a hordozó az aktív komponens - gyakran a katalizátorfém - váz-, illetve kötőanyagaként funkcionál. A hordozó a reakcióban általában igen kis aktivitású (vagy esetenként inaktív), mennyisége viszont az aktív komponensénél lényegesen nagyobb. Régebben a hordozót azért alkalmazták, hogy az aktív komponenssel takarékoskodjanak, illetve hogy az aktív komponens nagy diszperzítását biztosítsák. A hordozó anyagi minősége, valamint fiziko-kémiai

---

<sup>1</sup> Cwik, A.; Hell, Z.; Figueras F. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 523.

<sup>2</sup> Cwik, A.; Hell, Z.; Figueras F. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *44*, 3023.

<sup>3</sup> Cwik, A.; Hell, Z.; Figueras F. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 4307.

<sup>4</sup> Kiss, Á.; Hell, Z.; Bálint, M. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 331.

<sup>5</sup> Fodor, A.; Kiss, A.; Debreczeni, N.; Hell, Z.; Gresits, I. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 4575.

tulajdonságai, például savassága-bázicitása ugyanakkor jelentősen befolyásolhatja az aktivitást, a szelektivitást, az élettartamot, a regenerálhatóságot és a mérgeérzékenységet, növelheti az aktív komponens felületét, stabilizálhatja annak nagy diszperzitását, és promotorként is viselkedhet<sup>6</sup>.

A hordozóként alkalmazott anyagok köre meglehetősen széles, lehetnek természetes (pl. kovaföld, bauxit, zeolitok) és mesterséges anyagok is (pl. különböző fémoxidok, grafit, szintetikus zeolitok). Munkám során magnézium-lantán vegyes oxidot és 4Å pórusméretű molekulaszitát használtam hordozóként.

Molekulaszitákat régóta használnak a vegyiparban, leginkább gázok, oldószerek, illetve általában folyékony reagensek szárítására, ma is erre a célra gyártják a legtöbb molekulaszitát. Felhasználási körük azonban jóval tágabb, szerves szintézisekben szolgálhatnak katalizátorként savas vagy bázikus jellegük, illetve vízmegkötő képességük folytán, de fémkatalizátorok hordozójaként is hasznosíthatók.

A mangézium-lantán vegyesoxidot (MgLaO) kutatócsoportunk a Lyoni Institut de Recherches sur la Catalyse kutatócsoportjával együttműködésben állította elő együttelecsapásos módszerrel<sup>7</sup>. A MgLaO adszorpciós mikroklorimetriás mérés alapján erősebb bázis a hidrotalcitnál, és bázikus katalizátornak bizonyult például a Michael-addícióban<sup>8</sup>, illetve a Wadsworth-Emmons-reakcióban<sup>9</sup>.

### 3. Kísérleti módszerek

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

---

<sup>6</sup> Petró, J. in *Kontakt katalízis* (Szerkesztők: Szabó, Z.; Kalló, D.), Akadémiai Kiadó, Budapest, **1966**.

<sup>7</sup> Lopez, J. *Synthèse et caractérisation de catalyseurs hétérogènes basiques et leur application aux réactions de condensation aldolique*, PhD értekezés, **1999**.

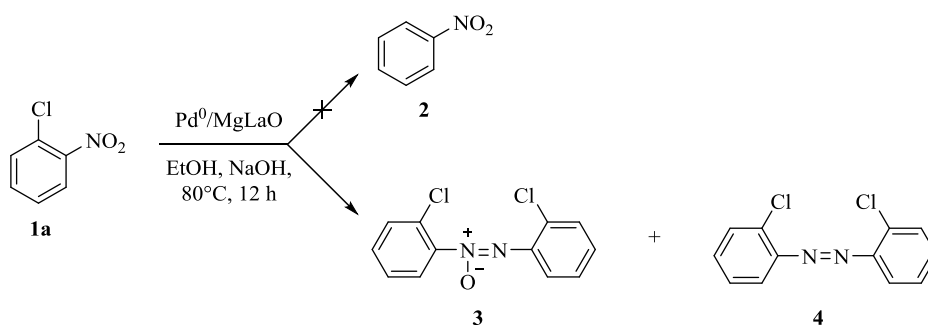
<sup>8</sup> Veldurthy, B.; Clacens, J.-M.; Figueras, F. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 767.

<sup>9</sup> Kantam, M. L.; Kochkar, H.; Clacens, J.-M.; Veldurthy, B.; Garcia-Ruiz, A.; Figueras, F. *Appl. Catal. B* **2005**, *55*, 177.

