

Bizmutit alapú kooperatív katalizátorok – Hatékony heterogén rendszerek a heterociklizáció szolgálatában

A PhD értekezés tézisei
Kocsis Marianna



Témavezetők: Dr. Pálinkó István[†], egyetemi tanár
Dr. Sipos Pál Miklós, egyetemi tanár

Konzulensek: Dr. Varga Gábor
Dr. Ötvös Sándor Balázs

Kémia Doktori Iskola
Természettudományi és Informatikai Kar
Szegedi Tudományegyetem

Szeged
2023

1. Bevezetés és célkitűzés

A Scifinder adatbázison (<https://scifinder.cas.org>) 2023. január 2-án végzett általános keresés alapján az elmúlt 10 évben a katalízis területen megjelent körülbelül 260 000 új publikáció egynegyede heterociklusos vegyületek előállításával és/vagy átalakításával foglalkozott.¹ Legtöbbjük valamilyen katalitikus rendszert ír le (átmenetifém katalízis, Lewis-sav katalízis, organokatalízis, biokatalízis, fázistranszfer katalízis, elektrokatalízis), mivel az általuk biztosított alternatív reakcióút vagy mechanizmus sokkal gazdaságosabb és versenyképesebb, mint a sztöchiometrikus eljárások.

Annak ellenére, hogy a szintetikus szerves kémia területén a homogén nemesfém-katalízis dominál, a nem nemesfém-centrumot tartalmazó heterogenizált katalizátoroknak is számos előnyük lehet. Nemcsak az újrahaznosíthatóság és a robusztusság előnyeit biztosíthatják, ami önmagában is gazdaságos és környezetbarát alternatívát jelenthet a katalizátorválasztásban, de akár sokkal hatékonyabb jelöltek is lehetnek egyfémes társaikhoz képest (fokozott szelektivitás és/vagy hozam, enyhébb reakciókörülmények, zöldebb oldószer), feltéve, hogy a különböző fémcentrumok képesek az egymással való „együtműködésre”.

Ezt a lehetőséget megcélözva elsődleges hipotézisünk az volt, hogy a Lewis savas bizmutit ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) vázszerkezet réz-, kobalt-, mangán- vagy nikkelkationokkal vagy oxidokkal történő módosításával hatékony multifunkciós katalizátorok állíthatók elő, amelyek heterogén módon képesek többlépéses ciklizációs reakciókat elősegíteni. Ezen túlmenően azt is feltételeztük, hogy hatékonyságukat még tovább lehet növelni, ha meghatározzuk azokat a szerkezeti tényezőket, amelyek a döntően befolyásolhatják a katalitikus viselkedést. Így a módosított szerkezeteket alaposan tanulmányoztuk mind szerkezetileg (XRD, Raman, XPS stb.), mind katalitikusan, számos katalitikus ciklizációs reakcióban tesztelve őket.

2. Kísérleti rész

A módosított bizmutitok szintézise

Az átmenetifém ionokkal módosított bizmutit szerkezeteket a módosított együttes lecsapás módszerével állítottuk elő, és a termékeket minden esetben az $\text{MBi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ képlettel jelöltünk, függetlenül a fémek komponensek oxidációs állapotaitól. A szintézis során megfelelő koncentrációjú (3,75 mmol) bizmut- és átmenetifém nitrát oldatokhoz közvetlenül megfelelő koncentrációjú (0,6 M) ammónia és nátrium-karbonát oldatokat adagoltunk. Ezt követően, a $\text{CuBi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ esetében 80 °C-on, a Co-, Mn-, $\text{NiBi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ esetén 100 °C-on 24 órás folyamatos keverés következett, majd a kapott, színes, szilárd termékeket szűrtük, mostuk és szárítottuk. A réz-bizmutit kivételével a finoman porított szilárd anyagokat további hőkezelésnek vetettük alá, hogy eltávolítsuk a (nem szerkezetalkotó) felületi vizet a katalitikus felhasználás előtt.

Az átmenetifém ionokat nem tartalmazó bizmutitokat ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) azonos körülmények között állítottuk elő 80 és 100 °C-on, de átmenetifémsó oldatok felhasználása nélkül.

