



Pannon Egyetem

Mérnöki Kar

Természettudományi Központ

Válasz Dr. Kathó Ágnes bírálataira

Köszönettel tartozom Dr. Kathó Ágnesnek, hogy elvállalta doktori dolgozatom bírálatát. Nagyon hálás vagyok, hogy az értekezésem részletekbe menően átolvasta, illetve szeretném megköszönni a Bíráló gondolatébresztő kérdéseit és dicsérő szavait is.

A bírálatban szereplő megjegyzésekre és kérdésekre válaszaim a következők:

1) A jelölt a heterogenizált 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 szólt 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?

Munkám során törekedtem arra, hogy a heterogén katalizátorok két jelentős előnyét, a minimális lemosódást és a visszaforgathatóságot bemutassam. A fém leoldódásának akadályozására tett kísérletek azt eredményezik, hogy már a termékelegy kis mennyiségű palládiumot tartalmaz, így – ideális esetben akár kromatográfiás tisztítás nélkül – biztosítható a végtermék minimális fémszennyezése is. Ezzel ellentétben a termékelegy fémtartalma a

Pannon Egyetem • University of Pannonia

Mérnöki Kar – Természettudományi Központ

8200 Veszprém, Egyetem utca 10.



Pannon Egyetem

Mérnöki Kar

Természettudományi Központ

homogén reakciók esetén csaknem minden esetben magas, hiszen a katalizátor elkülönítése kromatográfiás módszer alkalmazása nélkül igen nehézkes. A témához kapcsolódó publikációk szintén többnyire a lemosódás kérdéskörével foglalkoznak, így én is ezen mérésekkel kívántam kiemelni a heterogén katalizátorok előnyét. Emellett a visszaforgatás lehetősége szintén kompenzálhatja a gyengébb aktivitásból fakadó hátrányt.

Az oszlopkromatográfiával tisztított termékek fémion tartalmának követése nem volt általános, hiszen a kutatócsoport korábbi eredményei alapján a kromatográfia során a homogén katalizátor maradványaitól is nagyrészt meg lehet szabadulni, azaz ezen vizsgálatok inkább a tisztítás sikerességéről, mint a heterogén katalizátor előnyeiről adnak információt. Ennek ellenére néhány hibrid molekula esetében vizsgáltam a tisztított termék fémtartalmát: a **75** és a **77** vegyületek esetén a palládium mennyisége rendre 14, illetve 42 ppm-nek adódott. A réztartalmak meghatározásával kapcsolatos méréseket sem a termékelegyek, sem a kromatografált végtermékek esetében nem végeztem.

A **CAT-6** katalizátor előnyeinek még szemléletesebb kiemeléséhez érdemes lett volna a **69j** vegyület előállításánál a termékelegyek fémtartalmát mérni, mely feltételezhetően alacsonyabb lett volna a heterogén katalizátor alkalmazása során, mint homogén körülmények között. Valószínűnek tartom, hogy a **83a** és **83b** vegyületeket tartalmazó elegyek palládiumtartalma magas volt, hiszen a homogén Sonogashira-reakcióban nyert terméket tisztítás nélkül vittem tovább a következő lépésbe. Ezen hátrány például a heterogén katalizátor alkalmazásával kiküszöbölhető. Szintén érdekes lehetett volna, ha a **69j** vegyület szintézisének is kísérletet teszek a katalizátor visszaforgatására, ahogy ezt a korábban vizsgált modellreakciónál tettem.

Mindemellett belátom azt is, hogy az általam fejlesztett katalizátornak vannak határai, azaz lehetséges, hogy egyes származékok (mint például a **69j**) esetén nem tudja felvenni a versenyt homogén társaival. Mindazonáltal az egyéb származékok esetén tapasztalt kiemelkedő aktivitás, szelektivitás és alacsony lemosódás, valamint a visszaforgatási kísérletekben nyert kiváló eredmények mégis bizonyítják, hogy van létjogosultsága a heterogenizálásnak.

Pannon Egyetem • University of Pannonia

Mérnöki Kar – Természettudományi Központ

8200 Veszprém, Egyetem utca 10.



Pannon Egyetem

Mérnöki Kar

Természettudományi Központ

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-prekurzor reakciójában állítanak elő. Vannak-e efféle tervek?

Tapasztalataink szerint a fém-karbénok kimutatása heterogén katalizátorok esetében nagy kihívást jelent. A kutatócsoportban korábban vizsgáltak már kovalensen kötött ionfolyadékokat tartalmazó katalizátorokat, ahol törekedtek a karbénképzésre, azonban a Pd-NHC keletkezését nem tudták igazolni. (Papp, M., Szabó, P., Srankó, D., Sáfrán, G., Kollár, L., & Skoda-Földes, R. *RSC Advances*, 2017, 7(70), 44587–44597. doi:10.1039/c7ra04680d) Kifejezetten a 12 jelű hordozóval kapcsolatban nem végeztem erre vonatkozó vizsgálatokat. Ez nem jelenti azt, hogy ezek nem alkalmasak erre a célra, de kiterjedtebb vizsgálatokra lenne szükség. (Alapvetően a 87 és 12 jelzésű hordozók elkészítése hasonló nehézségű.)

Köszönöm a felvetést, érdekes lenne vizsgálni, hogy milyen hatással van a sikeres karbénképzés a katalizátor stabilitására. Feltételezhető, hogy az erősebb kapcsolat kialakításával tovább csökkenthetnénk a fémvesztést.

Köszönöm Dr. Kathó Ágnes Professzor Asszonynak a bírálói munkáját, továbbá hogy észrevételeivel, tanácsaival hozzájárult munkám színvonalának emeléséhez.

Veszprém, 2024. november 15.

Nagy Enikő

Nagy Enikő

doktorjelölt

Pannon Egyetem • University of Pannonia

Mérnöki Kar – Természettudományi Központ

8200 Veszprém, Egyetem utca 10.