## 4. Eredmények

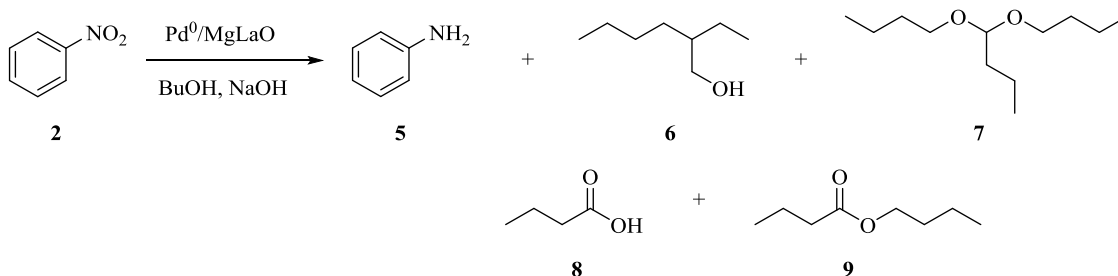
### 4.1. Nitrobenzol palládiumkatalizált transzfer hidrogénezése, a szelektivitás vizsgálata [P1]

Korábban vizsgáltam MgLaO-hordozós palládium ( $\text{Pd}^0/\text{MgLaO}$ ) és NaOH jelenlétében aromás halogénvegyületek dehalogénezését. A 2-klórnitrobenzol (**1a**) esetében azonban nem a várt halogénvesztés következett be, hanem a nitrocsoport redukciója játszódott le, a reakcióelegyben a megfelelő azoxi- (**3**) és azovegyület (**4**) jelent meg.

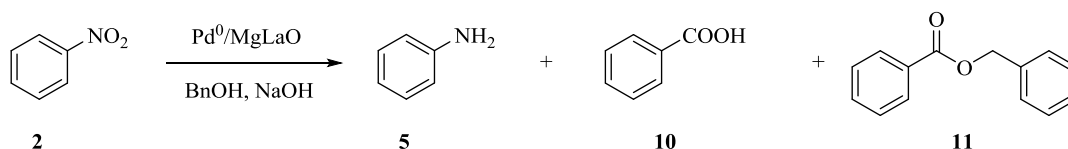


A nitrobenzol reakcióját is vizsgáltam az itt alkalmazott körülmények között. Nyolc és fél óra, (a kiindulási anyagra nézve) másfél ekvivalens NaOH esetén a termék azobenzol és anilin 90:10 arányú keveréke volt, míg a bázisfelesleget háromszorosra, a reakcióidőt pedig 11 órára növelve a két anyag részaránya 38:62-re változott.

Az oldószert butanolra, illetve benzil-alkoholra cserélve vizsgáltam a reakció mechanizmusát.



A reakció termékei között a különböző aldoltermékek (**6** és **7**), valamint a vajsav (**8**) és annak butil-észtere (**9**) jelenléte egyértelműen bizonyítja, hogy a folyamat transzferhidrogénezés típusú, és az oldószerként alkalmazott alkohol a redukáló ágens.



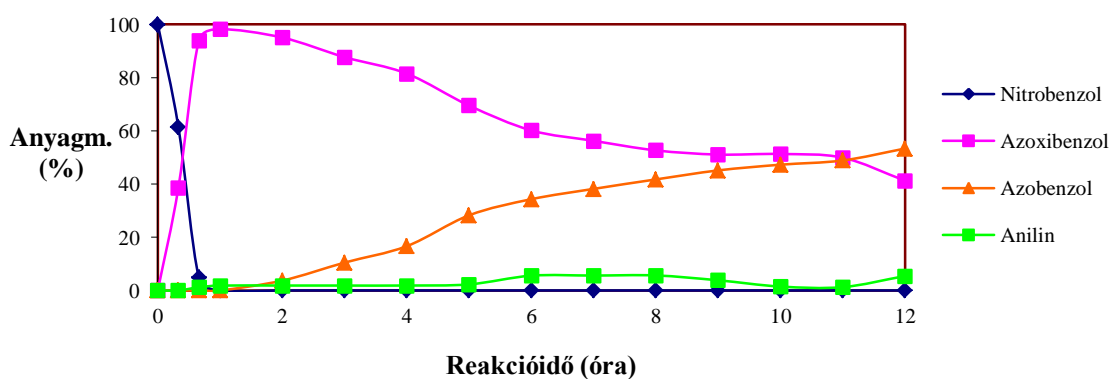
A benzil-alkohol végzett reakció eredménye is igazolta a mechanizmust, a termékben benzoecisav (**10**) és benzoecisav-benzil-észter (**11**) volt jelentős mennyiségben megtalálható. Az aldolreakció helyett tehát ez esetben a Tyiscsenko-reakció játszódott le