A referencia vegyületként alkalmazott bizmutit hordozós átmenetifém-oxid kompozitokat a nedves impregnálás módszerével szintetizáltuk, amely során 1 ekvivalens (3,75 mmol) frissen előállított $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -ból és 2 ekvivalens $\text{CuO}/\text{MnO}_2/$ in situ kicsapott $\text{Co}(\text{OH})_2/$ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -ből etanolos szuszpenziót készítettünk, majd 2 órás ultrahangos kezelést követően,

¹ A Scifinder (<https://scifinder.cas.org>) általános keresése 2023. január 2-án 265839 "katalizissal" kapcsolatos angol nyelvű folyóiratot talált 2012 és 2023 januárja közötti időszakban, amelyek közül 71525 heterociklusok előállítására és/vagy átalakítására irányult.

elpárolgattuk az oldószert. Az impregnált referenciák esetében az $M\text{-Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ jelölést alkalmaztuk.

Szerkezetvizsgálati módszerek

A frissen előállított bizmutitok röntgen diffraktogramjait egy Rigaku XRD MiniFlex II műszerrel rögzítettük $\text{CuK}\alpha$ sugárzás ($\lambda = 0,15418$ nm) és 40 kV gyorsító feszültség alkalmazásával 30 mA-en. A rétegek közti távolságot (a rétegek közti teret és az egyik réteg vastagságát magában foglaló jellemző) a Bragg-törvény, a primer részecskeméretet pedig a Scherrer-egyenlet alapján számítottuk ki.

A kompozitok termikus viselkedését egy Setaram Labsys derivatográf segítségével vizsgáltuk, amelyet állandó gázáramlási sebesség mellett, 1 °C/perc fűtési sebességgel alkalmaztunk. A mintákat (30-35 mg) nagy tisztaságú $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ téglékbe helyeztük. A körülbelül 100mg szilárd anyagból felszabadult gázok vizsgálatához egy Pfeiffer QMS 200 tömegspektrométert használtunk oxigénáramban (40 ml/perc), 5 °C/perc fűtési sebességgel.

A közép infravörös tartományba eső (FT-IR) színeképeket egy Bio-Rad Digilab Division FTS-65A/896 műszeren rögzítettük, 4 cm^{-1} felbontással. A spektrumokat a $4000\text{-}600$ cm^{-1} tartományban rögzítettük, spektrumonként 256 interferogramot átlagolva. A méréseket egy Harrick gyártmányú, egyszeres visszaverődésű csillapított teljes visszaverődésű (ATR) feltét segítségével valósítottuk meg.

A szeretlen szerkezeti elemek tanulmányozásához egy Raman Senterra II (Bruker) mikroszkóppal Raman színeképeket is rögzítettünk, 20 spektrumot átlagolva. A mérések során alkalmazott paraméterek a következők voltak: 765 nm-es gerjesztési hullámhossz, 12,5 mW lézerteljesítmény, 20 s expozíciós idő.

A NIR és UV-Vis spektrumokat egy SHIMADZU UV-3600i Plus UV-Vis-NIR spektrofotométeren vettük fel, amely foton sokszorozó csövekkel, InGaAs és PbS detektorokkal volt felszerelve. A színeképeket az $50.000\text{-}6000$ cm^{-1} hullámszám tartományban, reflexiós módban, 4 cm^{-1} felbontással rögzítettük.

A fotoelektron spektroszkópiás méréseket egy PHOIBOS 150 MCD 9 félgömb analízátorral felszerelt SPECS műszerrel végeztük el. A mérések kivitelezéséhez nagyvákuum alkalmazására ($10^{-9}\text{-}10^{-10}$ mbar) volt szükség. A spektrumfelvételt FAT módban (Fixed Analyser Transmission, azaz állandó analízátor átviteli mód) hajtottuk végre, ahol az analízátor középvonalán áthaladó elektronra jellemző energiát (pass energy) az áttekintő spektrumoknál 40 eV-ra, míg a nagyfelbontású spektrumoknál 20 eV-ra állítottuk. A minta ionizációjára $\text{Al K}\alpha$ röntgenforrást alkalmaztunk, amelyet 14 kV-on és 150 W teljesítménnyel üzemeltettünk. Belső referenciaként a felületen található szénzennyezést használtuk (284.8 eV kötési energia). A spektrumok kiértékelése a CasaXPS szoftvercsomaggal történt.

