

## Vélemény

### Nagy Enikő: „Heterogén katalizátorok alkalmazása palládiumkatalizált kapcsolási és karbonilezési reakciókban”

c. PhD-értekezéséről

A Pannon Egyetemen hosszabb ideje folynak nemzetközileg is elismert kutatások a címben említett reakciótípusokban Prof. Skodáné Földes Rita vezetésével. E folyamatokhoz gyakran a környezeti szempontból előnyös ionfolyadékokat használják oldószerül. Nagy Enikő ionfolyadékokkal módosított szilárd felületen (SILP) alakított ki olyan Pd-katalizátorokat, melyeket több ciklusban is használt a) farmakológiai fontosságú vegyületsoportok (imidazopiridin és benzofurán vázas molekulák) aminokarbonilezésében; b) a benzofuránok (Suzuki-, illetve Sonogashira kapcsolási folyamatok révén történő) átalakításaiban; c) ferrocenilcsoportot és benzofurán vázat egyaránt tartalmazó hibrid molekulák előállításában. A témaválasztás indokoltsága nem kétséges, hiszen a vizsgált területek nemcsak tudományos szempontból érdekesek, de gyakorlati alkalmazással is kecsegtetnek.

Az értekezés (a „Tartalmi összefoglaló” és a „Tézispontok” idegen nyelvű változataival, valamint a jelölt posztereinek, közleményeinek listájával együtt) 137 oldalas, hagyományos felépítésű. A világosan megfogalmazott célkitűzéseket az „Irodalmi áttekintés” követi, amely tömören és elégséges mértékben mutatja be a heterogén Pd-katalizátorokat és az azok által elősegített reakciók irodalmi előzményeit, valamint a kialakításra váró (imidazopiridin és benzofurán vázas, valamint hibrid) molekulák jelentőségét, legfontosabb jellemzőit.

Az eredményeket és azok értékelését kb. 40 oldalon tárgyalja, és hasonló terjedelmű a „Kísérleti rész” is. Az utóbbiban nemcsak a katalizátorok előállítását, a katalizált reakciók kivitelezését, az előállított vegyületek hozamát írja le, de szerepelnek a termékek  $^1\text{H}$ - és  $^{13}\text{C}$ -NMR, IR, MS, valamint op. adatai is példás rendezettségben. A jelölt sokrétű, nagy volumenű kísérleti munkát végzett, és a katalizátorok, valamint a termékek jellemzésére alkalmazott eljárások megbízhatóak, korszerűek. Az Irodalomjegyzékben felsorolt kb. 200 referencia között számos olyan van, amely az utóbbi években jelent meg. Ez egyrészt jelzi, hogy a jelölt egy dinamikus fejlődő területen dolgozik, másrészt utal arra is, hogy követi, és használja a legfrissebb irodalmat is.

Az elért eredmények felsorolásától eltekintek, mert ezeket a szerző kiválóan összefoglalta a „Tézispontokban”. Ezeket új tudományos eredményeknek ismerem el, mely megállapításhoz biztosságot ad, hogy az újdonságot a nemzetközi közvélemény is igazolta már. Nagy Enikőnek négy cikke (összesített IF: 11,23) jelent meg e témában, melyek közül kettőnek Ő az első szerzője, valamint ez várható az előkészületben levő publikációra vonatkozóan is.

Az előzetes disszertációról írt bírálatomban sok reakcióval kapcsolatban tettem fel kérdéseket, ill. fogalmaztam meg megjegyzéseket. Ezekre az elővédésen kielégítő válaszokat kaptam, és a jelölt bevezette a szükséges változtatásokat a végleges dolgozatba is. Ez alkalommal csak néhány, többnyire érdeklődő kérdésre várok feleletet.

- 1) A jelölt a heterogénizált katalizátorok előállítását és használatát tűzte ki céljául annak ellenére, hogy ezeknek az aktivitása gyakran lényegesen kisebb, mint a homogén változatoké. E hátrányt kompenzáló tulajdonságok megismertetése elengedhetetlen, ha

a szerző meg akarja győzni az olvasót az immobilizálás fontosságáról. Az előnyök és hátrányok összevetésekor előfordulhat, hogy a homogén forma a győztes, de egy immobilizálást pártoló dolgozatban várnék néhány érvet a rögzített katalizátor „védelmében” is. Ezt hiányoltam pl. a 2.3.4. fejezetben, amelyben a benzofurán-triazol hibridek (**83a** és **83b**) előállításához alkalmazott **69j** vegyület preparálásához (a kedvezőbb reakcióidő és szelektivitás miatt) homogén katalizátort alkalmazott. Mi szolt volna a heterogenizált Pd-katalizátor mellett? Vizsgálta-e pl. a homogén és a heterogenizált katalizátorral előállított **69j** vegyület Pd-tartalmát? A kétféle úton kapott **69j** átalakításával nyert **83a** és **83b** végtermékekre vonatkozóan van-e különbség a Pd-tartalomban? Ez ui. a lehetséges biológiai alkalmazásuk szempontjából nem közömbös. A termékek Pd-tartalmára vonatkozóan egyébként viszonylag kevés rendszerben találtam adatot annak ellenére, hogy egy-egy folyamatban jelentős a leoldódás. A rézkatalizált cikloaddíciós reakciókban nyert termékek Cu-tartalma sem szerepel, pedig a homogén katalitikus folyamatokban az oldott Cu-só termékbe való beépülésének van esélye. Általános volt-e a termékek fémion tartalmának követése?

- 2) A **CAT-7** jelzésű katalizátorban a Cu-ionok olyan karbénokhoz koordinálódnak, melyek szilikagélhez rögzített polimerláncok imidazóliumionjaiból (**88**) képződnek. A kovalensen kötött ionfolyadékok (**12**) preparálása egyszerűbbnek tűnik. Ezek nem alkalmasak Cu- vagy akár Pd-karbén tartalmú katalizátorok kialakítására?

Karbént tartalmazó fémkomplexek katalitikus hatásait világszerte nagyon sokan kutatják, és számos vegyület hatékony előállítását valósították meg segítségükkel. A reakciók nagyobbik része homogénkatalitikus, de kiterjedt az irodalma a különféle módon heterogenizált fém-karbénokkal végzett vizsgálatoknak is. Ebből a szempontból érdekesek lehetnek azok a katalizátorok is, amelyeket különböző fémionok és pl. a **88** jelzésű karbén-prekursor reakciójában állítanak elő. Vannak-e efféle tervek?

Az értekezés formai oldala nagyon jó benyomást tett rám. A könnyen áttekinthető dolgozatban a táblázatok igényesen szerkesztettek, az ábrák szépek. Bár a 2.41. ábra félrevezető, mert a nyíl felett látható **CAT-6** katalizátor jelenlétében a feltüntetett reakció nem játszódik le (ld. 2.12 táblázat). A fogalmazás gördülékeny, jó stílusú, a nyelvezet magyaros és szakszerű. A betűhibák száma elenyésző, de pl. a 124. oldalon disszertáció szerepel.

A felmerült észrevételek nem változtatják meg azt a véleményemet, hogy a jelölt nagy mennyiségű, gondosan elvégzett kísérleti munkát foglalt össze, és azokból mértéktartó következtetéseket vont le. Bizonyította az alapos felkészültségét, valamint az önálló munkára való alkalmasságát.

**Mindezek alapján az értekezést elfogadásra javaslom, és sikeres védelem esetén a PhD fokozat megítélését meggyőződéssel támogatom.**

Debrecen, 2024. október 11.

/Dr. Kathó Ágnes/  
ny. tudományos főmunkatárs