## A reakció menete

Feltérképeztem a folyamat menetét. Ehhez a két különböző katalizátorral ( $\text{Pd}^0/\text{MgLaO}$ ,  $\text{Pd}^0/4\text{A}$ ), különböző bázisfelesleg mellett (1,5, 3, illetve 4,5 ekvivalens), etanolban végeztem a reakciót óránként mintát véve a reakcióelegyből. Az eredmények alapján az alábbi megállapításokat tettem a különböző termékek szelektív előállítására vonatkozóan:

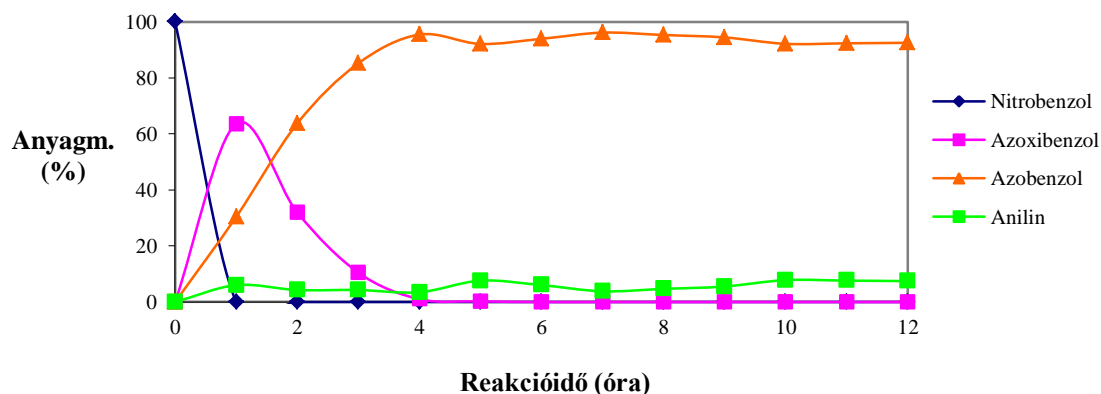
- Az **azoxibenzol** mindkét alkalmazott katalizátorral rendkívül tisztán előállítható nitrobenzolra nézve másfélszeres nátrium-hidroxid feleslegben, egy órás reakcióval.  $\text{Pd}^0/4\text{A}$ -val néhány százalékkal tisztább azoxivegyületet nyerhetünk, és a gazdasági megfontolások is e katalizátor alkalmazása mellett szólnak, mivel a vegyesoxidot saját magunknak kell előállítani, ráadásul elkészítése körülményesebb, míg a molekulaszita kereskedelmi termék, csak impregnálni kell.

### $\text{Pd}^0/4\text{A}$ , 1,5x NaOH

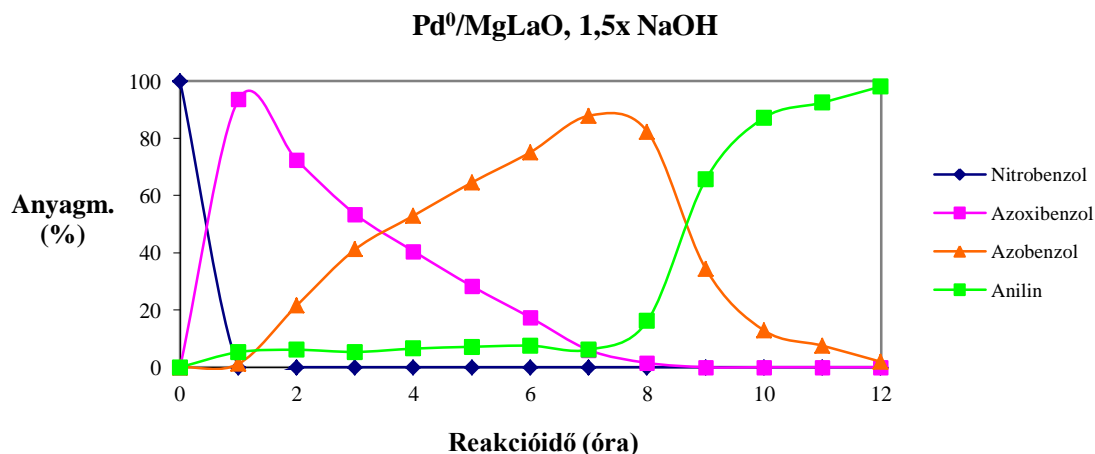


- Az **azobenzolt**  $\text{Pd}^0/4\text{A}$  segítségével nagy tisztasággal tudtam előállítani (95%) a közepes és a legnagyobb bázisfelesleggel is. A  $\text{Pd}^0/4\text{A}$  esetében az azobenzol keletkezésével elérjük a reakció végpontját. Jó minőséget értünk el  $\text{Pd}/\text{MgLaO}$  és háromszoros mennyiségű nátrium-hidroxid használatával is 2-3 óra alatt, ebben az esetben viszont a reakció nem robosztus, mivel a hosszabb vagy rövidebb reakcióidő mellett fő termék az anilin illetve az azoxibenzol válik.