A minták morfológiájának elemzéséhez nagy felbontású transzmissziós elektronmikroszkópiás képeket rögzítettünk mind egy Philips CM20-as műszerrel, amely 200 kV-os gyorsítófeszültségen működött, mind pedig a Themis cég C_s -korrigált transzmissziós elektronmikroszkópját használva. Az EDS elemterképek, 200 kV-os gyorsítófeszültség mellett, a Themis gyártmányú műszeren kerültek rögzítésre, amely Super-X detektorral volt felszerelve. A SAED mintázatokat ProcessDiffraction szoftverrel értékeltük ki.

A minták porozitását- és (BET) felületük nagyságát egy NOVA3000 (Quantachrome, USA) gázadszorpciós rendszeren határoztuk meg, adszorbátumként nitrogéngázt használva. A porozitási adatokat a Barrett-Joyner-Halenda módszerrel számítottuk ki a 0,05–0,35 relatív nyomástartományban. Az adszorpciós mérések előtt minden egyes minta előkezelésen esett át (vákuumban 16 órán át 25 °C-on gázmentesítettük). A fajlagos felületek mérése BET módszerrel történt, a N_2 adszorpcióját vizsgálva, -196 °C-on. A mérést megelőzően, az adszorbensek eltávolítására a minták felületéről, a mintákat N_2 -vel öblítettük 100 °C-on 5 órán keresztül.

Az ICP-MS méréseket Agilent 7700× készüléken végeztük. A minta-előkészítés során az analitikai pontossággal bemért mintákból néhány milligrammot 1,0 ml tömény salétromsavban oldottunk fel, majd desztillált vízzel 50 ml-re hígítottuk, majd a mérések előtt szűrtük. A kvantitatív elemzésekhez többelemes standardot (SigmaAldrich) használtunk.

A minták bázikusságát CO₂-hőmérséklet programozott deszorpciós (TPD) technikával jellemeztük, amelyet TCD detektorral felszerelt Hewlett-Packard 5890 GC rendszerrel vizsgáltunk. A mérések előtt egy kvarccsövet megtöltöttünk a minta egy részével (100 mg), majd He-áramban (50 ml/perc) szobahőmérsékleten 10 percig átöblítettük őket, hogy eltávolítsuk az esetleges felületi szennyeződéseket. A hőmérsékletet ezután 650 K-re emeltük 10 K/perc sebességgel, majd 1 órán át ezen a hőmérsékleten tartottuk a víz és egyéb szennyeződések eltávolítása érdekében. A hőmérsékletet ezután újra 373 K-re csökkentettük. Végül a gázt CO₂-dal kevert He-ra cseréltük (30 ml/perc CO₂, 50 ml/perc He) és 1 órán át keringtettük a mintán. Az adszorbeált gázt ezután a hőmérséklet szisztematikus emelésével eltávolítottuk a mintáról.

A minták felületi savasságát NH₃-TPD mérésekkel jellemeztük. A mintákat a fentiek szerint előkezeltük a szennyeződések és a víz eltávolítására, majd ammónia gázt adszorbeáltattunk a mintákon 30 percig. Végül a mintát szobahőmérsékletről 823 K-re melegítettük 10 K/perc sebességgel, és a deszorbeált gázokat TC detektorral elemeztük.

A fenotiazinok szintézise során a gázkromatográfiás méréseket egy Thermo Scientific ISQ QD Single Quadropol tömegspektrométerrel felszerelt Thermo Scientific Trace 1310 gázkromatográfjal hajtottuk végre. A mérések során egy Thermo Scientific TG-SQC oszlopot (15µm×0,25 mm ID × 0,25 mm) alkalmaztunk. Az alkalmazott mérési paraméterek a következők voltak: kemence hőmérséklet: 50-300 °C, felfűtési sebesség: 15 °C min⁻¹; befecskendezési hőmérséklet: 240 °C; ionforrás hőmérséklete: 200 °C; elektropray ionizáció: 70 eV; vivőgáz: He 1,5 ml min⁻¹; injektálási térfogat: 2 µL; megoszlási arány: 1-33,3; és tömegtartomány: 25–500 m/z. A kiindulási anyagokat, a termékeket és a melléktermékeket referenciaminták segítségével azonosítottuk.

A további katalitikus vizsgálatok során az NMR spektroszkópiás méréseket egy 500 MHz-es Bruker DRX500 műszeren végeztük el. A mintákat 0,7 ml DMSO-d₆-ban vagy kloroform-d-ben oldottuk fel és szobahőmérsékleten vettük fel az ¹H- és ¹³C-spektrumokat. A spektrumokat a MestReNova-14.1.0-24037 szoftverrel értékeltük ki, belső sztenderdként a DMSO-d₆ (¹H: 2,50 ppm, ¹³C: 39,52 ppm) vagy a kloroform-d (¹H: 7,26 ppm, ¹³C: 77,16 ppm) rezonanciáját felhasználva.

Katalitikus tesztreakciók

A fenotiazin szintézis során a megfelelő 2-jód-anilint vagy származékát (0,5 mmol, 1,0 ekvivalens (ekv.)) és 2-bróm-benzoltiolit (0,55 mmol, 1,1 ekv.) reagáltattunk 2 ml DMSO és desztillált víz 1:2 arányú elegyében, bázisként kálium karbonátot (K₂CO₃; 2,5 ekv.) valamint katalizátorként a réztartalmú bizmutot (19 mg, ami 5 mol%-os fémion aránynak felel meg) alkalmazva. A reakciók egy N₂ gázzal öblített Schlenk-rendszerben, 90 °C-on kerültek kivitelezésre. Az összeállított rendszert 15 órán keresztül kevertettük. Ezután a reakcióelegyet szobahőmérsékletre hűtöttük és a kapott folyadékot 3×15 ml sóoldattal (telített nátrium-klorid oldat) és 10 ml etil-acetáttal extraháltuk. A szerves fázist vízmentes Na₂SO₄-on szárítottuk és vakuumbepárlón bepároltuk.

Az optimális reakciókörülmények megtalálása érdekében változtattuk az oldószert, a hőmérsékletet, a reakcióidőt, a hozzáadott bázis mennyiségét és a katalizátor betöltöttséget, amely révén 99-16%-os termékhozamok érhetőek el. Az újrafelhasználhatósági vizsgálat során a szilárd katalizátort a reakció után szűréssel távolítottuk el a reakció elegyből öt azonos, egymást követő körön keresztül. A konverziós és szelektivitási értékeket minden egyes reakció után tömegspektrometriával kapcsolt gázkromatográfiával (GC-MS) és NMR

spektroszkópiával határoztuk meg. A kiterjeszhetőség vizsgálata során különböző elektronküldő és -szívó funkciócsoporthoz rendelhető 2-jódanalin származékokat vizsgáltunk meg az optimalizált reakciókörülményeken.

A 2-fenil-benzimidazol szintézisének optimalizálása során 2 ml DMSO és desztillált víz 1:9 arányú elegyéhez, a megfelelő benzil-amin vagy származékát (0,5 mmol, 1 ekv.) és 2-amino-anilint (0,6 mmol, 1,2 ekv.) adagoltunk egy mágneses keverőrúddal és refluxkondenzátorral felszerelt gömblombikban. A reakcióelegyet 8 órán át 90 °C-on 10 mol% $\text{MnBi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ vagy 110 °C-on 2,5 mol% $\text{CoBi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ jelenlétében kevertettük. A reakció végeztével az elegyet szobahőmérsékletre hűtöttük, a kapott folyadékokat 3x15 ml sóoldattal és 10 ml etil-acetáttal extraháltuk. A szerves fázisokat vízmentes Na_2SO_4 fölött szárítottuk és csökkentett nyomáson töményítettük.