### $\text{Pd}^0/4\text{A}$ , 3x NaOH



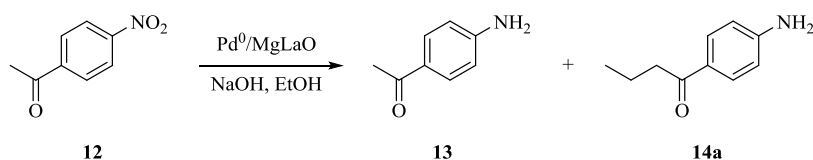
- **Anilin** előállítására a kapott eredmények alapján csak a MgLaO-hordozós katalizátor alkalmas. Tizenkét óráig végezve a reakciót másfélszeres bázisfelesleggel már gyakorlatilag tiszta (98%) anilinhez jutunk, szükségtelen és gazdaságtalan több nátrium-hidroxidot használni. A nagyobb bázisfelesleg abban az esetben lehet hasznos, ha hamarabb szeretnénk viszonylag tiszta termékhez jutni.



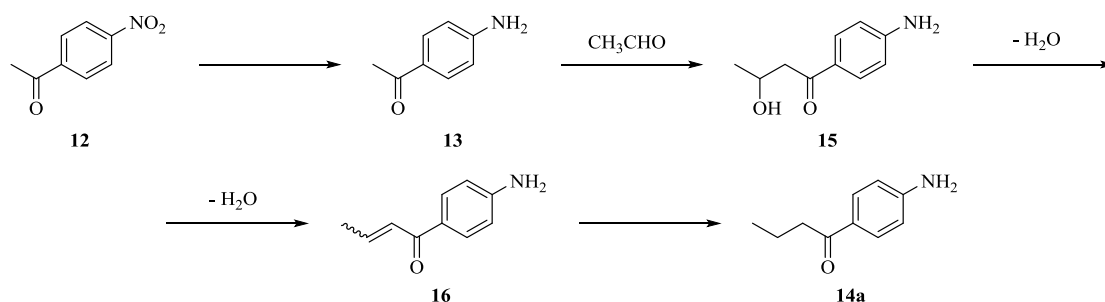
## 4.2. Nitrobenzolok transzferhidrogénezése [P2]

### Helyettesített nitrobenzolok redukciója

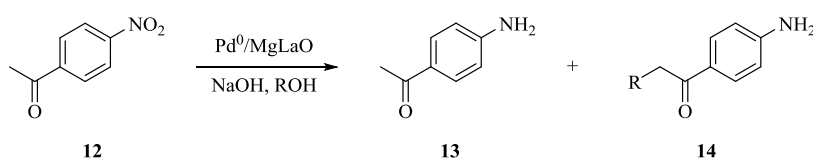
Az előzőekben leírtak alapján vizsgáltuk más nitrobenzolszármazékok redukcióját. 2-Klónitrobenzoltól kiindulva a várt azoxi-, azo-, és aminovegyületek jelentek meg, a 4-nitroacetofenon esetében azonban nem várt melléktermék jelent meg - a molekula acetyl oldallánca egy etilcsoporttal meghosszabbodott.



A reakció mechanizmusára az alábbi javaslatot tettem: először a nitrocsoport redukciója játszódik le, ennek során acetaldehiddé alakítva az oldószer alkohol egy részét. Az acetaldehid aldol-dimerizációs reakcióba lép a **13** acetofenonnal egy hidroxiketont (**15**) eredményezve, melyből vízvesztéssel **16** olefinhez jutunk. A kettős kötés redukciójának eredménye a lánchosszabbított végtermék (**14**).



Más alkoholokat használva oldószerként az alábbi eredményeket értük el.



Sor	ROH	Reakcióidő (óra)	Termékösszetétel <sup>a</sup>
1	MeOH	24	<b>13</b> (84), <b>14b</b> (16)
2	PrOH	24	<b>13</b> (20), <b>14c</b> (42), <b>17</b> (33)
3	<i>i</i> -PrOH	12	<b>13</b> (~ 100)
4	BuOH	24	<b>13</b> (25), <b>14d</b> (73)
5	<i>i</i> -BuOH	24	<b>13</b> (16), <b>14e</b> (75)

Reakciókörülmények: 5 mmol **38**, 0,2 g katalizátor, 0,6 g NaOH, 10 ml alkohol, reflux.