A maximális termékhozam (88-24%, a lehető legenyhébb reakciókörülményeken való) eléréséhez mindkét katalizátor esetében megvizsgáltuk az oldószer, a hőmérséklet, a reakcióidő és a katalizátor betöltöttség hatását. Ezt követően a katalizátorok újrafelhasználhatóságát egy öt körből álló reakciósorozatban vizsgáltuk, amelyben az azonos reakciók között a katalizátorokat kiszűrtük a reakcióelegyekből. A reakció kiterjeszhetőségét mindkét reagens irányában vizsgáltuk, az optimális reakciókörülményeken: benzil-amin származékok és 2-amino-anilin, 2-amino-fenol vagy 2-amino-tiofenol szisztematikus párosításával különböző N-, O- és S-tartalmú heterociklusokat állítottunk elő. A konverzió és a szelektivitás értékeit minden reakció után NMR spektroszkópiával határoztuk meg.

Anilinek oxidatív azo-kapcsolásaihoz a következő reakciókörülményeket találtuk optimálisnak: 0,5 ml anilint (reagens és oldószer egyszerre) és 10 mol%-os fémtartalomnak megfelelő mennyiségű átmenetifém tartalmú bizmutitot egyesítettünk egy mágneses keverőrúddal felszerelt gömblombikban, visszafolyós golyós hűtő alkalmazása mellett. A reakcióelegyet 150 °C-on 72 órán át kevertettük, majd szobahőmérsékletre hűtöttük, és 2x15 ml desztillált vízzel, 1x15 ml sóoldattal és 10 ml etil-acetáttal extraháltuk. A szerves fázist vízmentes Na_2SO_4 -on szárítottuk és csökkentett nyomáson töményítettük.

A legmagasabb azo-hozam eléréséhez különböző oldószeres és oldószermentes körülmények hatását is megvizsgáltunk. A vizsgálat során a megfelelő anilinszármazékot (0,25 mmol, 1,0 ekvivalens) és az átmenetifém tartalmú bizmutit katalizátorként 0,5 ml anilinben egyesítettük. A katalitikus indikátorokat minden reakció után NMR-spektroszkópiával határoztuk meg.

A kinolinszintézis optimális eljárásában 1 ekv. (0,5 mmol) anilint és 2 ml propán-1,3-diolt kevertünk össze egy gömblombikban, amely mágneses keverőrúddal és egy visszafolyós hűtővel volt felszerelve, 10 mol%-os fémtartalomnak megfelelő mennyiségű átmenetifém tartalmú bizmutit jelenlétében. A reakcióelegyet 72 órán át 150 °C-on kevertettük szilikonolaj-fürdőbe merítve. A reakcióidő letelte után az elegyet szobahőmérsékletre hűtöttük és 2x15 ml desztillált vízzel, 1x15 ml sóoldattal és 10 ml etil-acetáttal extraháltuk. Ezután a szerves fázist vízmentes Na_2SO_4 -on szárítottuk és csökkentett nyomáson bepároltuk.

A kinoxalin előállításához a gömblombikot 1 ekv. (0,5 mmol) 2-amino-anilin, 2 ml etilén-glikol és a megfelelő bizmutit katalizátor 10 mol%-os fémtartalomnak megfelelő mennyiségével töltöttük meg, majd a reakcióelegyet 24 órán át mágneses keverővel 110 °C-os olajfürdőn kevertettük. Az extrahált mintákat (2x15 ml desztillált víz + 1x15 ml sóoldat és 10 ml etil-acetát) csökkentett nyomáson töményítettük és NMR spektroszkópiával analizáltuk.

A reakció kiterjeszhetőségét 2-amino-anilin származékokkal vizsgáltuk (0,25 mmol, 1,0 ekv.) az átmenetifém tartalmú bizmutitok jelenlétében 0,5 ml etilén-glikolban. A katalitikus indikátor értékeit minden reakció után NMR-spektroszkópiával határoztuk meg.

A katalitikus indikátorokat gázkromatográfiával (GC-MS) vagy NMR spektroszkópiával az alábbi egyenletek alapján határoztuk meg:

$$(1) \quad C_{\text{kiindulási anyag}} = \frac{n^{(0)}_{\text{kiindulási anyag}}}{n^{(0)}_{\text{kiindulási anyag}} - n^{(t)}_{\text{kiindulási anyag}}} \times 100$$

$$(2) \quad S_{\text{termék}} = \frac{n^{(t)}_{\text{termék}}}{n^{(t)}_{\text{termék}} + n^{(t)}_{\text{melléktermék(ek)}}} \times 100$$

$$(3) \quad Y_{\text{termék}} = S_{\text{termék}} \times C_{\text{termék}}$$

ahol C a kiindulási anyag átalakulása, S és Y a kívánt termékek szelektivitása és hozama, n_0 a reaktánsok kiindulási anyagmennyisége, míg n_t a termékek anyagmennyisége adott időpontban.

3. Új tudományos eredmények

T1. Sikeresen állítottunk elő olyan Sillén-típusú, réteges bizmut-oxid szubkarbonátokat (bizmutitokat), amelyek rétegeközi terét, illetve felületét átmenetifém tartalmú komplex anionokkal vagy nem-sztöchiometrikus oxidokkal módosítottuk.

Kidolgoztunk egy általános módszert bizmutitok átmenetifém ionokkal történő módosítására, amelynek köszönhetően a módosulatok fémsó nitrátok felhasználásával közvetlenül is előállíthatók voltak. A módosított együttes lecsapás során alkalmazott (módosító) fémion anyagi minősége meghatározta a beépülés típusát. Míg a Cu^{2+} ionokkal a bizmutit váz rétegeközi terének módosítása valósult meg, annak azurit-típusú (hidroxi-karbonát) komplexének beépülésével, addig a Mn^{2+} , Co^{2+} és Ni^{2+} sók alkalmazása esetén a bizmut-oxid réteg módosulása következett be. Az átmenetifém tartalmú spécieszek a bizmutitok felületi rétegeibe épültek be nagyobb számban, így eloszlásukat nagyfokú inhomogenitás jellemezte. Ezzel szemben a Cu^{2+} hidroxi-karbonátok komplexek homogén eloszlást mutattak a bizmutit szerkezeten belül. Ebből adódóan ez utóbbi az ún. beyerit ($\text{CaBi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) új szerkezeti analógjának is tekinthető.

T2. Szerkezetvizsgáló- és analitikai módszerek szisztematikus kombinációjával meghatároztuk a módosító fémionok kémiai környezetét, koordinációs viszonyait és oxidációs állapotait. A rendelkezésre álló adatok segítségével minden esetben megadtuk a bizmutitok legvalószínűbb szerkezetét és összetételét.

XRD mérésekkel bizonyítottuk, hogy a kidolgozott szintézismódszer alkalmazásával minden esetben fázisztiszta, Sillén-típusú, réteges szerkezeteket állítottunk elő. Ezeknek az anyagoknak a diffrakciós mintázata alapján kijelenthető volt, hogy a bizmut-oxid szubkarbonát szerkezeti analógjait szintetizáltuk. TEM-EDX mérésekkel bizonyítottuk az átmenetifém ionok beépülését, illetve vizsgáltuk azok megoszlását a mintákban. A fém ionok oxidációs állapotait, illetve a felületi összetételt XPS mérések alapján határoztuk meg. A tömbi fázis átmenetifém ion tartalmát ICP-MS mérésekkel határoztuk meg. A szerkezetépítő szerves komponenseket infravörös- és Raman spektroszkópiás mérésekkel azonosítottuk, a katalizátorjelöltek termikus viselkedését pedig termogravimetriás mérésekkel vizsgáltuk. Bizonyítottuk, hogy a $\text{CuBi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ felületének és tömbi fázisának összetétele megegyezik, míg a Mn, Co- és $\text{NiBi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ esetében az átmenetifém oxidok felületi feldúsulást mutatnak továbbá, hogy ez a felületi dúsulás a mangántartalmú és kobalttartalmú rendszerek esetében határfelületi helyek kialakulásával is együtt jár.

T3. A bizmutit szerkezet Cu^{2+} ionokkal történő módosítása révén olyan hatékony és robusztus heterogén katalizátort hoztunk létre, amely aktív, szelektív és újrafelhasználható módon képes elősegíteni új C-S és C-N kötések kialakulását, mindezt akár koncertikus reakciókban is. Ennek köszönhetően a katalizátor alkalmasnak bizonyult fenotiazinok előállításának promótálására, lehetővé téve egy gyors, koncertikus heterociklizációs reakcióút lejátszódását.