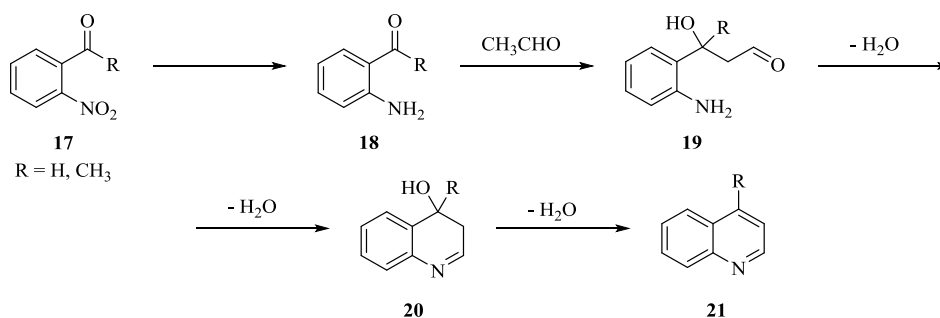
<sup>a</sup>Az elegyek GC-MS vizsgálata alapján

Kiemelendő, hogy propanol esetén az acetilcsoportra nem egy, hanem két propilcsoport épült rá (**17**).

### Egyéb acetofenon- és benzaldehid-származékok reakciója

Más acetofenon- és benzaldehidszármazékok viselkedését is vizsgáltuk a fentiekben használt körülmények között, oldószerként etanolt használva. Szinte mindegyik vizsgált esetben a lánchosszabbítás is lejátszódott, bár csak gyenge konverzióval. Az acetofenon esetében az oxocsoport nem maradt intakt, alkohollá redukálódott. 4-Klóracetofenon esetén a fő termék az acetofenon volt, vagyis dehalogéneződés következett be. 2-Nitroacetofenonból főként a megfelelő anilin keletkezett, de szignifikáns mennyiségben keletkezett a 4-metilkinolin is.

Benzaldehidek vizsgálatakor a várt termékek nem jelentek meg, de érdekes melléktermékek képződtek, a 2-nitrobenzaldehyd esetében például ismét megjelent a kinolin. A redukció során képződő **18** aminokarbonil vegyület az etanoltól keletkező acetaldehyddel reagálva képezi **19** intermediert, mely intramolekuláris gyűrűzáródás és vízvesztés után a megfelelő kinolinná alakul.



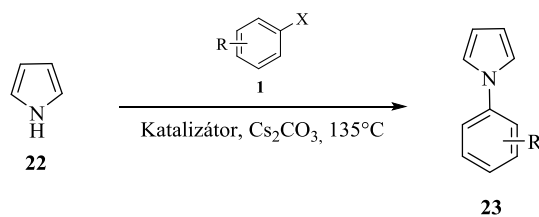
### 4.3. Heterogén katalitikus módszer pirrol és más N-heterociklusok N-arilezésére [P3]

Munkám folytatásaként vizsgáltam az aril-halogenidek és pirrol (illetve heterociklusos vegyületek) Ullmann-reakcióját. Az alkalmazott katalizátorok ez esetben a Cu<sup>2+</sup>/4A és Cu<sup>0</sup>/4A voltak.

Először a reakció optimalizálását végeztem el, modellreakciónak pirrol és jódbenzol kapcsolását választva. Megállapítottam, hogy a legjobb termelést a legrövidebb idő alatt akkor érjük el, ha Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

bázist használunk, oldószernek pedig magát a pirrolt. Ez esetben már 4 óra alatt sikerült teljes vagy közel teljes konverziót elérni a két katalizátorral.

Az optimális körülmények között vizsgáltuk a reakciót más halogénszármazékokkal.



Sor	Reagens	Idő	Termékösszetétel <sup>a</sup> (%)
1	Jódbenzol	4	100 ( <b>23a</b> , 86 <sup>b</sup> )
2	Jódbenzol	4	86 <sup>c</sup>
3	4-Jódtoluol	4	100 ( <b>23b</b> , 76 <sup>b</sup> )
4	4-Jódanizol	4	100 ( <b>23c</b> , 73 <sup>d</sup> )
5	4-Jódanizol	4	100 ( <b>23c</b> ) <sup>e</sup>
6	3-Jódtoluol	4	100 ( <b>23d</b> , 86 <sup>b</sup> )
7	2-Jódfenol	4	77 ( <b>23e</b> ), 2 (fenol)
8	4-Jódnitrobenzol	4	90 ( <b>23f</b> , 74 <sup>d</sup> ), 8 ( <b>23g</b> , aminovegyület), 2 (2)
9	3-Jódnitrobenzol	4	42 ( <b>23h</b> ), 46 ( <b>23i</b> , aminovegyület)
10	3-Jódnitrobenzol	15	25 ( <b>23h</b> ), 69 ( <b>23i</b> )
11	3-Jódnitrobenzol	4	81 ( <b>23h</b> ), 10 ( <b>23i</b> ), 9 (2)
12	Brómbenzol	24	71 ( <b>23a</b> )
13	4-Brómanizol	24	100 ( <b>23c</b> , 95 <sup>d</sup> )
14	4-Brómanizol	24	4 <sup>c</sup> ( <b>23c</b> )
15	2-Brómanizol	24	100 ( <b>23j</b> )
16	4-Brómetilbenzol	24	90 ( <b>23k</b> )
17	4-Brómacetofenon	24	<b>23l</b>
18	2-Brómbenzaldehyd	24	0 <sup>f</sup>
19	4-Brómbenzaldehyd	24	0 <sup>f</sup>
20	4-Brómbenzonitril	24	36 ( <b>23m</b> )
21	Klórbenzol	36	0 ( <b>23a</b> )

Körülmények: 3 mmol **1**, 0,3 g Cu<sup>0</sup>/4A, 6 mmol Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 3 ml pirrol, 135°C.

<sup>a</sup>Az elegy GC-MS analízise alapján.

<sup>b</sup>Izolált termelés

<sup>c</sup>Cu<sup>2+</sup>/4A katalizátorral

<sup>d</sup>Izolált termelés átkristályosítás után.

<sup>e</sup>115°C hőmérsékleten.

<sup>f</sup>Azonosítatlan vegyületek keveréke, a kívánt termék nem keletkezett.

A legtöbb vizsgált jód- és brómvegyülettel jó termeléssel végrehajtható a reakció. Aril-jodidok esetén a Cu<sup>2+</sup>/4A is hatásos katalizátornak bizonyult, bromidok azonban már csak Cu<sup>0</sup>/4A jelenlétében reagáltak. A klórbenzol reakciójában a hosszabb reakcióidő ellenére is a kiindulási anyagot kaptuk vissza. Érdekes jelenségként nitrovegyületekből kiindulva a termék a megfelelő nitro- és amino-fenilpirrolok keveréke lett – valószínűleg transzferhidrogénezéssel játszódik le, ahol a pirrol hidrogénforrásként szolgál, de ezt nem tudtuk kísérletesen bizonyítani.



A katalizátorok visszaforgathatóságát is teszteltük. A Cu<sup>0</sup>/4A legalább négyszer, jelentős aktivitáscsökkenés nélkül felhasználható, a Cu<sup>2+</sup>/4A katalitikus hatása azonban második és harmadik felhasználásra jelentősen csökken (utóbbi esetben a közel 100%-os termelés nagyjából 30%-ra).

Más *N*-heterociklusok arilezését is sikeresen megvalósítottuk jódbenzollal, az oldószer dimetilformamid volt. Mind a Cu<sup>2+</sup>/4A, mind a Cu<sup>0</sup>/4A jó katalizátornak bizonyult.

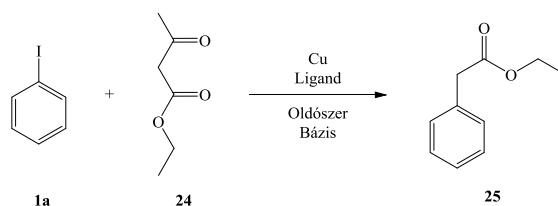
Sor	Katalizátor	Reagens	Termelés <sup>a</sup>
1	Cu <sup>0</sup> /4A	Imidazol	100
2	Cu <sup>2+</sup> /4A	Imidazol	100
3	Cu <sup>0</sup> /4A	Pirazol	100
4	Cu <sup>2+</sup> /4A	Pirazol	100
5	Cu <sup>0</sup> /4A	Indol	90
6	Cu <sup>2+</sup> /4A	Indol	96

Körülmények: 6 mmol heterociklus, 3 mmol jódbenzol, 0,3 g katalizátor, 6 mmol Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 5 mL DMF, 150°C, 24 h

<sup>a</sup>Az elegy GC-MS analízise alapján.

#### 4.4. CH-savas vegyületek heterogén katalitikus arilezése [P4]

Munkám folytatásaként a Cu<sup>2+</sup>/4A katalizátor alkalmazhatóságát vizsgáltam aromás halogenidek és CH-savas vegyületek, etil-acetoacetát (acetecetészter), acetilaceton és malonészterek között lejátszódó reakcióban. Először a reakciókörülmények optimálásával foglalkoztam, jódbenzol és acetecetészter kapcsolását választva modellreakciónak.