Megállapítottuk, hogy a kétfémes rendszer katalitikus alkalmazása lehetővé teszi, a rendszer kooperatív viselkedésének következményeként, fenotiazin előállítását jelentősen enyhébb reakciókörülmények alkalmazása mellett (ligandummentes reakció, rövidebb reakcióidő, alacsonyabb hőmérséklet, kevesebb hozzáadott bázis) heterogén módon, kvantitatív konverzióval és kiemelkedő szelektivitással. Emellett az optimált reakciókörülmények alkalmazása mellett a katalizátor széleskörű szubsztrát toleranciát és nagyfokú újrafelhasználhatóságot mutatott.

T4. A bizmutit felületének Mn^{2+} és Co^{2+} ionokkal történő módosítása révén olyan robusztus és újrafelhasználható heterogén rendszereket hoztunk létre, amelyek hatékony módon képesek katalizálni benzilaminok és 2-aminoanilin között lejátszódó oxidatív kapcsolásokat, lehetővé téve 2-fenil-benzimidazol és származékainak képződését.

Bizonyítottuk, hogy a bizmutit hordozó és a beépített átmenetifém ionok között fellépő kölcsönhatások olyan kooperatív módon működő aktív katalizátor felületet szolgáltatnak, amelyek a tesztreakcióként használt oxidatív kapcsolat során hatékonyabban katalizálják a terméképződést, mint a katalizátor rendszerek egyes komponensei önmagukban vagy a hordozó felszínén másodlagos kötőerőkkel rögzített átmeneti fénoxidok. A 90% feletti termékhozam eléréséhez nem volt szükség oxidálószer alkalmazására, emellett stabil aktivitást tapasztaltunk a kiterjeszhetőségi és az újrafelhasználhatósági vizsgálatok során mindkét katalizátor esetében.

T5. A bizmutit felületének módosításával létrehozott kétfémes rendszerek ($MnBi_2O_2CO_3$, $CoBi_2O_2CO_3$ és $NiBi_2O_2CO_3$) hatékony, multifunkciós katalizátorként alkalmazhatóak olyan új C–N és C–C kötések képződésével járó, tandem oxidatív kapcsolási reakciókban, amelyekben új heterociklusok kialakítása a cél.

Sikeresen alkalmaztuk a Mn^{2+} , Co^{2+} és Ni^{2+} ionokat tartalmazó bizmutitokat azobenzolt, kinoxalint és kinolint eredményező tandem oxidatív kapcsolási reakciókban, oldószermentes reakciókörülmények között. Mindkét reakcióban a diol egyszerre szolgált reaktánsként és oldószerként is és a reakció sikeres lejátszatásához nem volt szükség a levegő oxigéntartalmán kívül más oxidálószer alkalmazására. Emellett a katalizátorok nagymértékű szelektivitást mutattak a kinolin és kinoxalin termékek irányába. A $CoBi_2O_2CO_3$ esetében sikeresen igazoltuk a kinoxalin szintézis heterogén jellegét és a katalizátor újrafelhasználhatóságát, illetve kontrollkísérletek révén javaslatot tettünk az o-fenilén-diamin és az etilén-glikol $CoBi_2O_2CO_3$ által katalizált oxidatív dehidrogénezési reakció mechanizmusára.

4. Az eredmények gyakorlati hasznosítása/eredménye

Az itt bemutatott eredmények elsősorban alapkutatás jellegűek. Mindazonáltal az átmenetifémmel módosított bizmutitok, függetlenül a módosítás típusától (interkaláció vagy felületmódosítás), számos alkalmazást kínálnak különböző heterociklizációs reakciókban rendkívül aktív és szelektív módon. Feltételezhető, hogy ezek a kompozitok számos olyan ipari folyamatban felhasználhatók, amelyek különböző heterociklusos vegyületek környezetbarát és gazdaságos előállítását célozzák.