A legjobb eredményt, teljes konverziót dioxánban, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bázissal, 100°C-on, 24 h alatt értem el, a termék a **25** fenilecetsav-etilészter volt. Órákenti mintavétellel vizsgáltam a reakció menetét és megállapítottam, hogy 12 óra után a konverzió már nem változik jelentősen. Kísérleteztünk más CH savas vegyületekkel is (dietyl-malonát, acetilaceton, melldrumsav), de reakciót a jódbenzollal nem tapasztaltunk.

Más aril-jodidok reakcióját is vizsgáltuk az optimált körülmények között.

Sor	Reagens	Termelés <sup>a</sup>
1	2-Jódfenol	- <sup>b</sup>
2	3-Jódnitrobenzol	90
3	4-Jódnitrobenzol	90
4	3-Jódtoluol	75
5	4-Jódtoluol	75
6	4-Jódanizol	33
7	4-Jódtoluol	84

Reakciókörülmények: 5 mmol Reagens, 7,5 mmol acetecetészter, 0,5 g Cu<sup>2+</sup>/4A, 12,5 mmol Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 10 ml dioxán, 100°C, 12 h.

<sup>a</sup>GC-MS vizsgálat alapján.

<sup>b</sup>Nem izolálható termék.

Az aril-jodidokkal végzett kísérletek után megvizsgáltuk aril-bromidok reaktivitását is az optimált körülmények között, de egyik esetben sem történt reakció, a bromidok valószínűleg nem elég aktívak a heterogén katalitikus reakció lejátszódásához.

## 5. Tézisek

Munkám eredményeit az alábbi tézispontokban foglalom össze:

1. Megállapítottam, hogy a palládium(0) vegyes oxid ( $\text{Pd}^0/\text{MgLaO}$ ) és 4A molekulaszita ( $\text{Pd}^0/4\text{A}$ ) hordozón sikeresen alkalmazható katalizátorként nitrovegyületek transzferhidrogénezés típusú redukciójában. A reakciókörülmények változtatásával (katalizátor minősége, bázisfelesleg, reakcióidő) sikeresen előállítottam szelektíven a redukció különböző intermedierjeit – az azoxibenzolt, azobenzolt és az anilint. Butanolt és benzil-alkoholt használva oldószerként a keletkező, azonosított vegyületek bizonyították, hogy a folyamat transzferhidrogénezés típusú, ahol a hidrogénforrás a megfelelő alkohol. [P1]

2. Megállapítottam, hogy 4-nitroacetofenon  $\text{Pd}^0/\text{MgLaO}$  katalizált reakciójában etanolban a nitrocsoport redukciója mellett az acetilcsoport lánchosszabbítása is megtörténik. Javasoltam egy reakcióutat, mely szerint az etanoltól (a transzferhidrogénezés során) keletkező acetaldehid épül be a molekulába, majd vízvesztéssel alakul ki az izolált vegyület. A lánchosszabbítás más primer alkoholokkal is végrehajtottam, szekunder vagy terciér alkoholok esetén azonban csak a nitrocsoport redukciója játszódott le. Megállapítottam, hogy más acetofenon- és nitroacetofenon-származékok esetén is történik lánchosszabbítás, de a megfelelő vegyület minden esetben minor termék volt. [P2]

3. Sikeresen valósítottam meg pirrol N-arilezését  $\text{Cu}^0/4\text{A}$  vagy  $\text{Cu}^{2+}/4\text{A}$  katalizátor jelenlétében különböző aril-halogenidekkel, oldószerként magát a pirrolt használva. Jódvegyületek esetén már 4 óra alatt teljes konverziót sikerült elérni. A  $\text{Cu}^0/4\text{A}$  a brómszármazékok kapcsolását is katalizálta. Nitrocsoportot tartalmazó halogénvegyületek esetén az alkalmazott körülmények között a megfelelő aminovegyület is keletkezett, és a reakcióidő növelése után ez a vegyület vált főtermékké. A  $\text{Cu}^0/4\text{A}$  legalább négyszer újrafelhasználható volt jelentős aktivitáscsökkenés nélkül. Sikeresen elvégeztem más nitrogéntartalmú heterociklusok (imidazol, pirazol, indol) N-arilezését is kiváló konverzióval. [P3]

4. Megvalósítottam különböző aril-jodidok heterogén katalitikus reakcióját acetacetészterrel  $\text{Cu}^{2+}/4\text{A}$  jelenlétében. Több esetben kiváló konverziót értem el, megfigyeltem, hogy az aromás gyűrű szubsztituensének minősége egyértelmű hatással van az elért konverzióra. [P4]

## 6. Alkalmazási lehetőségek

Szerves kémiai szintézisekben számos előnyt hordoz a homogén katalizátorok kiváltása heterogén katalizátorokkal. Az elért eredmények alapján az általunk előállított katalizátorok és a bemutatott reakciók értékes segítséget nyújthatnak elsősorban a laboratóriumi munkában, de egyes folyamatok esetén akár az ipari megvalósítás is felmerülhet. A bemutatott érdekes reakciók segíthetnek a kémiai tér tágításában. Az alkalmazott katalizátorok előállítása egyszerű folyamatban történik, a katalizátorhordozó olcsó, kereskedelmi forgalomban hozzáférhető, vagy olcsó alapanyagokból, egyszerű módszerrel előállítható. Az előállított katalizátorok közvetlenül, vagy egy egyszerű előkezelést követően, esetenként jó eredménnyel újrafelhasználhatóak.

---

## 7. Publikációk

*Az értekezés alapját képező értekezések*

[P1] Németh, J.; Kiss, Á.; Hell, Z. *Palladium-catalyzed transfer hydrogenation of nitrobenzenes; examination of the effect of the supports on the selectivity* Reaction Kinetics, Mechanism and Catalysis **2013**, *111*, 115-121. (IF: 0,983, (2013); NJ: 100; független hivatkozás: 3)

[P2] Németh, J.; Kiss, Á.; Hell, Z. *Palladium-catalysed transfer hydrogenation of aromatic nitro compounds – an unusual chain elongation* Tetrahedron Letters **2013**, *54*, 6094-6096. (IF: 2,391 (2013); NJ: 100%; független hivatkozás: 3)

[P3] Németh, J.; Debreczeni, N.; Gresits, I.; Bálint, M.; Hell, Z. *An efficient heterogeneous catalytic method for the N-arylation of pyrrole and other heterocycles* Catalysis Letters, **2015**, *145*, 1113-1119. (IF: 2,307 (2014); NJ: 60%; független hivatkozás: 7)

[P4] Zsolczai, D.; Németh, J.; Hell, Z. *Selective synthesis of arylacetic acid esters from ethyl acetoacetate and aryl halides in the presence of copper(II) on 4Å molecular sieve* Tetrahedron Letters, **2015**, *56*, 6389-6392. (IF: 2,379 (2014); NJ: 60%; független hivatkozás: 3)

*További közlemények*

[P5] Takács, A.; Fodor, A.; Németh, J.; Hell, Z. *Zeolite Catalysed Method for the Preparation of 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-ones* Synthetic Communications, **2014**, *44*, 2269-2275. (IF: 0,984 (2013); NJ: 20%; független hivatkozás: 1)

[P6] Fodor, A., Németh, J.; Hell, Z. *Application of a clinoptylolite-type zeolite in the synthesis of different heterocycles* Current Green Chemistry, **2014**, *1*, 249-256. (IF: -; NJ: 50%)

[P7] Kiss, Á.; Németh, J.; Fodor, A.; Hell, Z. *Supported metal catalysts in organic syntheses* Periodica Polytechnica, **2015**, *59*, 72-81. ((IF: 0,296 (2014); NJ: 50%; független hivatkozás: 1)

*Egyéb közlemények (előadások, poszterek)*

[P8] Németh, J.; Molnár, L.; Kiss, Á.; Hell, Z. *Hordozós fémkatalizátorok alkalmazása szerves kémiai reakciókban* Oláh György Doktori Iskola X. Konferenciája **2013**, Budapest – előadás

[P9] Németh, J.; Kiss, Á.; Hell, Z. *Investigation of Different Organic Reactions Catalysed by Metals on Heterogeneous Supports* 4th EuCheMS Chemistry Congress **2012**, Prága – poszter

[P10] Németh, J.; Kiss, Á.; Hell, Z. *Investigation of Heterogeneous Palladium-Catalysed Reactions* YoungChem2011 International Congress of Young Chemists **2011**, Krakkó – poszter

[P11] Németh, J.; Kiss, Á.; Hell, Z. *Heterogén palládiumkatalizált reakciók vizsgálata* Oláh György Doktori Iskola IX. Konferenciája **2012**, Budapest – poszter

[P12] Németh, J., Kiss, Á.; Hell, Z. *Hordozós fémkatalizátorok alkalmazása szerves kémiai reakciókban* MKE Vegyészkonferencia **2013**, Hajdúszoboszló – poszter

---