5. Közlemények, konferencia megjelenések

5.1. Az értekezés témaköréhez kapcsolódó, referált folyóiratban megjelent közlemények

[1] **Kocsis, M.**; Ötvös, S. B.; Samu, G. F.; Fogarassy, Z.; Pécz, B.; Kukovecz, Ákos; Kónya, Z.; Sipos, P.; Pálinkó, I.; Varga, G.:

Copper-Loaded Layered Bismuth Subcarbonate - Efficient Multifunctional Heterogeneous Catalyst for Concerted C-S/C-N Heterocyclization, *ACS Applied Materials and Interfaces*, **13**, 42650-42661 (2021).

Hatástényező: 10,383

Független hivatkozás: 2

[2] **Kocsis, M.**; Szabados, M., Ötvös, S. B.; Samu, G. F.; Fogarassy, Z.; Pécz, B.; Kukovecz, Ákos; Kónya, Z.; Sipos, P.; Pálinkó, I.; Varga, G.:

Selective production of imines and benzimidazoles by cooperative bismuth(III)/transition metal ion catalysis, *Journal of Catalysis*, **414**, 163-178 (2022)

Hatástényező: 7,251

Független hivatkozás: 1

[3] **Kocsis, M.**; Baán, K.; Ötvös, S.B.; Kukovecz, Á.; Kónya, Z.; Sipos, P.; Pálinkó, I.; Varga, G.:

Sustainable synthesis of azobenzenes, quinolines and quinoxalines via oxidative dehydrogenative couplings catalysed by reusable transition metal oxide–Bi(III) cooperative catalysts, *Catalysis Science and Technology*, (2023)

Hatástényező: 5,140₂₀₂₂

Független hivatkozás: —

5.2. Az értekezés témaköréhez nem kapcsolódó, referált folyóiratban megjelent közlemények

[1] Ötvös, S. B.; Mészáros, R.; Varga, G.; **Kocsis, M.**; Kónya, Z.; Kukovecz, Á.; Pusztai, P.; Sipos, P.; Pálinkó, I.; Fülöp, F.:

A Mineralogically-Inspired Silver-Bismuth Hybrid Material: An Efficient Heterogeneous Catalyst for the Direct Synthesis of Nitriles from Terminal Alkynes. *Green Chem.* **20**, 1007–1019 (2018).

Hatástényező: 9,405

Független hivatkozás: 9

[2] Varga, G.; **Kocsis, M.**; Kukovecz, Á.; Kónya, Z.; Djerdj, I.; Sipos, P.; Pálinkó, I.:
Cu^IBiOI Is an Efficient Novel Catalyst in Ullmann-Type C-N Couplings with Wide Scope—A Rare Non-Photocatalytic Application. *Mol. Catal.* **493**, 111072 (2020).

Hatástényező: 5,062

Független hivatkozás: 3

[3] Mészáros, R.; Ötvös, S. B.; Varga, G.; Böszörményi, É.; **Kocsis, M.**; Karádi, K.; Kónya, Z.; Kukovecz, Á.; Pálinkó, I.; Fülöp, F.:

A Mineralogically-Inspired Silver–Bismuth Hybrid Material: Structure, Stability and Application for Catalytic Benzyl Alcohol Dehydrogenations under Continuous Flow Conditions. *Mol. Catal.* **498**. (2020).

Hatástényező: 5,062

Független hivatkozás: —

5.3. Az értekezés témaköréhez nem kapcsolódó, konferenciakiadványban megjelent teljes közlemények

[1] Timár Z., **Kocsis M.**, Varga G., Sipos P., Pálinkó, I.:

Intercalation of CaAl-layered double hydroxide with benzoate or acetate ion *Modern Trends in Coordination, Bioinorganic, and Applied Inorganic Chemistry*, XXVI. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry, ISBN: 978-80-89597- 65-9, Smolenice, Szlovákia, 2017, 131–137.

közlemények folyóiratban

a dolgozathoz kapcsolódóan:	3	összesen:	7
-----------------------------	---	-----------	---

halmozott hatástényező:

a dolgozathoz kapcsolódóan:	22,774	összesen:	42,303
-----------------------------	--------	-----------	--------

független hivatkozások

a dolgozathoz kapcsolódóan:	3	összesen:	15
-----------------------------	---	-----------	----